



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Elektrocheminės technologijos naudojimas žaliojo amoniako gamybai**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Simonas Vaitkevičius**

Projekto autorius

**prof. dr. Eugenijus Valatka**

Vadovas

---

**Kaunas, 2023**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Elektrocheminės technologijos naudojimas žaliojo amoniako gamybai**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Simonas Vaitkevičius**

Projekto autorius

**prof. dr. Eugenijus Valatka**

Vadovas

**lekt. dr. Ieva Barauskienė**

Konsultantė

**doc. dr. Egidijus Griškoniš**

Recenzentas

---

**Kaunas, 2023**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Simonas Vaitkevičius

## **Elektrocheminės technologijos naudojimas žaliojo amoniako gamybai**

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 baigiamojo 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.

Simonas Vaitkevičius

*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. Ingrida Ancutienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-11, 2023-05-15

2023 m. balandžio mėn. 4 d.

### Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Elektrocheminės technologijos naudojimas žaliojo amoniako gamybai

Darbo tikslas ir uždaviniai Darbo tikslas – išnagrinėti literatūros duomenis apie elektrocheminių technologijų taikymą žaliojo amoniako gamybai ir ištirti AISI markės nerūdijančio plieno elektrocheminį aktyvumą nitrato jonų redukcijoje vandeniniuose tirpaluose. Darbo tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

1. išnagrinėti elektrocheminių metodų taikymo žaliajam amoniakui gaminti pasiekimus, naudojamus elektrokatalizatorius, elektrolizerius ir pasiektus proceso efektyvumus;
2. ištirti įvairių AISI markės plieno bandinių elektrokatalizinį aktyvumą nitrato jonų redukcijos reakcijoje, įvertinti vykstančių procesų mechanizmą ir nustatyti plieno korozijos greitį;
3. pateikti žaliojo amoniako technologinę schemą ir įvertinti pagrindinius parametrus.

Reikalavimai ir sąlygos Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2023 m. kovo 17 d. potvarkiu Nr. V25-02-4 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas / Vadovė

prof. dr. Eugenijus Valatka

2023 02 01

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Simonas Vaitkevičius  
(studento vardas, pavardė)

2023 02 01  
(parašas, data)

Vaitkevičius, Simonas. Elektrocheminės technologijos naudojimas žaliojo amoniako gamyba. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Eugenijus Valatka; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: žaliasis amoniakas, elektrochemija, nitrato redukcija.

Kaunas, 2023. 62p.

### **Santrauka**

Pastaruoju metu vis daugiau dėmesio skiriama šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekio mažinimui ir mažiau taršių amoniako gamybos būdų paieškoms. Elektrocheminė amoniako sintezė yra pagrindinis būdas konkuruoti su taršia amoniako gamyba naudojant gamtines dujas ar anglis. Šiame baigiamajame magistro projekte apžvelgiami žaliojo amoniako sintezės pagrindai, naudojamos elektrocheminės technologijos. Palyginami tyrimuose naudojami katalizatoriai bei jais pasiekti efektyvumai.

Atlikti nerūdijančių AISI markės plienų elektrocheminiai tyrimai redukuojant nitrato jonus vandeniniame tirpale. Elektrokatalizinio aktyvumo nustatymas parodė, kad AISI 304 plienas nitrato redukcijos reakcijose yra aktyvesnis nei kiti giminingi plienai. Jų aktyvumas išsidėsto tokia seka jų AISI 304 > AISI 302 > AISI 321 > AISI 316. Taip pat AISI 304 plienas pasižymėjo didesniu atsparumu korozijai, išmatuotas šio plieno korozijos greitis yra lygus 0,14 μm per metus.

Pateikiama elektrocheminės amoniako sintezės naudojant azotą ir vandenį technologinė schema. Įvertintas aprašomos technologijos konkurencingumas įprastiniam Haber-Bosch gamybos procesui. Elektrocheminė sintezė tampa ekonomiškai naudinga tik ženkliai išaugus dujų kainai, kai gamtinių dujų kaina viršija 0,25 €/kWh ribą, o elektros kaina žemesnė nei 0,2 €/kWh.

Vaitkevičius, Simonas. The Use of Electrochemical technology for the Production of Green Ammonia. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr. Eugenijus Valatka; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: green ammonia, electrochemistry, nitrate reduction.

Kaunas, 2023. 62.

### **Summary**

Recently, more and more attention has been paid to the reduction of greenhouse gas emissions and the search for less polluting production methods for ammonia. Electrochemical synthesis of ammonia is the main way to compete with polluting ammonia production using natural gas or coal. This master's final project reviews the basics of green ammonia synthesis using electrochemical technologies. The catalysts used in the research and the efficiencies achieved by them are compared.

Electrochemical tests of AISI-brand stainless steels were carried out by reducing nitrate ions in an aqueous solution. The determination of electrocatalytic activity showed that AISI 304 steel is more active in nitrate reduction reactions than other related steels. Their activity is arranged in the following order: AISI 304 > AISI 302 > AISI 321 > AISI 316. Also, AISI 304 steel showed higher corrosion resistance; the measured corrosion rate of this steel is equal to 0.14 m per year.

The technological scheme of the electrochemical synthesis of ammonia using nitrogen and water is presented. The competitiveness of the described technology is compared to conventional Haber-Bosch production process. Electrochemical synthesis becomes economically attractive only if gas price significantly increases – when the price of natural gas exceeds 0.25 €/kWh and the price of electricity is below 0.2 €/kWh.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas</b> .....	<b>8</b>
<b>Paveikslų sąrašas</b> .....	<b>9</b>
<b>Santrumpų ir terminų sąrašas</b> .....	<b>10</b>
<b>Įvadas</b> .....	<b>11</b>
<b>1. Literatūros apžvalga</b> .....	<b>13</b>
1.1. Amoniakas – alternatyva vandeniliui .....	13
1.2. Amoniakos gamybos būdai .....	13
1.2.1. Haber-Bosch gamyba .....	13
1.2.2. Elektrocheminė sintezė.....	14
1.2.3. Termocheminė sintezė.....	22
1.2.4. Biologinė sintezė .....	23
1.2.5. Gamybos technologijų palyginimas .....	23
1.3. Ekonominis vertinimas.....	24
1.4. Amoniakos panaudojimas .....	26
1.5. Kompiuterinių skaičiavimų bei dirbtinio intelekto panaudojimas .....	27
1.6. Žaliojo amoniako projektai.....	28
<b>2. Tiriamoji dalis</b> .....	<b>30</b>
2.1. Medžiagos ir metodai .....	30
2.1.1. Naudotos medžiagos.....	30
2.1.2. Tyrimo metodai.....	31
2.1.3. Elektrocheminiai matavimai .....	31
2.1.4. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė .....	32
2.1.5. Skenuojanti elektroninė mikroskopija.....	32
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	32
2.2.1. AISI markės plienų elektrocheminė elgsena $\text{KNO}_3$ tirpale.....	32
2.2.2. AISI markės plienų elektrocheminė elgsena $\text{KNO}_3$ bei $\text{K}_2\text{SO}_4$ tirpale .....	41
2.2.3. AISI 304 struktūros nustatymas.....	47
<b>3. Inžinerinė dalis</b> .....	<b>49</b>
3.1. Technologinės prielaidos žaliojo amoniako gamybai .....	49
3.2. Ekonominis įvertinimas.....	51
<b>4. Darbuotojų sauga ir sveikata</b> .....	<b>53</b>
4.1. Amoniakos keliami pavojai.....	53
4.2. Apsaugos ir prevencinės priemonės.....	53
4.3. Bandymuose naudotos pavojingos cheminės medžiagos .....	54
<b>Išvados</b> .....	<b>56</b>
<b>Literatūros sąrašas</b> .....	<b>57</b>

## Lentelių sąrašas

<b>1 lentelė.</b> Elektrocheminės azoto redukcijos katalizatorių aktyvumas .....	20
<b>2 lentelė.</b> Amoniaką gamybos technologijų palyginimas.....	23
<b>3 lentelė.</b> AISI plienų elementinė sudėtis .....	30
<b>4 lentelė.</b> Tafel grafiko konstantos b vertės .....	41
<b>5 lentelė.</b> Bandymo metu išmatuotos nitrito bei amonio koncentracijos.....	46
<b>6 lentelė.</b> AISI plienų korozijos 0,1 mol/l KNO <sub>3</sub> + 0,1 mol/l K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolite parametrai .....	47
<b>7 lentelė.</b> Amoniaką klasifikavimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) .....	53
<b>8 lentelė.</b> Bandymuose naudotos pavojingos medžiagos ir jų saugos duomenys .....	54



## Paveikslų sąrašas

<b>1 pav.</b> Šiltnamio dujų emisijos pagal sektorių 1990-2019 m.....	11
<b>2 pav.</b> 2020 metais pagaminto amoniako kiekis mln.t .....	12
<b>3 pav.</b> Pirmosios žematemperatūrės elektrocheminės amoniako sintezės schema .....	15
<b>4 pav.</b> Vidutinių temperatūrų elektrocheminės amoniako sintezės schema .....	16
<b>5 pav.</b> Aukštatemperatūrės amoniako sintezės schema .....	18
<b>6 pav.</b> Azoto redukcijos mechanizmai.....	19
<b>7 Pav.</b> Elektrocheminės sintezės katalizatorių našumai ir efektyvumai.....	21
<b>8 pav.</b> Nitrato redukcijos mechanizmų schema.....	22
<b>9 pav.</b> Amoniako bei vandenilio transportavimo išlaidos naudojant skirtingą transportą.....	25
<b>10 pav.</b> Įvairių elektrocheminės amoniako gamybos procesų energijos sąnaudos .....	25
<b>11 pav.</b> Įvairių kuro rūšių tūriniai bei masės energijos tankiai .....	26
<b>12 pav.</b> Elektrocheminių tyrimų aparatūra .....	31
<b>13 pav.</b> Katodinės tiesinio skleidimo voltamperometrijos kreivės .....	33
<b>14 pav.</b> AISI markės nerūdijančių plienų katodinės chronoamperometrinės kreivės .....	35
<b>15 pav.</b> Tafel lygties priklausomybės.....	36
<b>16 pav.</b> Katodinės chronopotenciometrinės kreivės.....	37
<b>17 pav.</b> Anodinės tiesinio skleidimo voltamperometrijos kreivės .....	38
<b>18 pav.</b> AISI markės nerūdijančių plienų anodinės chronoamperometrinės kreivės .....	39
<b>19 pav.</b> Anodinės srities Tafel lygties priklausomybės .....	40
<b>20 pav.</b> Anodinės chronopotenciometrinės kreivės.....	41
<b>21 pav.</b> Katodinės tiesinio skleidimo voltamperometrijos grafikai.....	42
<b>22 pav.</b> Srovės tankio priklausomybė nuo potencialo skleidimo greičio grafinė priklausomybė....	43
<b>23 pav.</b> Katodinės tiesinio skleidimo voltamperometrijos kreivės .....	44
<b>24 pav.</b> Srovės tankio priklausomybės nuo $KNO_3$ koncentracijos grafikai.....	44
<b>25 pav.</b> Katodinės chronoamperometrinės kreivės.....	45
<b>26 pav.</b> Tafel ekstrapoliacijos analizės grafikai .....	46
<b>27 pav.</b> AISI 304 plieno rentgenograma.....	47
<b>28 pav.</b> AISI 304 plieno skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotrauka.....	48
<b>29 pav.</b> Principinė tiesioginės amoniako sintezės schema.....	49
<b>30 pav.</b> Principinė tiesioginės amoniako sintezės elektrolizerio schema .....	51
<b>31 pav.</b> Amoniako sintezės energijos kaštų priklausomybė nuo elektros bei gamtinių dujų kainos	52
<b>32 pav.</b> Amoniako saugos ženklai.....	53

## Santrumpų ir terminų sąrašas

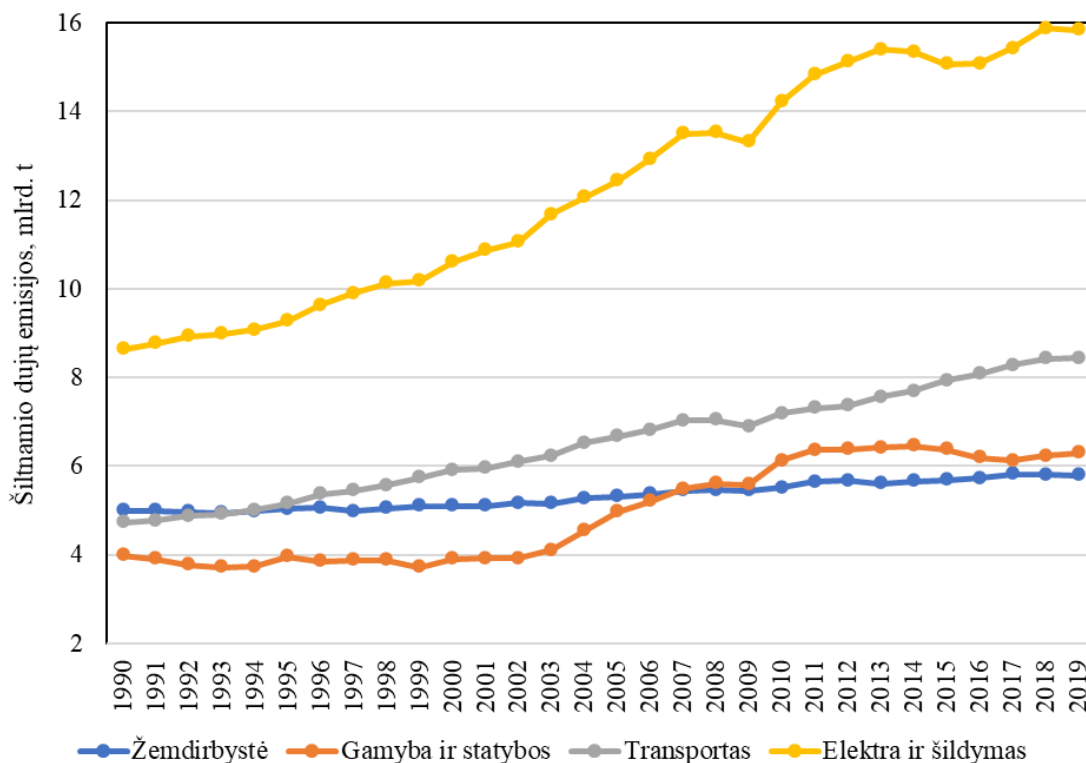
### Santrumpos:

ATP – (adenosine triphosphate) adenzin-5'-trifosfatas;

DFT – (Density functional theory) tankio funkcinė teorija;

## Įvadas

Globalinio atšilimo padariniai yra akivaizdūs, nuolatos didėja jų keliamas pavojus. Didelę reikšmę tam turi dideli į atmosferą išmetamo CO<sub>2</sub> kiekiai. Bandoma sulėtinti ir sustabdyti globalinio atšilimo progresavimą, todėl iki 2050 m. Europoje siekiama neutralizuoti anglies dioksido poveikį aplinkai, tai yra sumažinti jo emisijas iki tokių, kad sugeriamas CO<sub>2</sub> kiekis būtų didesnis už išskiriamą. Srityse kur CO<sub>2</sub> emisijų išvengti negalima, siekiama jas sumažinti kiek įmanoma [1, 2]. Šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijų kaita pateikiama 1 paveiksle. Beveik ketvirtadalis anglies dioksido emisijų išskiriama transporto sektoriuje. Siekiant sumažinti emisijas stengiamasi naudoti vis daugiau elektra bei švaresniu kuru varomų transporto priemonių. Elektros energija varomos transporto priemonės sparčiai populiarėja, tačiau susiduriama su infrastruktūros ir ekonominiais iššūkiais [1, 3].



1 pav. Šiltnamio dujų emisijos pagal sektorių 1990-2019 m. [3]

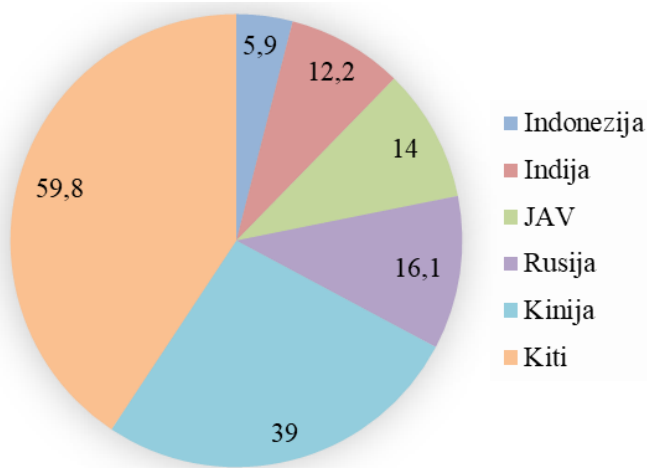
Atsinaujinantys energijos šaltiniai dar negali užtikrinti nuolatos didėjančių žmonijos energijos poreikių, jų pritaikymą riboja nepastovus ir nuo aplinkos sąlygų priklausomas darbas. Elektros energijos kaupimas cheminių junginių pavidalu leistų subalansuoti gaunamos ir panaudojamos elektros energijos srautus, užtikrinti pastovų atsinaujinančios energijos tiekimą. Esant mažam suvartojimui elektra naudojama cheminių junginių sintezei, o esant dideliame suvartojimui, šie junginiai panaudojami elektros energijai generuoti [1]. Sparčiai augant atsinaujinančios elektros generavimui susidarė puikios sąlygos žaliojo vandenilio bei amoniako gamybai. Manoma, kad amoniakas turės svarbų vaidmenį mažinant anglies dioksido emisijas bei užtikrinant tolygesnį energijos prieinamumą, ypač besivystančiose šalyse. Per daugiau nei 100 pramoninės sintezės metų nustatytos ir pritaikytos saugios jo gamybos, transportavimo ir saugojimo sąlygos [4].

Šiuo metu amoniakui gaminti sunaudojama apie 1 % visos pasaulio energijos. Tonai amoniako pagaminti išskiriamas perpus didesnis CO<sub>2</sub> kiekis, gamybos metu susidaro 1,6 % bendro žmogaus išskiriamo anglies dioksido. Labai svarbi efektyvesnių ir švaresnių NH<sub>3</sub> gamybos būdų paieška [4]. Tuo tikslu tiriami alternatyvūs gamybos būdai, kuriems gali būti panaudota atsinaujinančių išteklių

energija. Didelę reikšmę turi elektrokatalitinės azoto redukcijos į amoniaką reakcijos, tačiau jas riboja reakcijų kinetika bei vykstantys šalutiniai procesai. Šių neigiamų aspektų galima išvengti naudojant katalizatorius, daug dėmesio skiriama ieškant amoniakui selektyvių ir aktyvių katalizatorių [5].

2020 m. pasaulyje buvo pagaminti 147 mln. tonų amoniako, o gamybos apimtys viršijo 200 mln. tonų. Pagal pagaminamą kiekį tai yra antras cheminis junginys po sieros rūgšties. Dideles  $\text{NH}_3$  gamybos apimtys lemia šio junginio panaudojimas trąšų gamyboje, ten panaudojami maždaug  $\frac{3}{4}$  amoniako. Likusi dalis naudojama valymo priemonių, vaistų, sprogmenų gamyboje bei kaip šaldymo agentas. Manoma, kad iki 2050 m. amoniako gamybos apimtys sieks 1,2 milijardus tonų. Tai lems didesnis trąšų sunaudojimas augančios populiacijos mitybiniais poreikiais patenkinti bei platus amoniako panaudojimas energijos kaupimui ir transportavimui – tai yra transporto, energetikos bei žemės ūkio sektoriuose [6, 7, 8].

2 paveiksle pateikiamas amoniako produkcijos kiekis 2020 m pasaulyje. Kinija yra didžiausia amoniako gamintoja, joje pagaminama daugiau nei ketvirtadalis bendros  $\text{NH}_3$  produkcijos. Kinijoje amoniakas gaminamas naudojant itin taršias anglies dujinimo technologijas. Rusija, JAV ir Indija pagamina panašų kiekį amoniako, jų bendra produkcija nežymiai lenkia Kinijos pagaminamą kiekį. Indonezija pagamina beveik 6 mln. tonų amoniako, tai yra dvigubai daugiau nei didžiųjų Europos valstybių. Palyginimui Lietuvoje 2020 m. buvo pagaminta 1 mln. t amoniako [2, 7, 9]. Nauji amoniako gamybos būdai leistų jo sintezę atlikti nedidelių apimčių gamyklose, kurios užtikrintų vietinius amoniako poreikius ir taip leistų išvengti su transportavimu susijusių kaštų bei emisijų [4].



2 pav. 2020 metais pagaminto amoniako kiekis mln.t [7]

**Darbo tikslas** – išnagrinėti literatūros duomenis apie elektrocheminių technologijų taikymą žaliojo amoniako gamybai ir ištirti AISI markės nerūdijančio plieno elektrocheminį aktyvumą nitrato jonų redukcijoje vandeniniuose tirpaluose.

#### **Darbo uždaviniai:**

1. išnagrinėti elektrocheminių metodų taikymo žaliajam amoniakui gaminti pasiekimus, naudojamus elektrokatalizatorius, elektrolizerius ir pasiektus proceso efektyvumus;
2. ištirti įvairių AISI markės plieno bandinių elektrokatalizinį aktyvumą nitrato jonų redukcijos reakcijoje, įvertinti vykstančių procesų mechanizmą ir nustatyti plieno korozijos greitį;
3. pateikti žaliojo amoniako technologinę schemą ir apskaičiuoti pagrindinius technoekonominius parametrus.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Amoniakas – alternatyva vandeniliui

Šiuo metu didžiausią reikšmę kaip alternatyvus kuras turi vandenilis, tačiau jis pasižymi mažu tūriniu energijos tankiu – 2,4 kW/l, tuo tarpu benzino – 9kW/l. Vandenilis skystėja -252 °C temperatūroje, o tai reikalauja brangios įrangos ir didelių energijos sąnaudų. Tokio kuro transportavimas bei saugojimas nėra praktiškas. Siekiant išvengti šių nepageidaujamų efektų tiriamos alternatyvos vandenilio saugojimui kitų junginių pavidalu [1, 10].

Amoniakas gali būti panaudotas kaip netiesioginis vandenilio šaltinis, nes pasižymi dideliu vandenilio tankiu – 121 kg/m<sup>3</sup>, tuo tarpu suslėgtas vandenilis – 42,2kg/m<sup>3</sup>, o suskystintas – 70,8 kg/m<sup>3</sup>. Jo virimo temperatūra yra gerokai aukštesnė -33,5 °C nei vandenilio -252 °C, todėl yra lengviau suskystinamas, patiriamas mažesnis nugaravimo efektas. Dėl nugaravimo per dieną patiriami 2-3 % H<sub>2</sub> nuostoliai. Amoniakas gali būti suskystinamas ir suslegiant jį iki 10 bar slėgio. Amoniaکو tinkamumą lemia ir universalus jo panaudojimas – jis tinkamas naudoti kuro elementuose bei vidaus degimo varikliuose. Pastarajam būdui nėra būtini žymūs dabartinių variklių patobulinimai, be to, degimo metu nesusidaro anglies oksidai. Amoniaکو energijos tankis yra apie 3,5 kW/l [6, 10].

Amoniakas pagal gamybos technologijų keliamą taršą skirstomas į rudąjį, mėlynąjį bei žaliąjį. Rudasis amoniakas gaminamas naudojant iškastinį kurą, mėlynojo gamyba nesiskiria nuo rudojo, tačiau naudojamos anglies dioksido saugyklos, žalasis – gaminamas naudojant atsinaujinančius energijos šaltinius [8].

### 1.2. Amoniaکو gamybos būdai

Didžioji dalis NH<sub>3</sub> pagaminama energijai imliu Haber-Bosch metodu. Norint NH<sub>3</sub> naudoti kaip švarų ir ekologišką energijos ar vandenilio šaltinį būtini ekologiškesni amoniako gamybos būdai, todėl tiriami termocheminis, elektrocheminis, biologinis ir kiti gamybos būdai.

#### 1.2.1. Haber-Bosch gamyba

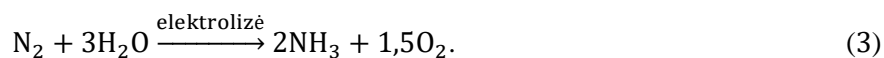
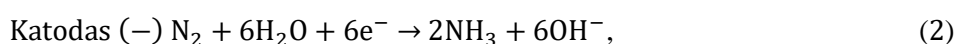
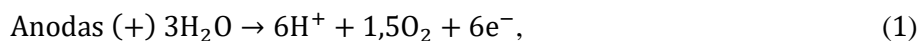
Haber-Bosch metodu pasaulyje pagaminama 96 % NH<sub>3</sub>. Didžioji dalis – 70 % vandenilio reikalingo Haber-Bosch procesui gaminama gamtinių dujų reformingo vandens garais būdu, likusi dalis atliekant anglies dūjinimą. Pastarasis būdas pasižymi iki dviejų kartų didesnėmis emisijomis. Reformingo reakcija vyksta 400-450 °C ir 15-25 MPa slėgyje naudojant geležies katalizatorius. Haber-Bosch proceso efektyvumas naudojant gamtines dujas siekia apie 65 %. Naujesni rutenio katalizatoriai leidžia sintezės procesą atlikti 300-400 °C temperatūroje ir esant mažesniai ar net atmosferiniam slėgiui. Tokiomis sąlygomis pasiekiamas gerokai didesnis konversijos laipsnis, tačiau esant mažam slėgiui sunku sukondensuoti ir iš reakcijos srauto pašalinti NH<sub>3</sub>. Rutenio katalizatoriai panaudojami mažesniai nei 5 % pagaminamo NH<sub>3</sub> kiekiui. Jie dažniausiai naudojami papildomoje stadijoje po įprastinės reakcijos ant geležies katalizatoriaus [2, 8, 10].

Haber-Bosch gamybos emisijas sumažinti galima naudojant biomasės reformingą. Didžiausią reikšmę šio proceso švarinimui turi elektrolizės būdu gauto vandenilio panaudojimas. Tokį H<sub>2</sub> tiekiant į Haber-Bosch procesą CO<sub>2</sub> emisijas galima sumažinti beveik 4 kartus – nuo 1,5 t/t NH<sub>3</sub> iki 0,38 t/t NH<sub>3</sub>. Be to elektrolizės metu gaunamas pakankamai grynas vandenilis, kuris turi gerokai mažiau priemaišų bei katalizatoriaus nuodų, todėl nereikalauja sudėtingos valymo įrangos. Manoma, kad

elektrolizės būdu gauto vandenilio panaudojimas Haber-Bosch procese, gali padidinti sintezės efektyvumą iki 50 % [1, 11].

### 1.2.2. Elektrocheminė sintezė

Elektrocheminė amoniako sintezė leidžia procesą vykdyti švelnesnėmis sąlygomis, t. y. mažesniame slėgyje bei temperatūroje. Reakcijoje kaip reagentai naudojami laisvai prieinamos medžiagos oras ir vanduo. Didesniam našumui pasiekti azotas yra išskiriamas iš oro. Vietoj vandens ar jo garų gali būti naudojami ir kiti vandenilio šaltiniai: metanas, vandenilis. Elektrocheminė azoto redukcija vyksta elektrodo-elektrolito sąveikos paviršiuje pagal reakcijos lygtis [11]:



Nustatyta, kad azoto redukcijos reakcijos lygtis yra nulinio laipsnio elektronų ir protonų atžvilgiu, o vandenilio susidarymo – pirmo laipsnio. Mažinant protonų kiekį sistemoje lėtėja H<sub>2</sub> susidarymas, tačiau pasiekus tam tikrą ribą mažas protonų kiekis pradeda riboti ir azoto redukciją. Todėl siekiant sumažinti vykstantį vandenilio susidarymą galima naudoti elektrolitus, kurie pasižymi mažesnėmis protonų donorinėmis savybėmis, priedus, kurie palengvina N-H ryšio susidarymą, optimizuoti pH bei reakcijos potencialą.

Vienos kameros elektrocheminėje celėje elektrodai yra viename elektrolite, tokioje celėje reikalingi mažesni viršįtampiai. Kiek sudėtingesnė dviejų kamerų celė, jos kameras skiria jonams laidus ar porėta membrana. Tokio tipo celėje galima naudoti skirtingus tirpalus, atskiriamos elektrocheminio proceso metu susidarę produktai, todėl galima išvengti jų sąveikos [11].

Elektrokatalitinė sintezė pagal temperatūrą skirstoma į 3 grupes [5]:

- žemų temperatūrų (<100 °C);
- vidutinių temperatūrų (100-500 °C);
- aukštų temperatūrų (500-800 °C).

Naudojamas katalizatorius priklauso nuo reakcijos sąlygų, daugiausiai nuo temperatūros. Žemoje temperatūroje reakcijos greitį riboja kinetika, aukštoje amoniako skilimo reakcijos suaktyvėjimas. Aukštesnėje temperatūroje reakcijai reikalingi žemesni potencialai. Reakcijos greitis ir efektyvumas priklauso ir nuo pH, elektrolito bei katalizatoriaus [11, 12].

Manoma, kad elektrocheminė amoniako sintezė galėtų pasižymėti maždaug 20 % mažesnėmis energijos sąnaudomis nei Haber-Bosch procesas. Pagrindinės tokios sintezės problemos – maža srovinė išeiga ir našumas. Išeigą mažina vykstanti šalutinė vandenilio išsiskyrimo reakcija. Mažą našumą lemia lėta reakcijų kinetika, jį padidinti galima efektyvumo sąskaita – didinant viršįtampį. Elektrocheminės amoniako sintezės greitis svyruoja 10<sup>-8</sup>-10<sup>-14</sup> mol/(s·cm<sup>2</sup>) ribose [10, 13, 14].

### Žematemperatūrinė amoniako sintezė

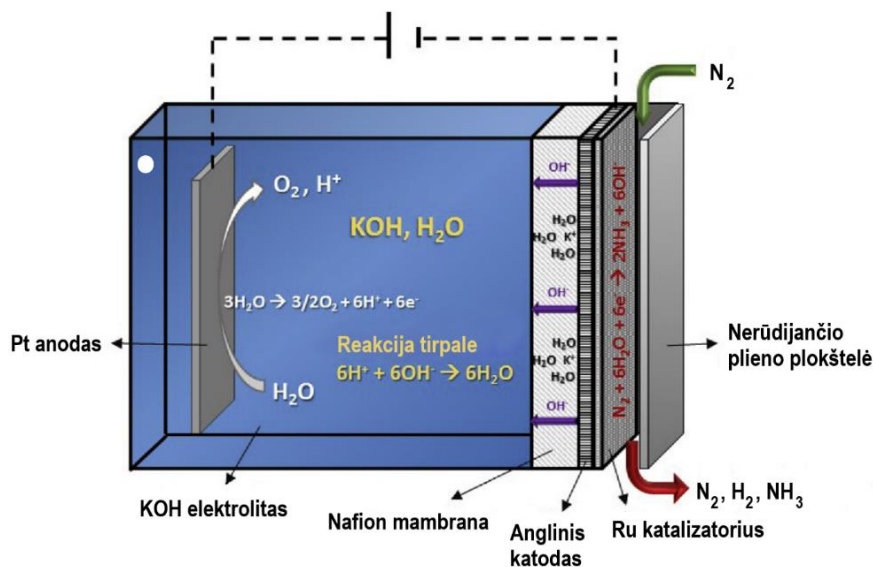
Didžioji dalis amoniako sintezės tyrimų atliekami esant kambario ar artimai temperatūrai ir atmosferiniam slėgiui. Žemoje temperatūroje NH<sub>3</sub> sintezė dažniausiai atliekama vandeniniuose tirpaluose, kurie atlieka tirpiklio bei H<sub>2</sub> šaltinio funkcijas.

Azoto tirpumas vandeniniuose tirpaluose yra labai ribotas, tai lemia aktyvesnį vandenilio išskyrimą, mažą masės pernašos greitį tarp tirpalo ir elektrodo. Šių neigiamų efektų galima išvengti reakciją vykdant trijų fazių sąlyčio paviršiuje, kur sąveikauja dujinis azoto srautas, elektrodas ir elektrolitas. Sulėtinti vandenilio susidarymą galima ir naudojant hidrofobines struktūras su didele azoto sorbcine geba [15].

Kaip elektrolitai taip pat gali būti naudojami organiniai tirpalai ar joniniai skysčiai. Naudojant nevandeninius tirpalus sumažinamas vandenilio išsiskyrimas, padidėja azoto tirpumas, todėl galima pasiekti gerokai didesnę našumą. Visgi daugiausiai dėmesio skiriama vandeniniams tirpalams dėl plataus prieinamumo, mažesnės taršos ir panaudojimo vandeniliui gauti [6, 10, 14].

Elektrodai dažniausiai atskiriami protonams laidžiomis polimerinėmis membranomis (angl. PEM – proton exchange membrane). Populiariausios yra Nafion ir SPSF (sulfoninto polisulfono) membranos. Jos padidina gamybos našumą, nes padeda išvengti produkto oksidacijos [6, 10]. SPSF yra chemiškai stabilios, tačiau ganėtinai brangios. Nafion membranos yra populiareesnės, plačiai naudojamos NaCl elektrolizei, kuro elementuose. Šių membranų naudojimą stabdo jų irimas reaguojant su amoniaku [16]. Elektrocheminei azoto redukcijai dėl proceso panašumų galima pritaikyti vandens elektrolizerių ir membraninių kuro elementų technologijas [5, 11].

Pirmoji žematemperatūre amoniako sintezė atlikta 2000 m. Naudota Nafion membrana, KOH elektrolito tirpalas. Anodas pagamintas iš Pt, katodas anglinis, su nusodintu Ru katalizatoriumi, ant kurio tiekiamas azotas. Didžiausias našumas pasiektas esant 1,02 V ir siekia  $1,3 \mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ , o srovinė išeiga 0,92%, kai įtampa 0,96 V. Šios sintezės elektrocheminės celės schema pateikta 3 paveiksle [5, 11].



3 pav. Pirmosios žematemperatūres elektrocheminės amoniako sintezės schema [11]

Naudojant aprotoninį tirpiklį ir Ag-Au katalizatorių buvo pasiekta 18 % išeiga [5]. Itin didelis, net 60 % efektyvumas pasiektas naudojant joninius skysčius, kuriuose gerai tirpsta  $\text{N}_2$  bei nerūdijančio plieno karkasą padengtą nanostruktūriniu geležies katalizatoriumi [15]. Kiek mažesniu efektyvumu pasižymi sidabro nanolakštai, kuriuos naudojant buvo pasiekta 4,8 % srovinė išeiga [5]. Itin geru rezultatu pasižymi vienatomėmis Ru dalelėmis padengtas anglies katalizatorius su azoto priemaišomis. Toks katalizatorius leidžia pasiekti 30,84 % išeiga, o našumas siekė  $120,9 \mu\text{g}/\text{mg}_{\text{kat}}\cdot\text{h}$

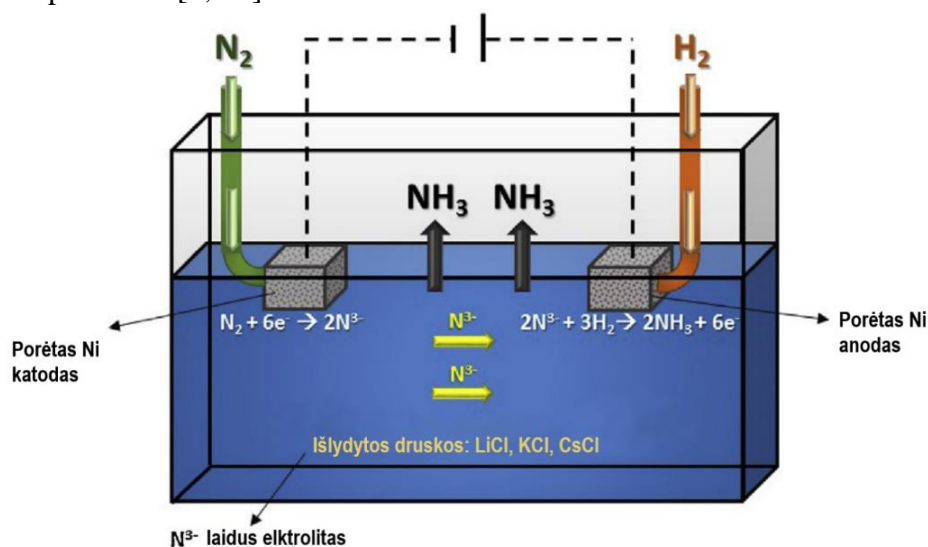
[17]. Geri rezultatai gauti ir ant azotu praturtintos anglies atomų karkaso nusodinus Fe bei Co nanodaleles. Pasiiekta atitinkamai 18,6 % ir 20 % srovinė išėiga [5]. Bi nanodalelės taip pat pasižymi puikiomis katalizinėmis savybėmis, pasiekė itin aukštą 66 % efektyvumą ir 200 mmol/g·h (0,052 mmol/cm<sup>2</sup>·h) našumą [14].

### Vidutinių temperatūrų amoniako sintezė

Žemose temperatūrose stiprus trigubas ryšis lemia sunkią azoto atomų aktyvaciją. Siekiant pagerinti reakcijų kinetiką ir masės mainų procesus tiriamos galimybės amoniako sintezei 100-500 °C. Tokiose temperatūrose susiduriama su kitais nepageidaujamais efektais – reakcijos pusiausvyra, kuri lemia amoniako skilimą į pradinius reagentus. Tai kartu su papildomomis energijos sąnaudomis temperatūros palaikymui lemia mažesnę šio sintezės būdo populiarumą [5].

Vidutinėse temperatūrose kaip elektrolitai naudojami išlydytos chloridų druskos, hidroksidai, kietos rūgštys bei kompozitiniai elektrolitai. Pastaruosius sudaro kietos fazės oksidas ir lengvai lydi druska, kuri didina jonų laidumą ir mažina darbinę temperatūrą. Gryni šarminių metalų oksidai lydosi aukštesnėje nei 300 °C temperatūroje, tačiau jų mišinius galima išlydyti žemesnėje nei 200 °C temperatūroje, todėl yra tinkami vidutinių temperatūrų azoto redukcijai. Šiuo būdu pasiekiamas efektyvumas dažniausiai viršija 30 %, o našumas siekia 10<sup>-8</sup>-10<sup>-11</sup> mol/(s·cm<sup>2</sup>). Vidutinių temperatūrų metodas susilaukia riboto pritaikomumo dėl mažo elektrolitų pasirinkimo, brangesnių komponentų bei bendrų trūkumų tiek su žematemperatūre, tiek aukštatemperatūre sinteze [5, 11].

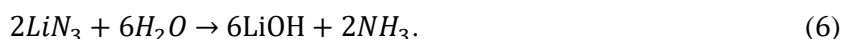
Viename pirmųjų vidutinės temperatūros azoto redukcijos bandymų buvo pasiekta 72 % srovinė išėiga. Naudotas nitrido jonams laidus Li, K, Cs chloridų lydalas su nedideliu kiekiu Li<sub>3</sub>N, elektrodai pagaminti iš porėto nikelio. Kaip reagentai naudotos azoto ir vandenilio dujos. Ant katodo susidarę nitrido jonai juda link anodo, adsorbuojasi jo paviršiuje ir su adsorbuotu vandeniliu sudaro amoniaką. Reakcija vyksta 400 °C temperatūroje, ją riboja vandenilio tirpimo ir difuzijos greitis elektrolite. Pasiiektas 3,33·10<sup>-9</sup> mol/s·cm<sup>2</sup> našumas esant 2,35 V įtampai. Kaip vandenilio šaltinį naudojant H<sub>2</sub>S srovinė išėiga sumažėjo vos 2 %, o naudojant vandenį – net keletą kartų, siekė vos 23 %. Bandymo schema pateikta 4 paveiksle [5, 11].



4 pav. Vidutinių temperatūrų elektrocheminės amoniako sintezės schema [11]



Tiriamos galimybės naudoti tarpinius junginius amoniako sintezėje, tai leistų atskirti protonų susidarymą ir azoto redukciją ir taip išvengti šalutinės vandenilio susidarymo reakcijos. Tarpinis junginys turi lengvai reaguoti su azotu, pavyzdžiui litis, kuris reakcijos su azotu metu sudaro  $\text{Li}_3\text{N}$ . Šis junginys reaguodamas su vandeniu sudaro  $\text{NH}_3$  bei  $\text{LiOH}$ . Ličio hidroksidas veikiant elektros srovei skyla į metalinį litį, vandenį ir deguonį. Nors sintezę galima atlikti aplinkos slėgyje, tačiau reikalingos gan aukštos temperatūros. Didelis reakcijos selektyvumas lemia, net 88,5 % efektyvumą. Šis ciklinis elektrocheminis  $\text{NH}_3$  gamybos metodas aprašomas reakcijos lygtimis [10, 11, 18]:



200 °C temperatūroje reaguojant azotui ir vandens garams šarminių metalų hidroksidų lydale ant mikrodalelių dydžio  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katalizatoriaus amoniako nesusidarė. Naudojant nanodaleles buvo pasiekta 35 % srovinė išeiga. Tai rodo, kad didelę įtaką katalizatoriaus aktyvumui daro dalelių dydis ir struktūra. Bandyto metu mikrodalelės išsikristalizavo iš elektrolito ir nusėdo elektrolizerio apačioje, o nanodalelės sudarė koloidinį tirpalą [5].

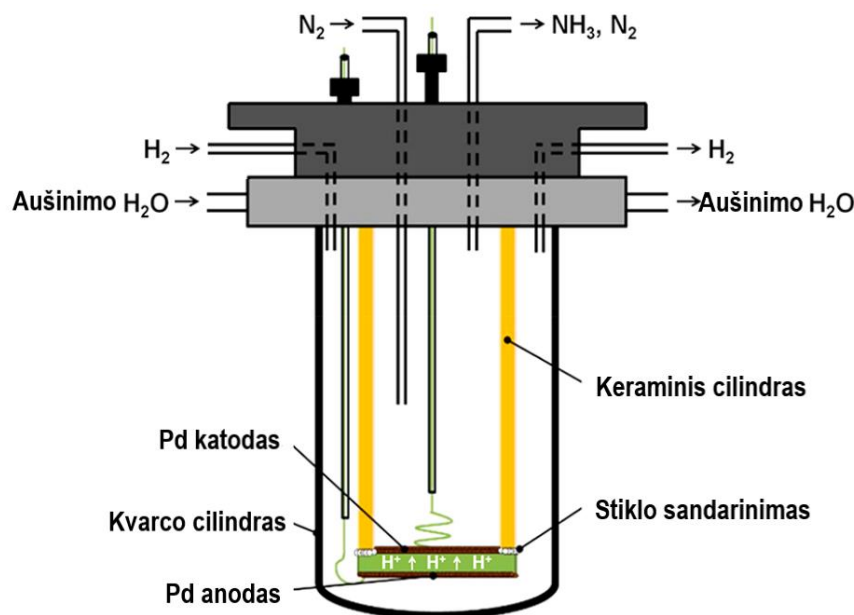
### **Aukštatemperatūre elektrocheminė amoniako sintezė**

Aukštatemperatūris elektrocheminis  $\text{NH}_3$  gamybos būdas tiriamas kaip galima alternatyva Haber-Bosch procesui, nes gali būti pasiekiamas didesnis energijos efektyvumas. Dažniausiai naudojami kietos būsenos oksidų ar išlydytų druskų elektrolitai. Kietieji elektrolitai tinkami naudoti plačiame temperatūrų intervale – nuo kambario temperatūros iki 800 °C.

Aukštose temperatūrose daugiausiai naudojami Pd, Ag-Pd, Ru, Ni ir jų mišinių katalizatoriai. Priklausomai nuo reakcijos sąlygų Ru gali spartinti  $\text{NH}_3$  skilimo reakciją. Elektrolito funkciją atlieka kietos fazės protonų ir deguonies jonų laidininkai, dažniausiai jie yra perovskitinės, pirochloro bei fluorito struktūros. Srovinė išeiga dažniausiai viršija 50 %, tačiau našumas nėra didelis, jis svyruoja  $10^{-9}$  mol/(s·cm<sup>2</sup>) ribose [5, 10, 11, 19].

Aukštoje temperatūroje naudojamų elektrocheminių celių konstrukcija artima kietojo oksido kuro elementams, todėl technologijos gali būti pritaikomos abiejose srityse. Aukštose temperatūrose galima pasiekti gerą reakcijos kinetiką ir aukštą srovinę išeigą, tačiau reakcijų pusiausvyra yra itin nepalanki ir amoniakas skyla ant daugelio paviršių. Tokia reakcija tampa mažai priklausoma nuo katalizatoriaus aktyvumo, ją lemia termodinaminė pusiausvyra. Galimą proceso panaudojimą stabdo su aukšta temperatūra susiję kaštai ir reikalingi brangūs elektrolitai [5, 10].

5 paveiksle pateiktas aukštatemperatūres amoniako sintezės schema. Naudojamas SCY (stroncio, cerio, itrio) perovskito elektrolitas, elektrodai – porėtos Pd plėvelės. Reakcijoje dalyvauja vandenilio ir azoto dujos. Siekiant sumažinti  $\text{NH}_3$  skilimą tik apatinė celės dalis siekia darbinę 570 °C temperatūrą, viršutinė dalis aušinama vandeniu. Reakcijos našumas  $4,9 \cdot 10^{-9}$  mol/s·cm<sup>2</sup>, našumą ribojo didelė elektrolito varža [5].



5 pav. Aukštatemperatūros amoniako sintezės schema [5]

Kompozitinių membranų naudojimas leidžia gauti membranas su gerosiomis kelių komponentų savybėmis.  $\text{NH}_3$  sintezė atliekama 400-650 °C, aukšta temperatūra padidina membranų laidį protonams, tačiau pasiekus tam tikrą ribą  $\text{NH}_3$  skilimo išauga ir lemia  $\text{NH}_3$  sintezės greičio sumažėjimą. Norint padidinti reakcijos efektyvumą reikalingos plonesnės elektrolito membranos. Taip pat reikia atsižvelgti ir į minimalų jos storį, kuris užtikrintų pakankamą mechaninį stiprumą. Kompozitinės membranos laidumą užtikrinti gali vienas komponentas, o kitas suteikti stiprumą, taip užtikrinamas optimalios membranos savybės [5].

Esant stroncio-cerio-itrio perovskitinės struktūros elektrolitui ir Pd katalizatoriui 570 °C temperatūroje pasiekta 78 % išeiga. Tyrimo metu pastebėta, kad naudojant vienkamerę celę vyksta intensyvi  $\text{NH}_3$  oksidacija, o esant dvigubai celei padidėja varža ir sulėtėja reakcija [5, 10, 19].

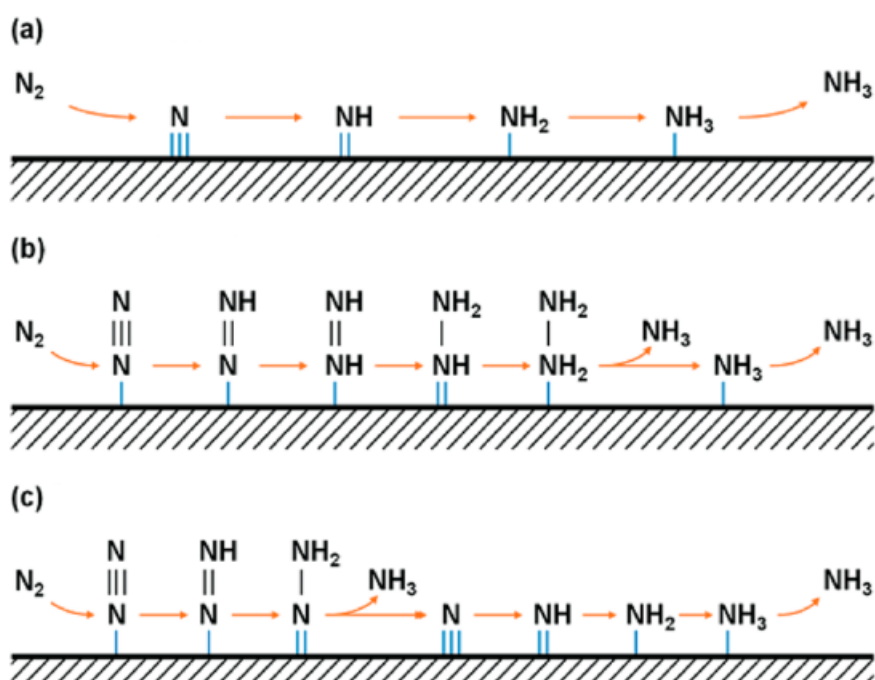
### Elektrocheminės sintezės katalizatoriai

Bene didžiausią įtaką elektrocheminiam azoto redukcijos procesui daro naudojamas elektrolitas bei katalizatorius. Elektrolitas užtikrina protonų bei kitų jonų pernašą tarp elektrodų, o katalizatorius lengvina ir greitina azoto fiksaciją [5].

Homogeniniai katalizatoriai pasižymi itin dideliu paviršiaus plotu, yra tolygiai pasiskirstę mišinyje. Jie leidžia pasiekti didelį našumą, nes tokio proceso nelimituoja masės pernaša. Homogeninių katalizatorių veiksmingumą yra lengviau įvertinti programinės įrangos simuliacijomis. Tačiau retą jų panaudojimą lemia toksiškumas, mažas stabilumas ir pagrindinis trūkumas – sudėtingas katalizatoriaus atskyrimas iš reakcijos mišinio. Homogeniniai katalizatoriai dažniausiai yra sudaryti iš molekulinį kompleksinių junginių su pereinamųjų metalų centrais. Plačiausiai naudojami  $\text{MP}_4$  struktūros katalizatoriai. Centrinis metalo atomas dažniausiai yra molibdenas ar volframas, o aplink jį išsidėsto ligandai, tokie kaip diazotas, hidrazidas. Naudojant tokius katalizatorius galima pasiekti 36 % išeigą [10, 14].

Šiuo metu daugiausiai dėmesio skiriama heterogeninių katalizatorių selektyvumui padidinti [10]. Idealiu atveju katalizatorius turi pasižymėti stipria azoto aktyvacija, bet silpnu ryšiu su tarpiniais azoto ir vandenilio junginiais [20].

Azoto redukcijos reakcijų mechanizmas pateikiamas 6 paveiksle. a) atveju  $N_2$  molekulė skyla į vienatomį azotą ir adsorbuojasi katalizatoriaus paviršiuje, toliau vyksta vandenilio atomų prisijungimas azoto paviršiuje. Šis mechanizmas vyksta aukštoje temperatūroje, dėl aukštos aktyvacijos energijos. Manoma, kad šiuo būdu vyksta Haber-Bosch procesas. Kitu atveju azoto molekulė adsorbuojasi paviršiuje ir skyla tik susidarant amoniakui. Azoto molekulės ir vandenilio prisijungimas vyksta pakaitomis b) atveju, o c) – vyksta kraštinio azoto atomo redukcija, kol susidaro amoniakas. Šiam atskilus redukuojamas antrasis azoto molekulės atomas. Tokie amoniako formavimosi mechanizmai labiau tikėtini žemoje temperatūroje. Panašiu principu veikia ir nitrogenazės fermentai [5, 21, 22].



**6 pav.** Azoto redukcijos mechanizmai [5]: a) vykstant disociacijai; b) vykstant pakaitinei asociacijai; c) vykstant kraštinei asociacijai

Naudojant DFT skaičiavimus bei atliekant bandymus patvirtintas asociatyvus amoniako susidarymas Ru paviršiuje. Vandenilio atomai jungiasi prie kraštinio azoto atomo, o ant Au katalizatoriaus vyksta pakaitinė asociacija, tai patvirtina viena laikis amoniako ir hidrazino susidarymas [5, 23].

Naudojant nitrido katalizatorius sutinkamas Mars-van Krevelen mechanizmas. Pereinamojo metalo paviršiuje esantis metalo nitridas reaguoja su vandeniliu sudarydamas amoniaką, kristalinėje gardelėje atsiradusi azoto vakansija yra regeneruojama azoto atomu iš aplinkos. Toks mechanizmas yra palankus azoto redukcijai, nes katalizatoriaus aktyviuose centruose azotas iš karto yra prieinamas. [14, 22].

Vienas pagrindinių faktorių, lemiančių katalizatoriaus aktyvumą, yra jo dalelių ir aktyviųjų sričių dydis. Mažėjant dalelių dydžiui aktyvumas didėja, tačiau didėja ir laisvoji paviršiaus energija, kuri lemia dalelių aglomeraciją. Šiam neigiamam poveikiui sumažinti naudojami įvairūs ligandai, molekuliniai karkasai [24].

Taurieji metalai pasižymi dideliu aktyvumu elektrocheminėse amoniako susidarymo reakcijose. Au katalizatoriai yra selektyvesni  $\text{NH}_3$  nei  $\text{H}_2$ , tačiau pakankamu aktyvumu pasižymi tik esant itin smulkioms dalelėms. Tokių dalelių naudojimas leidžia sutaupyti brangiųjų metalų. Tačiau keblumų kelia šių nanodalelių tolygus paskirstymas. Tam naudojami titano oksido bei anglies karkasai, kurie yra padengiami smulkiomis katalizatoriaus dalelėmis. Taurieji metalai dėl aukštos kainos naudojami retai, nors jų savybės ir yra patrauklios [5, 10].

Geležis yra gausiai paplitusi ir pigi žaliava, gali pasižymėti ganėtinai dideliu veiklumu, todėl yra viena iš plačiausiai tiriamų medžiagų kaip  $\text{NH}_3$  sintezės katalizatoriams. Šiomis savybėmis pasižymi ir anglies katalizatoriai. Anglies nanokatalizatoriai pasižymi dideliu paviršiaus plotu, o įterpiant heteroatomų ar defektų galima ženkliai padidinti azoto adsorbciją ir pasiekti didesnę našumą. Žemose temperatūrose konkurencingu efektyvumu pasižymi daug defektų turintys įvairių struktūrų anglies nitrido, boro karbido katalizatoriai, jų efektyvumas daugeliu atvejų aukštesnis nei 10 %. Reikia atkreipti dėmesį, kad daug defektų turintys katalizatoriai yra mažiau stabilūs ir greičiau praranda aktyvumą [5, 10, 15].

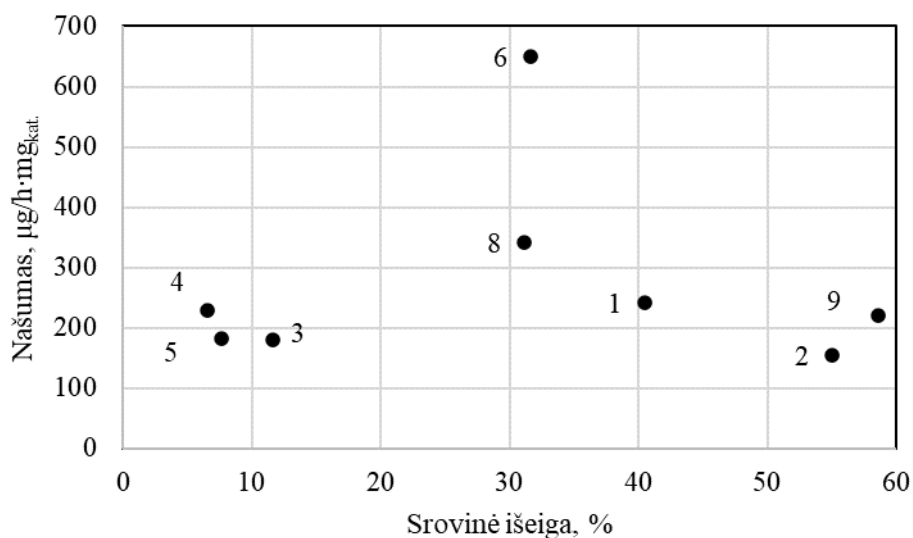
Katalizatoriaus paviršiaus modifikavimas leidžia parinkti tinkamas savybes ir patobulinti jo veikimą. Stikliškos fazės įvedimas suteikia neprišotintų koordinacinių ryšių, kurie didina katalitinį aktyvumą, tačiau mažina katalizatoriaus stabilumą. Porėtumas greitina sąveiką tarp elektrodo ir elektrolito, nes padidinamas sąveikos plotas ir suintensyvinami masės mainai. Defektai bei vakansijos didina katalitinį aktyvumą, leidžia reguliuoti elektroninę struktūrą adsorbcijos stiprumą ir padidinti krūvio pernašą.

Daugeliu atvejų elektrocheminių katalizatorių stabilumas dar nėra pakankamas. Iš katalizatorių tikimasi tūkstančių valandų stabilaus veikimo esant aukštam srovės tankiui [14]. 1 lentelėje pateikiami didžiausius našumus ir efektyvumus pasiekę katalizatoriai ir jų naudojimo sąlygos.

**1 lentelė.** Elektrocheminės azoto redukcijos katalizatorių aktyvumas

Eil. nr.	Katalizatorius	Elektrolitas	Našumas, $\mu\text{g/h mg}_{\text{kat}}$	Srovinė išeiga	Potencialas, V (vs RHE)	Stabilumas (>70 % pradinio našumo)	Šaltinis
1	Au@C	0,1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	241,9	40,5%	-0,45	1 h	25
2	AuCu	0,05 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$	154,91	54,96%	-0,2	>12 h	26
3	Sb nanolakštai	0,1 M KOH	180,4	11,6 %	-0,1	>5 ciklai	27
4	$\text{Rh}_2\text{Sb}$ nanovamzdėliai	0,5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	228,85	6,5 %	-0,45	>10 h	28
5	$\text{LaCoO}_3$ (su deguonies vakansijomis)	0,1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	182,2	7,6%	-0,7	>10 ciklų	29
6	Fe- $\text{MoS}_2$	0,1 M KCl	650	31,6%	-0,2	50 h	30
7	Mo /GDY	0,1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	145,4	>21%	-0,96	>100 h	31
8	Pt- $\text{WO}_3$	0,1 M $\text{K}_2\text{SO}_4$	342,4	31,1%	-0,2	>12 h	32
9	GDY/ $\text{Co}_2\text{N}$	0,1 M HCl	219,72	58,60 %	-0,1	5 ciklai	33

Naudojant šiuos katalizatorius pasiekti našumai ir efektyvumai pateikiami 7 paveiksle. Matome, kad išeiga svyruoja plačiame intervale, bet daugeliu atveju neperžengia 50 % ribos. Našumo vertės retai peržengia 400  $\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{mg}_{\text{kat}}$  ribą, tai ir yra pagrindinė tobulintina elektrocheminės azoto redukcijos sritis.



7 Pav. Elektrocheminės sintezės katalizatorių našumai ir efektyvumai

### Nitrato redukcija

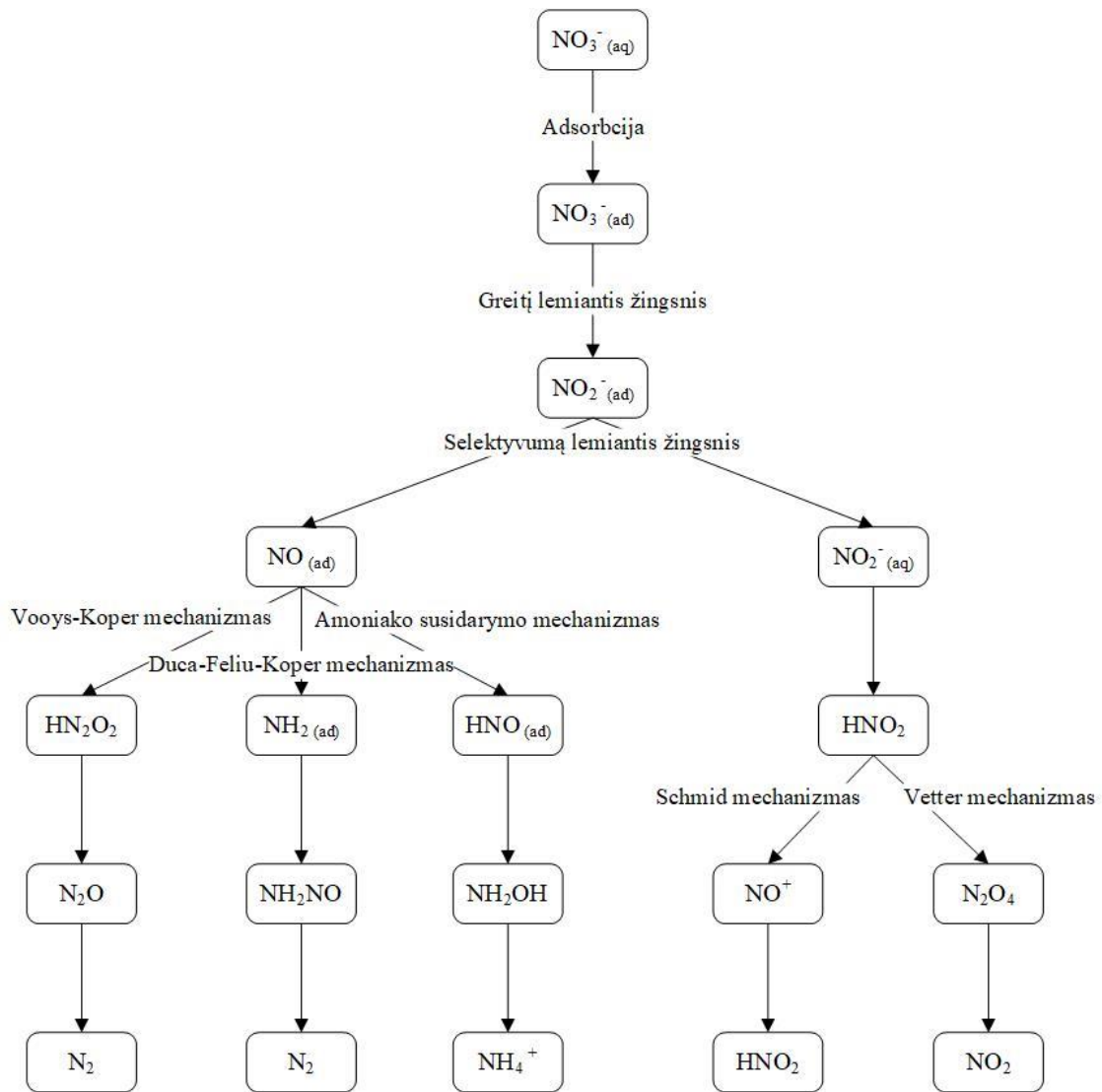
Nitrato redukcija daugiausiai dėmesio sulaukia siekiant pagerinti vandens kokybę. Pertęšimas bei nuotekų sistemų tarša lemia didelius nitrato kiekius vandenyse. Tai kelia grėsmę tiek žmonėms, tiek ir natūralioms ekosistemoms. Atliekant elektrocheminę nitrato redukciją galima išvalyti vandenį susidarant azotui arba gauti naudingą produktą – amoniaką.

Taurieji metalai pasižymi geromis katalitinėmis savybėmis, nes jų nenuodija tarpiniai redukcijos produktai. Varis yra dar aktyvesnis nei taurieji metalai dėl pagerintos reagentų adsorbcijos ir greitesnės redukcijos. Bronzos lydinys pasižymi didesniu selektyvumu  $\text{N}_2$  susidarymui nei grynas varis.

Geležies nanodalelės pasižymi didele redukcijos geba, palyginti maža kaina. Jos plačiai naudojamos vandens valymui. Efektyviam nitrato pašalinimui naudojant geležį reikalingas žemas pH, pagrindinis reakcijos produktas – amonio jonas. Jei tai nėra pageidaujamas produktas naudojami chlorido jonai, kurie lemia amonio jonų perėjimą į dujinį azotą. Pritaikomumą riboja dalelių korozija bei oksidacija. Naudojant geležies-anglies kompozitus galima padidinti geležies dalelių stabilumą šias apsaugant nuo oksidacijos.

Sulfato jonai konkuruoja tauriųjų metalų aktyviuosiuose centruose su nitrato jonais, todėl nėra pageidaujami. Kita vertus, naudojant Fe pagrindo katalizatorius sulfato jonai spartina nitrato redukciją, mažina selektyvumą  $\text{N}_2$  susidarymui.

Šio proceso metu priklausomai nuo reakcijos sąlygų bei susidarančių tarpinių junginių galima gauti skirtingus produktus. Galimi reakcijos produktai ir jų susidarymo mechanizmai pateikiami 8 paveiksle [34]:



8 pav. Nitrato redukcijos mechanizmų schema [34]

### 1.2.3. Termocheminė sintezė

Termocheminės sintezės procesas remiasi amoniako susidarymo reakcijos išskyrimu į dvi stadijas. Iš pradžių esant 1300 °C temperatūrai  $Al_2O_3$  redukuojamas azoto aplinkoje, susidaro AlN (7 reakcija). Kaip reduktorius naudojama anglis, todėl reakcijos metu išsiskiria anglies monoksidas. Vietoj anglies gali būti naudojamos ir gamtinės dujos, tokiu atveju pašalinis reakcijos produktas būtų sintezės dujos, kurios gali būti panaudotos kaip kuras ar žaliava Fischer-Tropsch reakcijoms. Antroje stadijoje vykdoma aliuminio nitrido garų hidrolizė, reakcija vyksta 950-1200 °C temperatūroje. Jos metu susidaro  $NH_3$  ir  $Al_2O_3$  (8 reakcija). Pastarasis junginys grąžinamas į pirmąją stadiją. Ji yra endoterminė, reakcijai reikalinga šiluma tiekama deginant iškastinį kurą ar panaudojant atsinaujinančios energijos šaltinius. Antroje stadijoje reakcija vyksta žemesnėje temperatūroje.



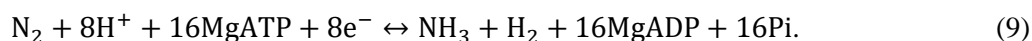
Pagrindinis technologijos privalumas – galimybė  $NH_3$  sintezę vykdyti atmosferinėmis sąlygomis nenaudojant katalizatoriaus, be to galima pasiekti didelį našumą. Kita vertus, procesas vyksta itin aukštose temperatūrose, dėl naudojamos anglies sudaroma papildoma tarša, procesas praktiškas tik

didelių apimčių gamyboje. Manoma, kad šis procesas galėtų būti atliekamas beveik penktadaliu pigiau nei Haber-Bosch procesas. Tai lemia su metano reformingu bei CO<sub>2</sub> atskyrimu susijusios išlaidos, kurios nėra reikalingos cikliniam procesui.

Naudojant kitus metalus azoto fiksacija yra mažesnė, tačiau reakcija gali vykti gerokai žemesnėse temperatūrose. Tiriamos galimybės naudoti Mo, Mn, Cu, Ni. Taip pat neatmetama galimybė vietoj vandens naudoti vandenilį bei aukštesnę nei atmosferinį slėgį [10].

#### 1.2.4. Biologinė sintezė

Fermentų katalizuojama biologinė amoniako sintezė gali būti priskiriama prie žematemperatūrės amoniako sintezės būdų. Azotas biologiškai redukuojamas naudojant fermentą nitrogenazę. Reakcijai energija suteikiama panaudojant ATP molekules. Dalis energijos sunaudojama H<sub>2</sub> dujų susidarymui. Reakcijos greitį limituoja ATP hidrolizė, kurios metu išsiskyrę elektronai dalyvauja galutinių junginių susidaryme. NH<sub>3</sub> gamybai gali būti pasitelkti mikroorganizmai, tačiau sunku užtikrinti tinkamas sąlygas mikroorganizmų gyvybinei veiklai užtikrinti ir efektyviai NH<sub>3</sub> sintezei pasiekti. Taip pat šiuo būdu pasiekiamas ganėtinai mažas našumas [10].



Tiriamos galimybės elektronus tiekti tiesiogiai fermentui be ATP tarpininkavimo. Tai galima atlikti fermentą stabilizuojant terpėje, per kurią elektrodais energija gali būti tiekiamą tiesiai jam. Tai galėtų paspartinti fermentinę sintezę, tačiau kol kas pasiekiamas efektyvumas yra itin mažas [5].

#### 1.2.5. Gamybos technologijų palyginimas

Anksčiau aptartų gamybos technologijų palyginimas pateikiamas 2 lentelėje. Populiariausias amoniako gamybos būdas Haber-Bosch procesas, šiuo būdu pagamina per 90 % amoniako. Supaprastinti gamybą ir pasiekti didesnę efektyvumą būtų galima naudojant tiesioginę amoniako sintezę iš vandens ir ore esančio azoto. Toks gamybos būdas leistų sumažinti amoniako gamybos CO<sub>2</sub> pėdsaką, nes joje gali būti panaudota atsinaujinančių išteklių energija, sintezė atliekama švelnesnėmis sąlygomis. Be to elektrocheminę sintezę galima naudoti ir mažo našumo įrenginiuose, kurie galėtų užtikrinti vietinius gamybos poreikius. Deja, tokie sintezės metodai dar nėra pakankamai išstobulinti pramoninei gamybai.

2 lentelė. Amoniako gamybos technologijų palyginimas [10]

Parametrai	Haber-Bosch procesas	Aukštatemperatūrė elektrocheminė sintezė	Žematemperatūrė elektrocheminė sintezė	Termociklinis
Vandenilio šaltinis	H <sub>2</sub> iš reformingo	Vandens garai, vandenilis iš elektrolizės	Vanduo	Vandens garai
Slėgis	15-25 MPa	atmosferinis	atmosferinis	atmosferinis
Temperatūra	400-450 °C	400-700 °C	kambario	500-1300 °C
Katalizatorius	Fe	Pd, Ru, Fe	Ru, Fe, Au	-
Energijos efektyvumas	65 %	88,5 %	14 %	70 %
Šalutiniai produktai	CO <sub>2</sub>	-	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	CO

Termociklinis gamybos būdas pasižymi dideliu energijos efektyvumu ir pakankamu našumu, tačiau reakcija atliekama itin aukštose temperatūrose, proceso metu išsiskiria anglies dioksidas. Taip pat tiriami biokataliziniai amoniako gamybos būdai, tačiau ir čia susiduriama su mažomis išeigomis bei našumais. Didžiausią reikšmę kaip alternatyva Haber-Bosch procesui turi elektrocheminė bei termociklinė gamyba [1, 10].

### 1.3. Ekonominis vertinimas

Vertinant amoniako gamybos kainą dažnai naudojamas LCOA (angl. levelized cost of the ammonia) rodiklis, kuris atspindi vidutinę amoniako gamybos kainą per visą numatomą gamybos trukmę [34]. Amoniako kainos yra stipriai priklausomos nuo dujų ir elektros kainų. Apskaičiuota amoniako kaina naudojant elektrifikuotą, tai yra panaudojant elektrolizės procese gautą  $H_2$ , Haber-Bosch procesą siekia apie 515 \$/tonai, tačiau priklausomai nuo elektrolizerių efektyvumo, elektros kainos bei planuojamų gamybos apimčių amoniako kaina gali svyruoti tarp 200 ir 1400 \$/tonai. Energijos sąnaudos esant geriausioms ir prasčiausioms bandymo sąlygoms skiriasi beveik 2 kartus, 16,14 ir 8,97 kWh/kg  $NH_3$ . Skaičiavimams naudota bazinė elektros kaina 0,014 \$/kWh. Europoje žemiausios elektros kainos yra bent porą kartų aukštesnės, o esant sudėtingai geopolitinei situacijai ir dešimtimis kartų didesnės. Energijos saugojimui tokios kainos amoniakas yra visiškai nepatrauklus lyginant su elektros eksportu, tačiau toks amoniakas kaip trąša savo kaina per daug neišsiskiria [35, 36].

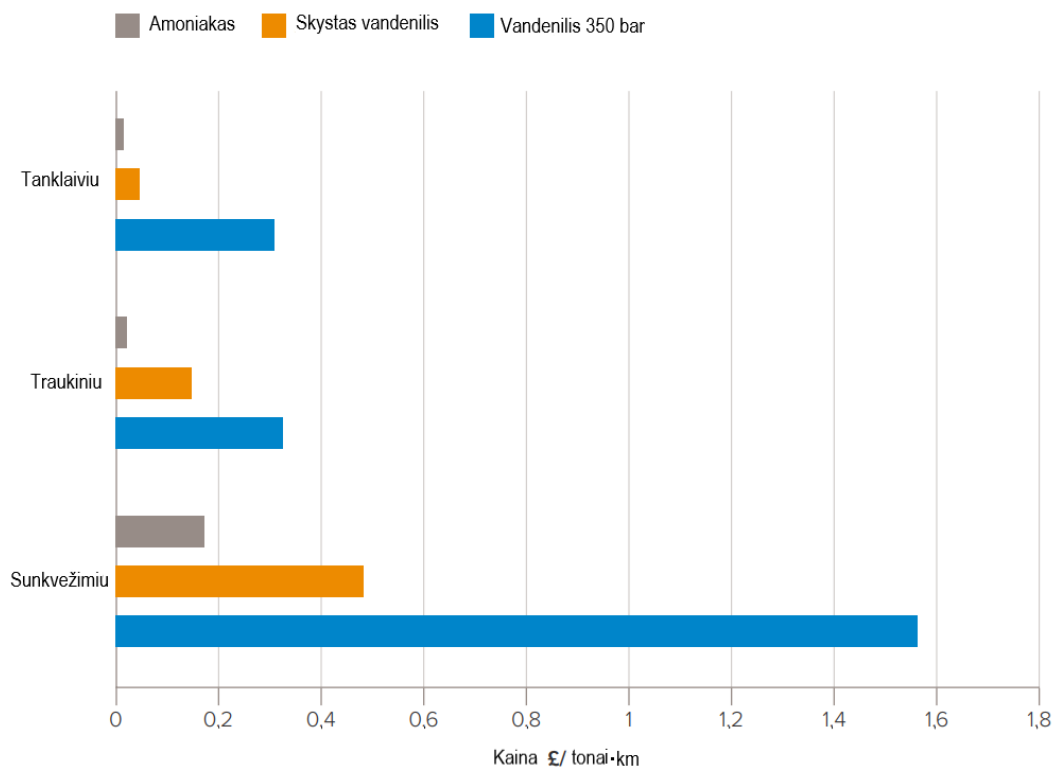
Kiek didesnės sąnaudos gautos kitoje amoniako sintezės simuliacijoje. Tiesioginėje reakcijoje gautos 22 kWh/kg  $NH_3$  energijos sąnaudos, o naudojant vandens elektrolizę ir tolesnę amoniako sintezę - 26 kWh/kg  $NH_3$ . Dviejų etapų sintezė pasižymi maždaug penktadaliu didesnėmis sąnaudomis, nes kiekviename žingsnyje susidaro nuostoliai, sumuojasi. Tiesioginės sintezės nuostoliai sumažinami naudojant kuro elementą, kuriame panaudojamas kaip šalutinis produktas susidaręs vandenilis. Manoma, kad netolimoje ateityje bus galima pasiekti 15 kWh/kg  $NH_3$  energijos sąnaudas [37].

Reali amoniako pagaminto naudojant Haber-Bosch procesą kainą rinkoje dažniausiai siekia 600 \$ [38]. Didžiausią dalį gamybinių išlaidų sudaro vandenilio gavimas. Tonai  $NH_3$  reformingo kaina siekia 90 \$, o naudojant vandens elektrolizę – 232 \$. Tačiau reformingas patrauklus tik esant didelės apimties gamybai. Gamybos apimtys tokios didelės įtakos elektrolizei neturi. Tai leidžia atlikti gamybą, kuri galėtų užtikrinti vietinius poreikius [10, 39].

Atlikti skaičiavimai 100 ha dirbamos žemės plotui reikalingo amoniako sintezės savikainai įvertinti. Elektrocheminės sintezės kainos svyruoja 930-6100 \$ ribose, kai bazinis efektyvumas 10 %. Tuo tarpu Haber-Bosch procesas panašiomis sąlygomis leistų gauti amoniaką, kurio savikaina siektų 4000 \$. Atliekant dviejų etapų elektrolizę, reakcijoje dalyvaujant azotui ir vandeniliui tyrėjai gavo geriausius rezultatus – 500 \$/tonai. Manoma, kad pasiekus 62 % srovinę išeigą tiesioginė sintezė leistų pasiekti 400 \$/t amoniako kainą [38, 39].

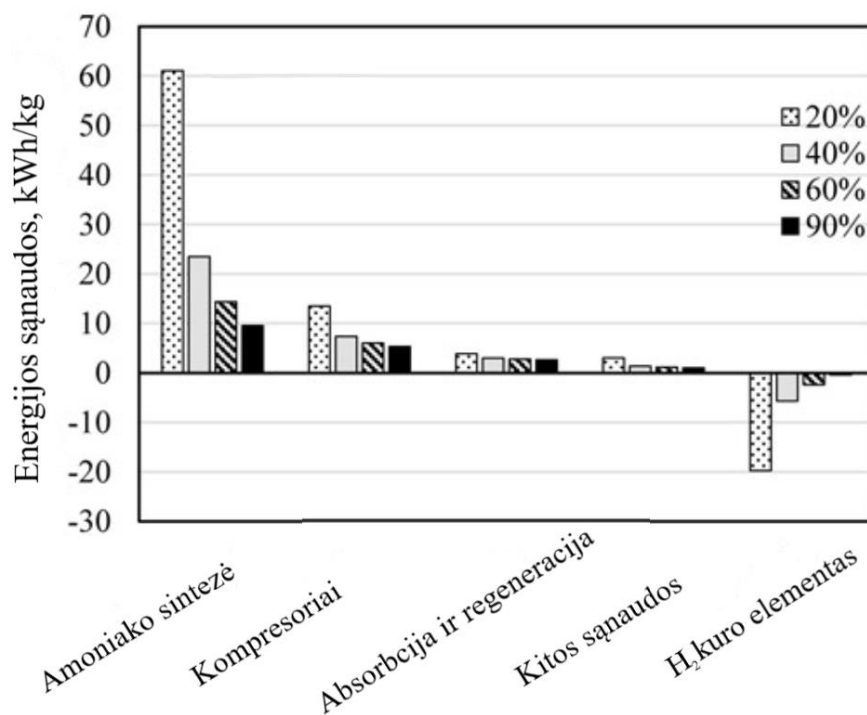
Nors amoniaką pagaminti yra brangiau nei vandenilį, tačiau svarbu įvertinti transportavimo bei sandėliavimo kaštus. Jau po pirmos dienos vandenilio saugojimas tampa brangesniu nei amoniako, todėl ilgalaikis  $H_2$  saugojimas praktiškas tik šį verčiant į amoniaką. Ne vienas tyrimas parodė, kad amoniakas yra pigiausias ir labiausias technologiškai pasiruošęs energijos transportavimo pasirinkimas esant ilgiems nuotoliams. Amoniako transportavimas tampa gerokai pigesniu nei vandenilio peržengus 2000 km atstumą. Vandenilio bei amoniako transportavimo kainos skirtingais būdais pateikiamos 9 paveiksle. [2, 4, 8].





**9 pav.** Amoniako bei vandenilio transportavimo išlaidos naudojant skirtingą transportą [8]

Didžiausią įtaką elektrokatalitinės amoniako sintezės kainai daro elektrolizerių efektyvumas, nuo kurio priklauso energijos sąnaudos bei elektros kaina. Kitų su sinteze susijusių įrenginių ir procesų sąnaudos yra palyginti mažos ir didelės reikšmės bendroms energijos sąnaudoms neturi. Daugiausiai energijos iš papildomose stadijose sunaudoja kompresoriai bei šaldymas. Jų sąnaudos išauga esant mažam konversijos laipsniui. Srovinės išėigos įtaką energijos sąnaudoms galima matyti iš 10 paveiksle pateiktų duomenų [37].



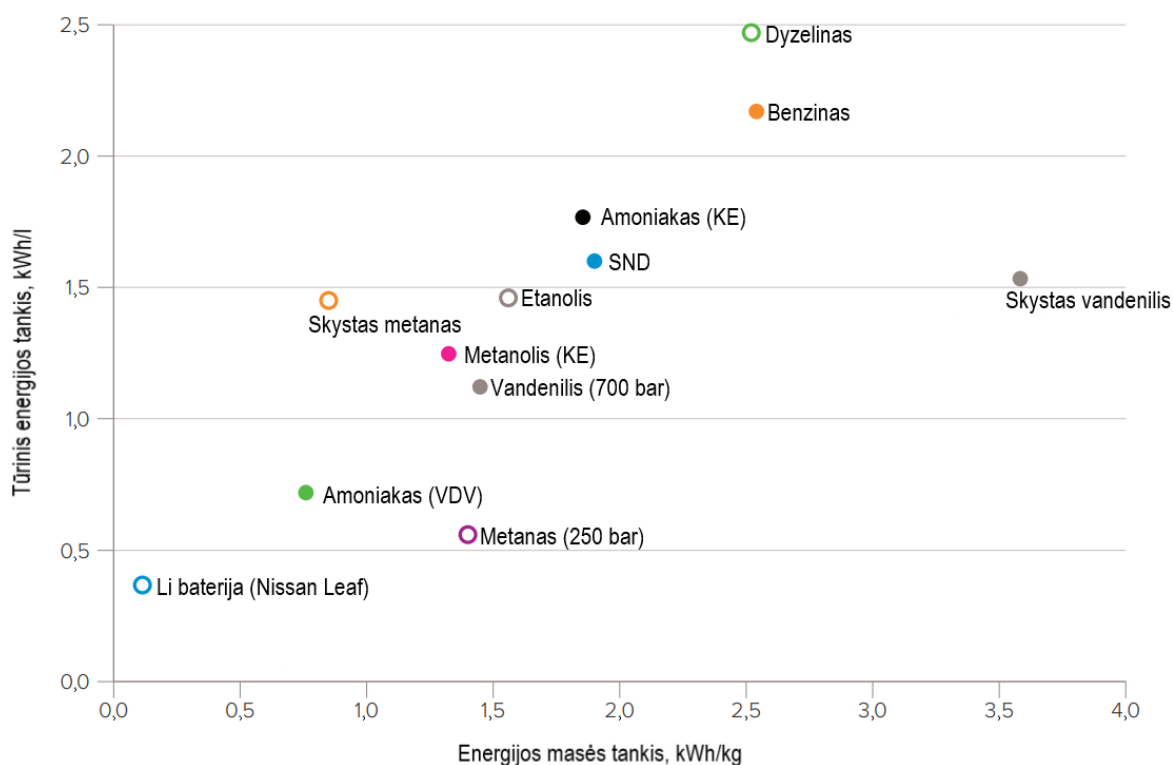
**10 pav.** Įvairių elektrocheminės amoniako gamybos procesų energijos sąnaudos [37]

Maroke, Čilėje, ir Saudo Arabijoje yra puikios sąlygos didelių atsinaujinančios energijos kiekių generavimui. Šiose šalyse elektrolizė jau gali ekonomiškai konkuruoti su reformingo būdu gautu amoniaku [8]. Taip pat tiriamos galimybės žaliojo amoniako sintezei Siera Leonėje, dėl potencialaus hidroenergijos panaudojimo. Šioje valstybėje didelis sezoninių kritulių kiekis. Žaliojo amoniako gamyba leistų kaupti ir išlyginti sezoninius atsinaujinančios energijos kitimus, užtikrinti nuolatos prieinamą energiją. Kitos energijos kaupimo priemonės yra gerokai brangesnės saugant didelius energijos kiekius, netinkamos ilgam energijos saugojimui. Tokia gamyba leistų apsirūpinti vietinėmis trąšomis, jus turi didelę ekonominę bei socialinę naudą [40].

Tiesioginė žematemperatūre amoniako sintezė gali lengvai prisitaikyti prie kintančių sąlygų. Dėl trumpo gamybos paleidimo ir stabdymo laiko ji suderinama su nepastovia atsinaujinančia elektra, be to, nereikia saugoti tarpinių produkto – vandenilio. Sintezę galima atlikti periodiškai, kai elektros kainos yra žemiausios. Taip gali būti pasiekama ne tik didžiausia ekonominė nauda, bet ir išlyginama elektros tinklų apkrova [35, 41].

#### 1.4. Amoniako panaudojimas

Amoniakas dėl savo universalaus panaudojimo turi didelę reikšmę transporto bei energetikos sektoriuose, jis gali būti panaudotas vidaus degimo varikliuose, dujų turbinose, kuro elementuose. Amoniakas dėl pakankamai didelio energijos tankio, mažo degumo ir lengvo saugojimo tiriamas kaip kuras jūrų transporte. Jis leistų sumažinti arba visai pašalinti sieros bei anglies oksidų emisijas [42].



**11 pav.** Įvairių kuro rūšių tūriniai bei masės energijos tankiai, čia SND – suskystintos naftos dujos; KE – kuro elementai; VDV – vidaus degimo variklis [8]

Kuro elementai pasižymi didesniu efektyvumu ir mažesne tarša nei vidaus degimo varikliai. Naudojant amoniaką kuro elementuose galima kompensuoti kiek mažesnę jo energijos tankį lyginant su angliavandeniliais. Tokiu atveju amoniakas energijos kiekiu prilygsta suskystintoms naftos dujoms

panaudotoms vidaus degimo variklyje. Ličio baterijos pasižymi gerokai mažesniu energijos kiekiu nei jo sukaupta cheminiuose junginiuose. Be to ilgo nuotolio transportavime baterijos dėl dydžio, svorio bei kainos yra nekonkurencingos, nors ir yra vienas efektyviausių energijos saugojimo būdų. Amoniakas bei kitų kuro rūšių energijos tankiai pateikiami 11 paveiksle [8, 42].

Amoniakas vidaus degimo varikliuose dėl mažesnio energijos tankio bei aukštesnės pliūpsnio temperatūros generuotą mažesnę galią, kuro mišinį yra sunkiau uždegti. Šias problemas galima naudojant įprastinio kuro mišinius su amoniaku, pašildyti  $\text{NH}_3$  prieš degimą, naudoti didesnę suspaudimo laipsnį. Tai leistų sumažinti anglies ir azoto oksidų emisijas. Tačiau visiško azotų oksidų susidarymo išvengti nepavyksta, tam reikia tobulinti naudojamą degimo sąlygas ar naudoti katalizatorius [6].

Dar nėra patrauklios technologijos leidžiančios  $\text{NH}_3$  panaudoti žematemperatūriuose kuro elementuose. Jis tiesiogiai naudojamas kietos būsenos oksidiniuose kuro elementuose (angl. solid oxide fuel cell – SOFC). Toks kuro elementas gali pasiekti  $315 \text{ mW/cm}^2$  našumą esant  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai. Analogiškas vandenilinio elementas generuoja didesnę galią. Dėl aukštos temperatūros ir sąlyginai ilgo paleidimo laiko SOFC netinkamos naudoti kaip pagrindinis transporto priemonės energijos šaltinis. Daug dėmesio susilaukia šarminiai kuro elementai, nes juose galima naudoti amoniako ir vandenilio mišinius bei pigesnius katalizatorius pagamintus iš nikelio, mangano dioksido [1, 10].

Amoniakas gali būti panaudotas kaip alternatyva ne tik įprastiniam kurui, bet ir vandeniliui. Neatmetama galimybė amoniako junginius naudoti vandenilio saugojimui bei transportavimui taip sumažinant susijusius kaštus. Didelę reikšmę amoniakui kaip  $\text{H}_2$  kaupikliui turi katalitinės amoniako skilimo reakcijos. Amoniakas skaidomas aukštoje temperatūroje vyksta lengvai, o žemoje temperatūroje reikalingi retųjų metalų katalizatoriai. Amoniakas skaidymui bei  $\text{H}_2$  atskyrimui iš gauto mišinio reikalingos didelės energijos sąnaudos. Daugeliu atveju reakcija vyksta aukštesnėje nei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, todėl dalis iš vandenilio sugeneruotos elektros energijos panaudojama reagento pašildymui. Kambario temperatūroje vykstančios skilimo reakcijos dar negali pasiekti pakankamo našumo. Vandenilio gaunamo iš amoniako junginių pagrindinis privalumas anglies monoksido nebuvimas, šis junginys mažina kuro elementų efektyvumą bei patvarumą. Kita vertus, galutiniame produkte neišvengiama  $\text{NH}_3$  priemaišų, jos taip pat gali būti žalingos [1, 8].

### **1.5. Kompiuterinių skaičiavimų bei dirbtinio intelekto panaudojimas**

Šiuo metu katalizatoriai daugiausiai sintetinama naudojantis intuicija bei kartojant bandymus, kol atrandamas tinkamas variantas. Tai reikalauja daug laiko, išteklių, be to reikalingas visapusiškas reakcijos mechanizmo supratimas. Nauji skaičiavimo būdai ir technologijos leidžia tiksliau teoriškai įvertinti katalizatorių aktyvumą ir sutaupyti laiko jų tyrimuose [43].

Tankio funkcinė teorija DFT (angl. Density-functional theory) tai skaičiavimo metodas naudojamas medžiagos elektroninei struktūrai bei savybėms apskaičiuoti. Naudojant DFT skaičiavimus bei mikrokinetinius modelius galima nustatyti teorines katalizatorių aktyvumo vertes, kurios yra artimos nustatytoms eksperimentiškai. Atsiradus neatitikimų skaičiavimai gali būti nesunkiai pataisomi pagal eksperimentinių bandymų rezultatus ir suteikti naudingos informacijos apie reakcijų vyksmą. Šios katalizatorių aktyvumo vertės dažniausiai aprašomos smailės formos grafikais – Sabatier arba vulkano grafikais [23, 44, 45]. Naudojant DFT skaičiavimus nustatyta, kad aktyviausi elementai azoto redukcijos reakcijoms yra Fe ir Ru [21, 23].

Mašininis mokymasis (angl. Machine Learning) yra automatizuotas mokymosi procesas, kuris remiasi duomenų analize ir dėsningumų nustatymu net ir esant neaiškumui. Algoritmais paremtas mašininis mokymasis padeda suprastinti užslėptus ryšius tarp duomenų rinkinių ir pagal juos nuspėja labiausiai tikėtinas parametrų vertes. Šis metodas įgauna vis didesnę populiarumą akademinėje bei gamybinėje veikloje. Katalizėje mašininis mokymas dar nėra dažnai sutinkamas, tačiau spartus algoritmų tobulėjimas ir nauji ML panaudojimo būdai sudaro puikias sąlygas jo pritaikymui ir šioje srityje. Jis galėtų padėti katalizatorių atradime bei optimizavime. Šis metodas leidžia paieškas atlikti plačiose medžiagų savybių bibliotekose, išbandyti naujas medžiagų kombinacijas ir jas patikrinti nesunaudojant reagentų, atliekant tik skaičiavimus. Mašininis mokymas bei skaitmeninės skaičiavimo priemonės leidžia nustatyti optimalias medžiagų savybes: paviršių skaičių, aktyviuosius centrus, aktyvumą, selektyvumą, stabilumą [43, 45]. Mašininio mokymo modelis ištreniruotas naudojant 465 esamus katalizatorius sugebėjo atrinkti dar 870 potencialių azoto redukcijos reakcijos katalizatorių [14].

Didelę reikšmę teoriniam procesų įvertinimui turi ir programiniai paketai, pavyzdžiui, Aspen Plus. Naudojant šį programinį paketą atlikta amoniako sintezės simuliacija, kai vandenilio gamybos efektyvumas siekia 85%, o amoniako sintezės 80 %. Apskaičiuotos bendros sintezės energijos sąnaudos siekia 15 MWh/t amoniako. Daugiausiai energijos sunaudojama vykdant vandens elektrolizę [46]. Analogiškai sumodeliuotas membraninis elektrocheminis amoniako sintezės procesas. Reakcijoje dalyvaujant vandens garams ir azotui per dieną susidaro 1500 t amoniako. Simuliacijoje pasiektas 11,36 MWh/t NH<sub>3</sub> energijos sąnaudos [47]. Simuliacijoje iširta ir ekonomiškai įvertinta galimybė elektrifikuotą mažo našumo Haber-Bosch procesą atlikti ant plūduriuojančios platformos. Suprojektuota įranga užima 30 m<sup>2</sup> plotą, per valandą gali pagaminti 25 kg amoniako. Apskaičiuota įrangos kaina 2,1 mln. \$ [48].

## 1.6. Žaliojo amoniako projektai

Pastaruosiu metu vis daugiau pasaulio valstybių prisijungia prie vandenilio ir amoniako energetikos vystymo. Planuojami ir plėtojamos žaliojo amoniako sintezės projektai yra sutelkti į elektrolizės būdu gauto vandenilio panaudojimą Haber-Bosch procese, tiesioginę amoniako sintezę dar tebėra fundamentinių tyrimų stadijoje.

2017 m. Japonijoje įkurtas „Green Ammonia“ konsorciūmas. Pagrindinis jo tikslas H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> panaudojimas žaliojoje ekonomikoje. Aktyviai tiriamos galimybės NH<sub>3</sub> naudojimui dujų turbinose bei laivuose [6].

MAN Energy Solutions pademonstravo galimybę esamus jūrų transporto variklius perdaryti iš varomų gamtinėmis dujomis į varomus amoniaku. Be to kuria naujus amoniaku varomus variklius jūrų transportui. Rinkoje jie turėtų pasirodyti 2024 [2, 8].

JAV energetikos departamentas REFUEL bei ARPA-E programomis siekia perteklinę elektros energiją konvertuoti anglies pėdsako nepaliekančiais junginiais ir taip kaupti energiją. Šiame projekte aukštą poziciją užima NH<sub>3</sub>. Analogiški tyrimai atliekami ir Jungtinėje Karalystėje. Australijoje saulės jėginių sugeneruota elektros energija naudojama NH<sub>3</sub> sintezėje. Kalifornijoje dyzeliniai generatoriai keičiami į amoniaku varomas dujų turbinas [6].

Fujitsu kartu su islandų įmone Atmonia siekdami paspartinti elektrocheminių azoto redukcijos katalizatorių paiešką kuria sistemą naudojančią dirbtinį intelektą bei didelio našumo skaičiavimo

technologijas. Tai jiems leidžia atlikti sparčius kvantinius cheminius skaičiavimus virtualioje erdvėje sutaupant laiko ir medžiagų atliekant bandymų simuliacijas, greičiau nustatyti potencialių katalizatorių veiksmingumą, jų paviršiaus įtaką aktyvumui [49].

2018 Siemens pademonstravo amoniako energijos ciklo technologijas. Šis projektas įkurtas netoli Oksfordo, Jungtinėje Karalystėje. Projektas leidžia įvertinti visiškai elektrinę amoniako sintezę, saugojimą bei energijos generavimą [48, 50].

Cantabria regione siekiama plėtoti amoniako energetikos technologijas. Bahia H2 projekto tikslas sukurti mažo našumo integruotus plūduriojančius modulius, kurie jūroje naudodami saulės energiją generuotų H<sub>2</sub> bei NH<sub>3</sub>. H<sub>2</sub> bus gaminamas naudojant elektrolizę, o NH<sub>3</sub> – Haber-Bosch procesą. Sukurtas modulis turėtų veikti savarankiškai. Jį sudaro 500 kW plūduriojantis saulės elementas bei platforma, kurioje vyks gamyba. Gamybos našumas 25 kg/h. Projektu siekiama sumažinti jūros transporto sukeliama taršą.

Thyssenkrupp ruošia savarankiškas mažo našumo sistemas žaliojo amoniako gamybai. H<sub>2</sub> gaunamas naudojant chlor-alkali vandens elektrolizę. Procesui reikalingas tik vanduo ir elektros energija. Toliau reakcija vyksta pagal Haber-Bosch procesą. 20 MW elektrolizeris leidžia pasiekti 50 t/d našumą. Tokia sistema gali būti paleista per keletą minučių ir lengvai prisitaikyti prie kintamos apkrovos [48].

Saudo Arabijoje, Neom mieste 2025 mieste planuojama pastatyti žaliojo amoniako gamyklą, kurios gamybos našumas 650 t/d vandenilio, o amoniako - 1,2 mln. t/m. Tai didžiausias žaliojo vandenilio projektas. Elektrolizerio galia 2 GW. Omane taip pat planuojama tokio našumo gamykla, kuriai energiją užtikrintų saulės jėgainės [51].

Pietų Afrikoje 2026 planuojama pradėti žaliojo amoniako sintezę, kuriai energija bus tiekama iš saulės jėgainių parko. Gamybos našumas sieks 780 t/m [52].

HyEx Čilėje iki 2025 planuoja per metus pagaminti 18 tūkst. t NH<sub>3</sub>. 2030 gamybos apimtys sieks 700 tūkst. t NH<sub>3</sub> naudojant atitinkamai 26 MW ir 2800 MW elektrolizerius, kuriems energija bus tiekama iš saulės elektrinių [53].

## 2. Tiriamoji dalis

### 2.1. Medžiagos ir metodai

Toliau pateikiamos tyrime naudotos medžiagos, jų savybės ir aprašomi taikyti tyrimo metodai, jiems naudota aparatūra.

#### 2.1.1. Naudotos medžiagos

Bandymuose naudojama medžiagos:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , AISI 302, AISI 304, AISI 316 ir AISI 321 nerūdijantys plienai, JBL PROAQUATEST  $\text{NH}_4$  ir JBL PROAQUATEST  $\text{NO}_2$  rinkiniai.

Kalio nitratas (Chempur, Lenkija) yra baltos spalvos kristalinė medžiaga, gerai tirpstanti vandenyje. Priemaišų kiekis 0,5 %, pH (5 %, 20 °C) – 6,1. Dažniausiai naudojama kaip trąšos ar oksidatorius. Bandyme buvo naudojamas 0,1 mol/l vandeninis  $\text{KNO}_3$  tirpalas. Jis atliko elektrolito bei nitrato jonų šaltinio vaidmenį.

Kalio sulfatas (Reachem, Rusija) taip pat yra baltos spalvos kristalinė medžiaga, kuri gerai tirpsta vandenyje, dažniausiai naudojama kaip trąšos. Bandyme buvo naudojamas 0,1 mol/l vandeninis  $\text{K}_2\text{SO}_4$  tirpalas, jis kartu su 0,1 mol/l  $\text{KNO}_3$  atliko elektrolito funkciją.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  priedas skatina nitrato redukciją į amoniaką.

JBL PROAQUATEST  $\text{NH}_4$  (JBL, Vokietija) tai rinkinys skirtas nustatyti amonio jonų koncentraciją vandenyje. Testavimo rinkinį sudaro skalė, kiuvetės bei analizės reagentai [54].

JBL PROAQUATEST  $\text{NO}_2$  (JBL, Vokietija) – nitrito jonų koncentracijos nustatymo vandenyje rinkinys. Jį taip pat sudaro specialūs reagentai, kiuvetės bei koncentracijos nustatymo skalė [55].

Tyrime naudoti skirtingi nerūdijantys AISI plienai (GoodFellow, Anglija), juos sudaro austenitas bei įvairūs priedai. AISI 302 plienas turi didelį chromo ir nikelio kiekį. Jis daugiausiai naudojamas automobilių pramonėje. AISI 304 pasižymi dideliu atsparumu korozijai. Jis naudojamas statybose. AISI 316 plieną sudaro austenitas su chromo, nikelio bei molibdeno priedais. Jis pasižymi atsparumu chlorui bei neoksiduojančioms rūgštims. Šis plienas dažniausiai sutinkamas įvairių sričių pramoninėje įrangoje. AISI 321 pasižymi didesniu atsparumu karščiui bei oksidacijai. Virinant šį plieną galima išvengti ir tarpkristalinės korozijos. Jo sudėtyje yra didesnis titano kiekis. Šis plienas daugiausiai naudojamas maisto pramonėje. AISI plienų sudėtis pateikiama 3 lentelėje:

3 lentelė. AISI plienų elementinė sudėtis [56]

Plienas	Sudėtis, %									
	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Mo	Ni	Ti
AISI 302	0,05-0,15	≤2,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	≤0,10	16,0-19,0	≤0,80	6,0-9,5	-
AISI 304	≤0,07	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,03	≤0,10	17,5-19,5	-	8,0-10,5	-
AISI 316	≤0,07	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,03	≤0,10	16,5-18,5	2,00-2,50	10,0-13,0	-
AISI 321	≤0,08	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,03	≤0,10	17,0-19,0	-	9,0-12,0	≤0,80

Plieno plokštelės tyrimui paruoštos jas sukarpus į 1 cm pločio ir 2 cm ilgio bandinius, jie buvo atkaitinti siekiant pašalinti mechaninius įtempimus. Atkaitinti bandiniai buvo valomi ultragarsinėje vonelėje, jiems atliktas paviršiaus ėsdinimas.

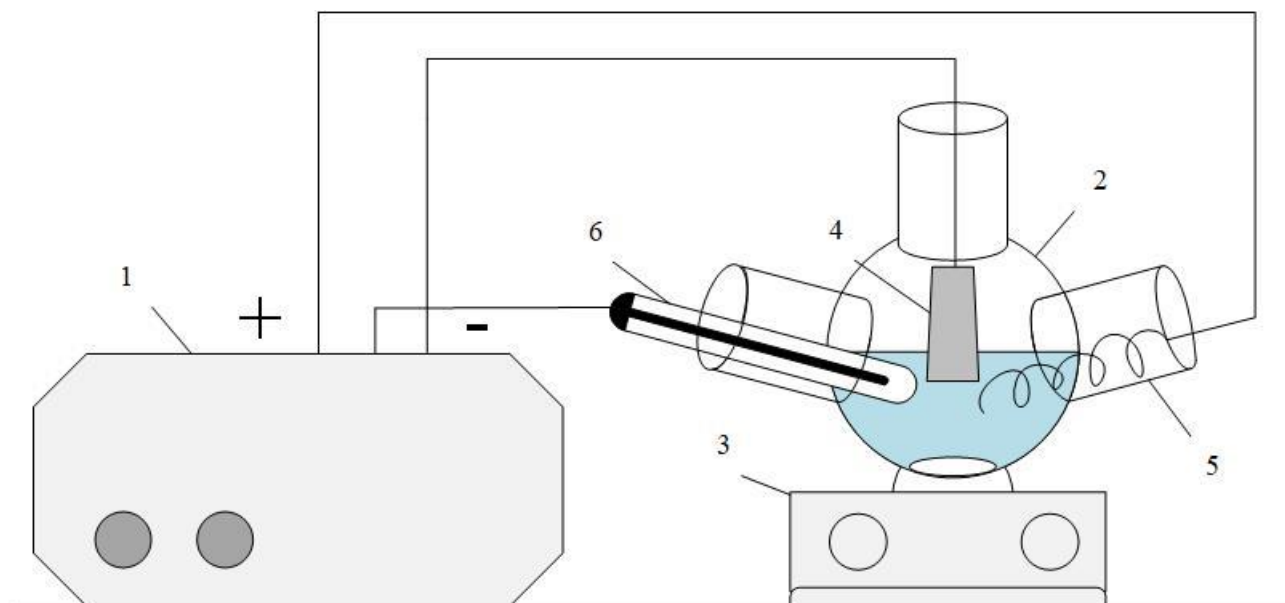
### 2.1.2. Tyrimo metodai

Nerūdijančių AISI plienų elgsena nitratų redukcijos reakcijose tirta naudojant elektrocheminius metodus. Plieno fazinė sudėtis bei paviršiaus struktūra nustatyta atitinkamai naudojant Rentgeno difrakcinę analizę ir skenuojantį elektroninį mikroskopą.

### 2.1.3. Elektrocheminiai matavimai

Elektrocheminiai eksperimentai atlikti naudojant trijų elektrodų elektrocheminę celę ir BioLogic SP-150 potenciostatą (BioLogic Science Instruments, Prancūzija), tarpinių junginių ir produktų preliminarios koncentracijos matuotos JBL PROAQUATEST analizės rinkiniais. Bandymų duomenys buvo renkami ir apdorojami naudojant EC-Lab V10.39 programinę įrangą.

Elektrocheminę celę sudaro darbinis nerūdijančio plieno 2 cm<sup>2</sup> paviršiaus ploto elektrodas, pagalbinis elektrodas sudarytas iš 15 cm<sup>2</sup> paviršiaus ploto platinos vielos. Lyginamasis elektrodas – Ag,AgCl|KCl<sub>sat</sub>. Elektrolizerio schema pateikiama 12 paveiksle.



**12 pav.** Elektrocheminių tyrimų aparatūra: 1 – potenciostatas, 2 – elektrocheminė celė, 3 – elektromagnetinė maišyklė, 4 – darbinis nerūdijančio plieno elektrodas, 5 – lyginamasis Ag,AgCl|KCl elektrodas, 6 – pagalbinis elektrodas

BioLogic SP-150 specifikacija [57]:

- įtampos kontroliavimas  $\pm 10$  V, reguliuojamas tarp -20 ir +20 V;
- įtampos rezoliucija 5  $\mu$ V, esant 200 mV diapazonui;
- įtampos atitikimas  $\pm 10$  V, reguliuojamas tarp -20 ir +20 V;
- srovės stiprio diapazonas nuo 10  $\mu$ A iki 800 mA;
- srovės stiprio rezoliucija 0,760 nA;
- dažnių diapazonas nuo 10  $\mu$ Hz iki 1 MHz.

Bandymų sąlygos:

- elektrolitas 0,1 mol/l vandeninis KNO<sub>3</sub> tirpalas (arba 0,1 mol/l KNO<sub>3</sub> ir 0,1 mol/l K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), išskyrus atvejus, kai buvo vertinama KNO<sub>3</sub> koncentracijos įtaka procesui, pH=6,26;
- potencialo skleidimo greitis 20 mV/s, išskyrus atvejus kai matuojama potencialo skleidimo greičio įtaka procesui.

Atlikti šie elektrocheminiai bandymai: tiesinio skleidimo voltamperometrija, chronoamperometrija, chronopotenciometrija, elektrocheminis korozijos bandymas – potenciodinaminė poliarizacija [58].

#### 2.1.4. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė atlikta naudojant Bruker D8 Advance (Bruker, Vokietija) difraktometrą. AISI 304 plieno kristalinei struktūrai nustatyti naudoti parametrai:

- Ni filtras;
- detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 °;
- anodinė įtampa – 40 kV;
- srovės stipris – 40 mA;
- spinduliuotė – Cu K<sub>α</sub>;

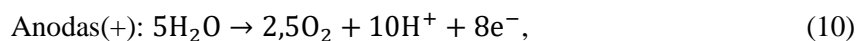
#### 2.1.5. Skenuojanti elektroninė mikroskopija

Skenuojamajai elektronei mikroskopijai buvo naudojamas Quanta 200 FEG (FEI Company, Olandija) mikroskopas. Analizės parametrai:

- vakuumo režimas žemas;
- elektronus greitinanti įtampa 10-20 kV;
- didinimas – 5000 kartų;
- detektorius – LFD.

## 2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Išnagrinėjus literatūros šaltinius galime spręsti, kad amoniako suvartojimas dėl plataus panaudojimo ateityje didės. Siekiant išvengti šiltnamio dujų emisijų tiriamos žaliojo amoniako sintezės technologijos. Daugiausiai vilčių teikia elektrocheminė amoniako sintezė, naudojant atsinaujinančią energiją galima gauti anglies pėdsako nepaliekančią amoniaką iš vandens ir oro arba nitratais užteršto vandens. Pastaruoju būdu gaunama dviguba nauda – išvalomas vanduo ir gaunamas naudingas produktas. Neutralioje bei rūgščioje terpėje nitrato redukcijos reakcijos aprašomos lygtimis:



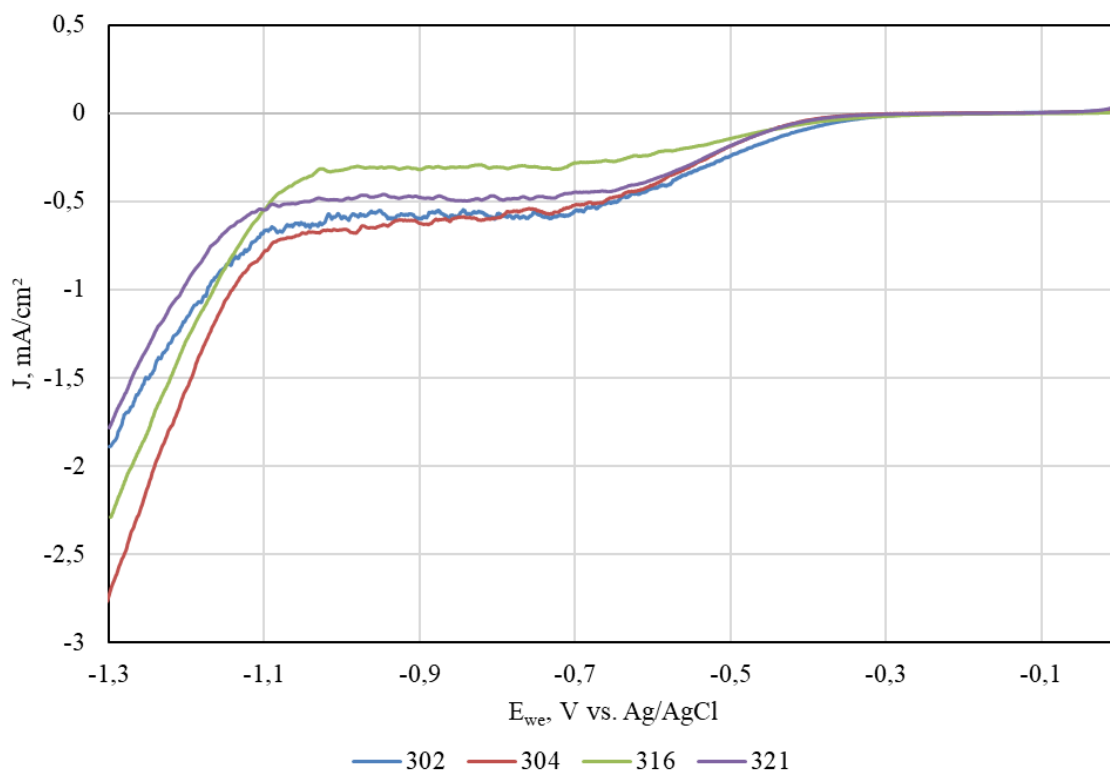
Vykstant elektrocheminei nitrato jonų redukcijai priklausomai nuo elektrokatalizatorių prigimties ir elektrolito sudėties gali susidaryti įvairūs galutiniai produktai (N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ir kt.). Šiame darbo etape buvo ištirtas AISI markės nerūdijančių plienų aktyvumas nitratinuose elektrolituose.

#### 2.2.1. AISI markės plienų elektrocheminė elgsena KNO<sub>3</sub> tirpale

13 paveiksle pateikiamos AISI nerūdijančių plienų būdingos voltamperometrijos kreivės gautos 0,1 mol/l KNO<sub>3</sub> vandeniniame tirpale. Katodo potencialas buvo keičiamas nuo 0 iki -1,3 V, esant 20 mV/s potencialo skleidimo greičiui. Iš kreivių matome, kad srovė atsiranda ties -0,4 V potencialu.



Šioje srityje prasideda nitrato redukcija, staigus srovės augimas pasireiškia maždaug ties -1,1 V, kur įsivyrąja vandenilio susidarymo reakcija. Šios potencialų vertės yra gana artimos visiems tiriamiems plienams, tačiau matomas akivaizdus srovės tankio skirtumas esant vienodam potencialui. Tai lemia skirtinga plienų sudėtis ir struktūros ypatumai. Didžiausiu aktyvumu pasižymi AISI 304 plienas, nedaug atsilieka AISI 302 bei AISI 321 plienai, o prasčiausiomis savybėmis – AISI 316 plienas.



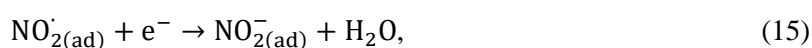
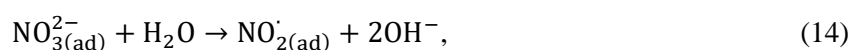
**13 pav.** Katodinės tiesinio skleidimo voltamperometrijos kreivės, gautos skirtingų AISI markių nerūdijančio plieno elektrodų potencialą skleidžiant 20 mV/s greičiu 0,1 mol/l KNO<sub>3</sub> tirpale

Teorinį ryšį tarp srovės tankio bei elektrodo potencialo aprašo Butler-Volmer lygtis [59]:

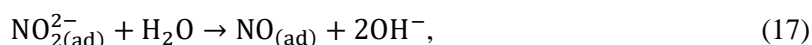
$$j = j_0 \cdot \left( e^{\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}(E-E_{eq})} - e^{\frac{\alpha_c z F}{RT}(E-E_{eq})} \right). \quad (12)$$

čia  $j$  – elektrodo srovės tankis, A/m<sup>2</sup>;  $j_0$  – mainų srovės tankis, A/m<sup>2</sup>;  $E$  – elektrodo potencialas, V;  $E_{eq}$  – pusiausvirasis potencialas, V;  $\eta$  – aktyvacijos viršitampis, V;  $T$  – temperatūra, K;  $n$  – reakcijoje dalyvaujančių elektronų skaičius;  $F$  – Faradėjaus konstanta,  $F=96480$  C/mol;  $R$  – universalioji dujų konstanta,  $R=8,314$  J/mol·K;  $\alpha_c$  – katodinio krūvio pernašos koeficientas;  $\alpha_a$  – anodinio krūvio pernašos koeficientas.

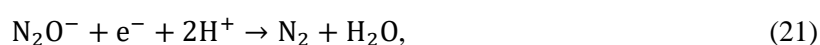
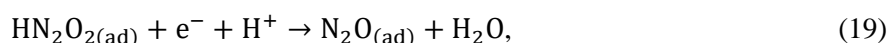
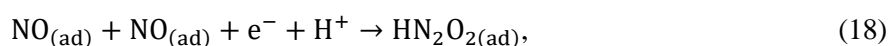
Nitrato redukcija iki amonio jono yra sudėtingas procesas, kurio metu įvyksta 8 elektronų ir 10 protonų pernaša. Redukcija vyksta keliais etapais, susidarant tarpiniams produktams. Proceso greitį limituoja ant katalizatoriaus adsorbavusio nitrato redukcija į nitritą. Toliau pateikiamos nitrato redukcijos reakcijų lygtys [34]:



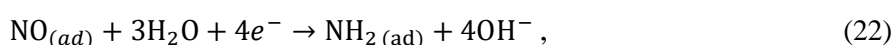
Tolesnė redukcijos eiga išsiskiria į du pagrindinius būdus. Jei susidaro NO, tai lemia azoto bei amonio jonų formavimąsi. Įvykus nitrito jono desorbcijai gaunama nitrito rūgštis ir azoto (IV) oksidas.



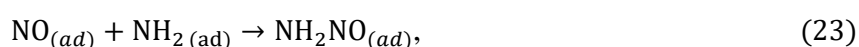
Voos-Koper mechanizmui būtinas NO susidarymas ir tolesnis virsmas į  $\text{HN}_2\text{O}_2$ . Šis tarpinis produktas pereina į  $\text{N}_2\text{O}$  ir galiausiai į azotą.



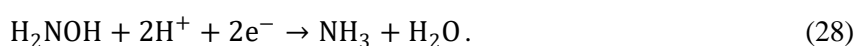
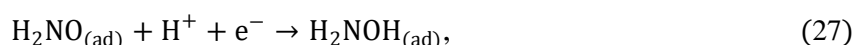
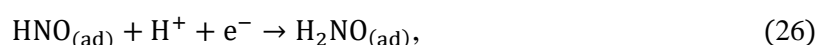
Duca-Feliu-Koper mechanizmas paremtas viena laikiu NO bei  $\text{NH}_x$  buvimu tirpale. Šis mechanizmas galimas kambario temperatūroje.



Šiems komponentams tarpusavyje reaguojant susidaro  $\text{NH}_2\text{NO}$ , o šiam skilus gaunamas azotas ir vanduo.



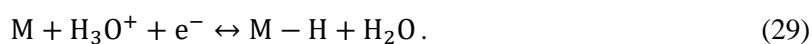
Amoniakas susidaro NO palaipsniui prisijungiant protonus.



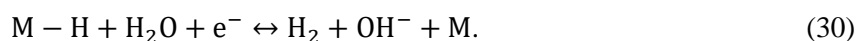
Selektyvumą lemiančiame žingsnyje įvykus nitrito desorbcijai vyksta atitinkamai Vetter bei Schmid mechanizmai, jie būdingi esant rūgščiai terpei.

Esant neigiamesnių nei -1,1 V sąlygomis vyraujantis procesas yra vandenilio išsiskyrimas. Esant neutralaus pH srityje vyksta reakcijos būdingos šarminei bei rūgštinei terpei. Šios reakcijos aprašomos lygtimis 29, 30 ir 31. Tipinės Tafel konstantos b vertės Volmer, Heyrovsky ir Tafel lygtims atitinkamai lygios 120 mV/dec, 40 mV/dec ir 30 mV/dec [60].

Volmer reakcijos etape dominuoja rūgštinei terpei būdinga reakcija:



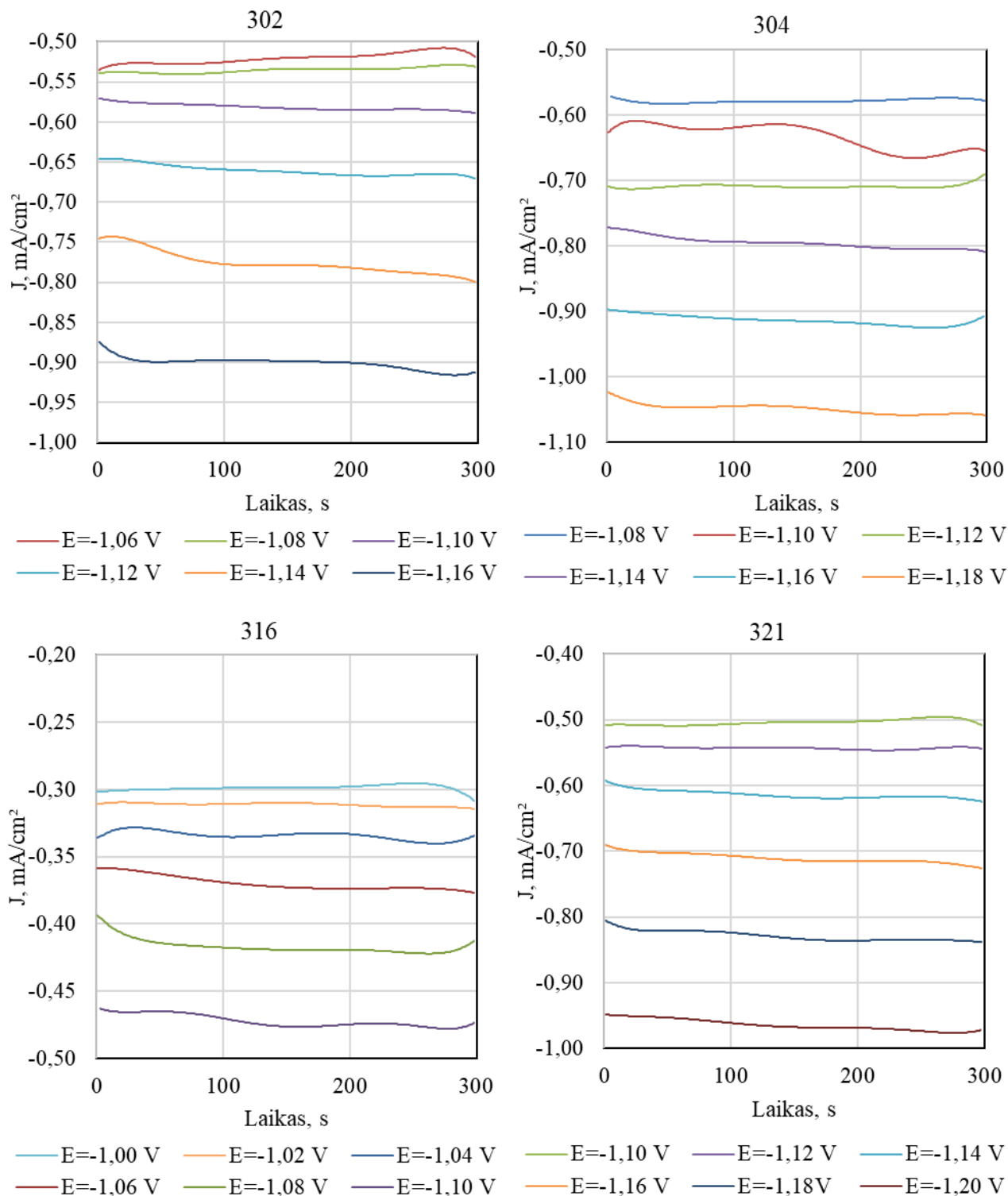
Heyrovsky reakcijos etape dominuoja šarminei terpei būdinga reakcija:



Tafel reakcija būdinga esant daug aktyvių katalizatoriaus-vandenilio kompleksų:



čia M – katalizatoriaus paviršiaus aktyvusis centras.

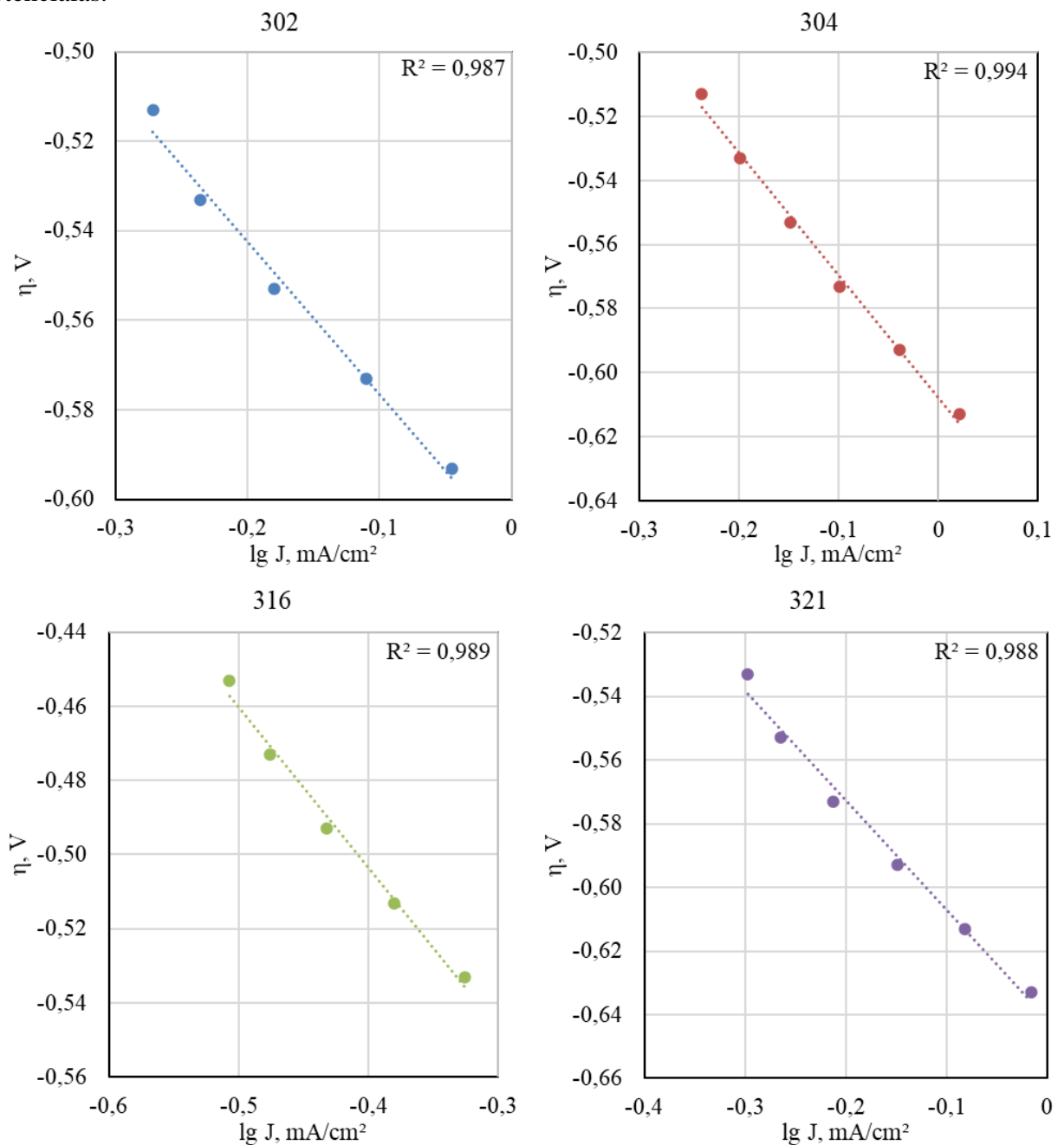


**14 pav.** AISI markės nerūdijančių plienų katodinės chronoamperometrinės kreivės. Elektrolitas – 0,1 mol/l  $KNO_3$  vandeninis tirpalas

AISI plienų katodinės chronoamperometrinės kreivės pateikiamos 14 paveiksle. Grafikuose matomas srovės tankio verčių kitimas esant pastoviam elektrodo potencialui. Potencialas kas 5 min. keičiamas 0,02 V žingsniu. Iš eksperimentinių duomenų matyti, kad srovės tankis nežymiai kinta bei svyruoja bandymo eigoje. Svyravimus tikėtina, kad sukelia dujų susidarymas ir išsiskyrimas katalizatoriaus paviršiuje. Srovės tankio pastovumas rodo katalizatoriaus stabilumą. Matome, kad didžiausiu aktyvumu pasižymi AISI 304 plienas, o mažiausiu – AISI 316. AISI 302 ir AISI 321 charakteristika labai panaši. Chronoamperometrinių kreivių duomenys ir reakcijos viršitampiai reikalingi Tafel grafikams sudaryti. Reakcijos viršitampiai apskaičiuojami pagal lygtį:

$$\eta = E_{\text{appl}} - E_0. \quad (32)$$

čia  $E_{\text{appl}}$  – naudotas potencialas Ag, AgCl | KCl lyginamojo elektrodo atžvilgiu, V;  $E_0$  – pusiausvirasis potencialas.



**15 pav.** Tafel lygties priklausomybės, gautos skaičiavimams naudojant chronoamperometrijos eksperimentinius duomenis

Pusiausvirasis potencialas apskaičiuojamas naudojant Nernst lygties išraišką:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059 \cdot \text{pH} + E_{\text{Ag/AgCl}}^0 \quad (33)$$

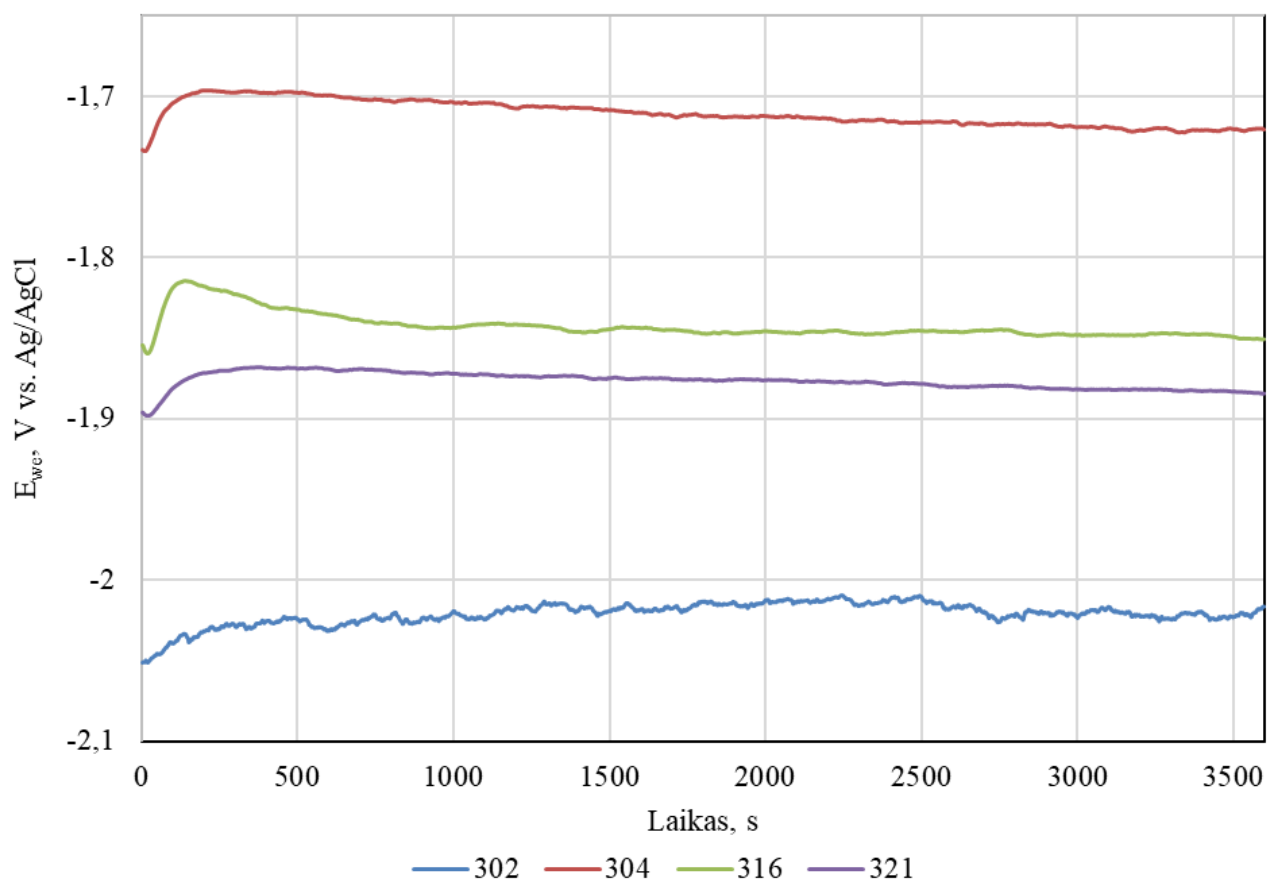
čia  $E_{\text{RHE}}$  – potencialas grįžtamojo vandenilio elektrodo atžvilgiu, V;  $E_{\text{Ag/AgCl}}$  – pusiausvirasis potencialas lyginamojo Ag, AgCl | KCl elektrodo atžvilgiu, V;  $E_{\text{Ag/AgCl}}^0$  - standartinis lyginamojo Ag, AgCl | KCl elektrodo potencialas, 25 °C lygus 0,1976 V.

Tafel lygtis aprašo viršįtampio priklausomybę nuo srovės tankio. Šia lygtimi galima palyginti elektrocheminio proceso katalizatorių aktyvumą, nustatyti reakcijos mechanizmą bei limituojančius procesus. Tai atliekama lyginant teorines bei eksperimentiškai gautas Tafel lygties konstantas b. Tik nustatčius lėčiausią stadiją galima daryti tikslingus katalizatoriaus struktūros pakeitimus. Tafel lygties išraiška:

$$\eta = a \pm b \cdot \log j \quad (34)$$

čia  $\eta$  – viršįtampis, V;  $j$  – srovės tankis; a ir b – konstantos.

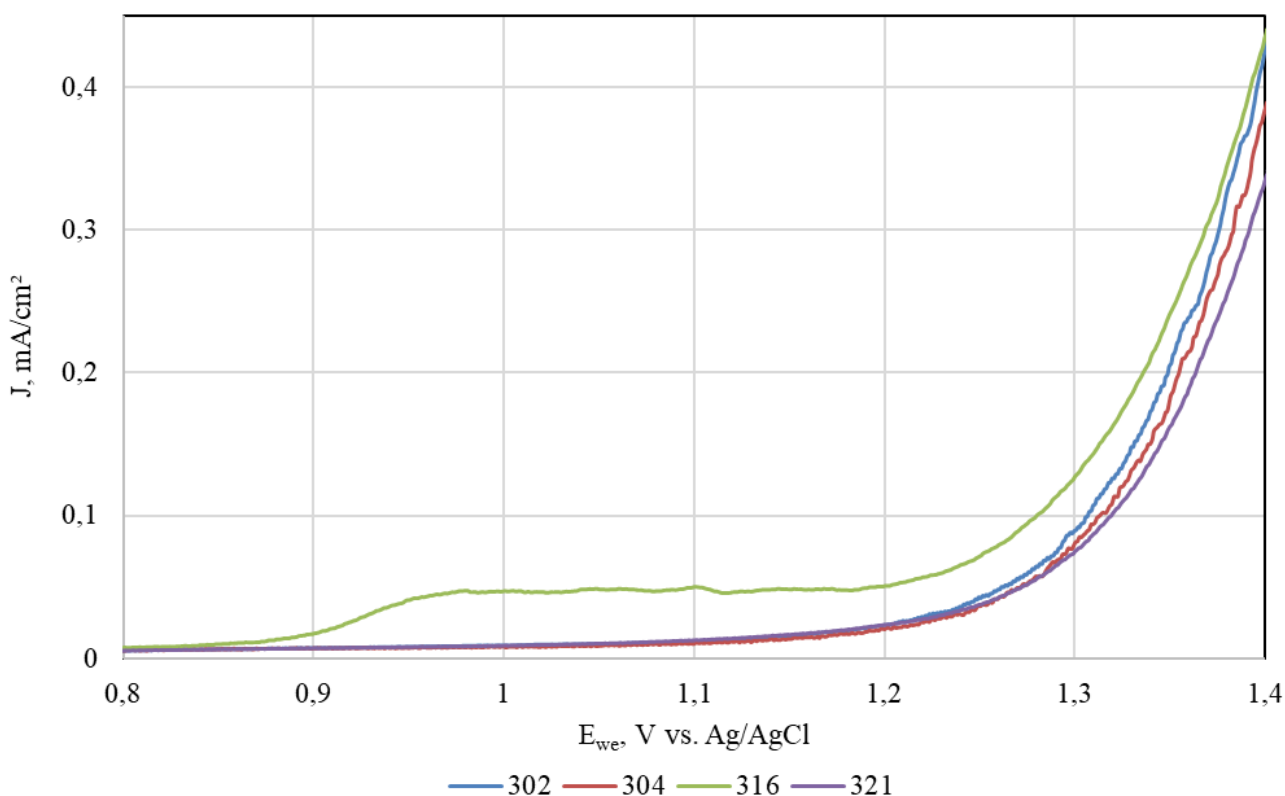
Grafinės Tafel lygties išraiškos katodinei sričiai pateikiamos 15 paveiksle. Kaip matome skirtingų AISI plienų grafikai neturi žymių skirtumų, tai lemia nežymūs elektrodų paviršiaus struktūros skirtumai ir panašus reakcijos vyksmas. Apskaičiuotos Tafel konstantos b pateiktos 3 lentelėje taip pat per daug nesiskiria, šiek tiek skiriasi tik AISI 316 konstantos reikšmė.



**16 pav.** Katodinės chronopotenciometrinės kreivės skirtingiems AISI markės nerūdijančio plieno elektrodams esant 10 mA/cm<sup>2</sup> srovės tankiui. Elektrolitas – 0,1 mol/l KNO<sub>3</sub> vandeninis tirpalas

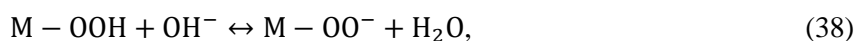
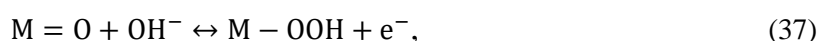
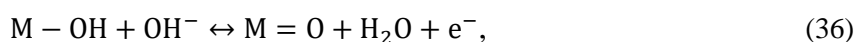
Sudarytos katodinės chronopotenciometrinės kreivės naudojant skirtingus elektrodus iš AISI nerūdijančio plieno. Jos pateikiamos 16 paveiksle. Kreivės gautos palaikant pastovų 10 mA/cm<sup>2</sup> srovės tankį. Matome, kad eksperimento eigoje reakcijai reikalingas potencialas tampa vis labiau neigiamu. Mažiausiai neigiamas potencialas yra AISI 304 plieno, tai lemia didžiausias šio plieno aktyvumas reakcijoje.

Toliau pateikiami bandymai matavimus atliekant anodinėje srityje. 17 paveiksle matome tiesinio skleidimo voltamperometrijos kreivės. Skleidimas atliktas 20 mV/s greičiu, potencialą keičiant nuo 0 iki 1,4 V, naudojamas 0,1 mol/l KNO<sub>3</sub> tirpale. Stipriai išsiskiria AISI 316 plieno kreivė, kurios srovės tankis padidėja gerokai anksčiau, maždaug ties 0,9 V potencialu. Tai lemia nenustatytos reakcijos vyksmas. Ties 1,2 V potencialu visų tiriamų plienų srovės tankis intensyviai didėja, įsivyrąja deguonies susidarymo reakcija.

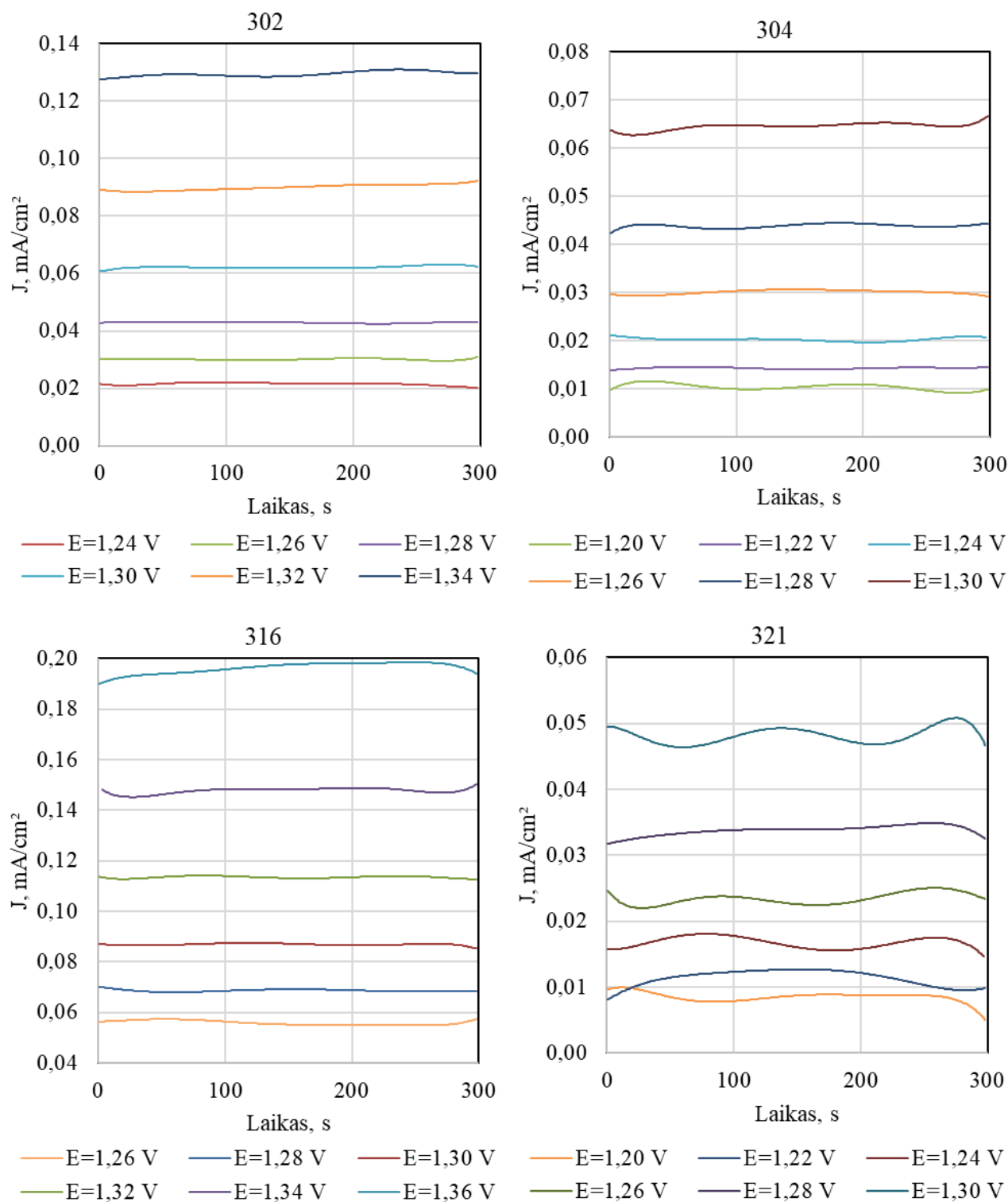


**17 pav.** Anodinės tiesinio skleidimo voltamperometrijos kreivės, gautos skirtingų AISI markių nerūdijančio plieno elektrodų potencialą skleidžiant 20 mV/s greičiu 0,1 mol/l KNO<sub>3</sub> vandeniniame tirpale

Deguonies susidarymas vyksta pagal pateiktą mechanizmą [76]:

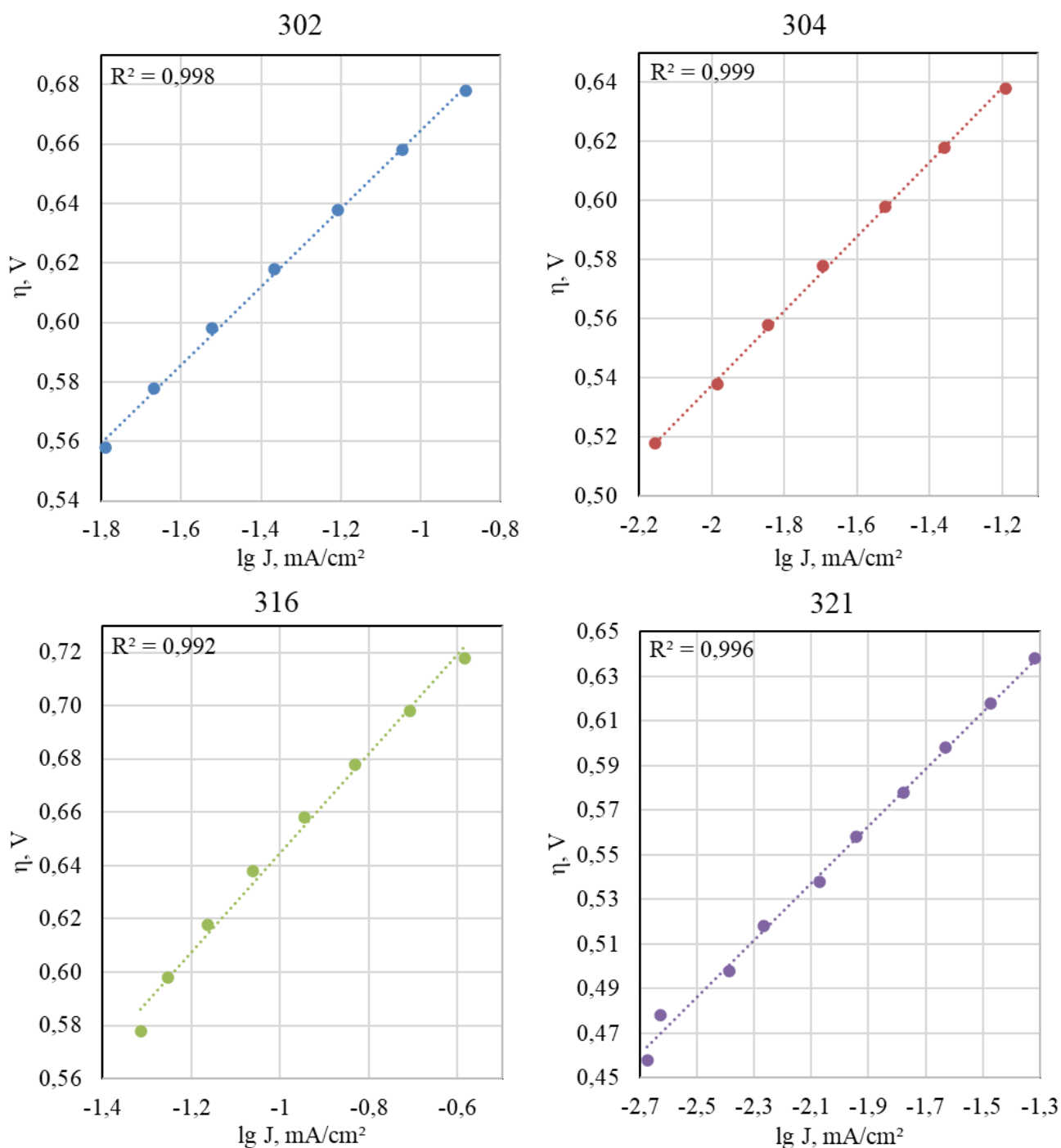


Kaip ir katodinėje srityje sudarytos analogiškos nerūdijančių AISI plienų chronoamperometrinės kreivės anodinei sričiai, jos pateikiamos 18 paveiksle. Potencialas 0,02 V žingsniu keičiamas kas 5 minutes matuojant srovės tankio vertes. Aktyvumo pasiskirstymas pateikiamas mažėjimo tvarka AISI 316 > AISI 302 > AISI 304 > AISI 321.



**18 pav.** AISI markės nerūdijančių plienų anodinės chronoamperometrinės kreivės. Elektrolitas – 0,1 mol/l  $\text{KNO}_3$  vandeninis tirpalas

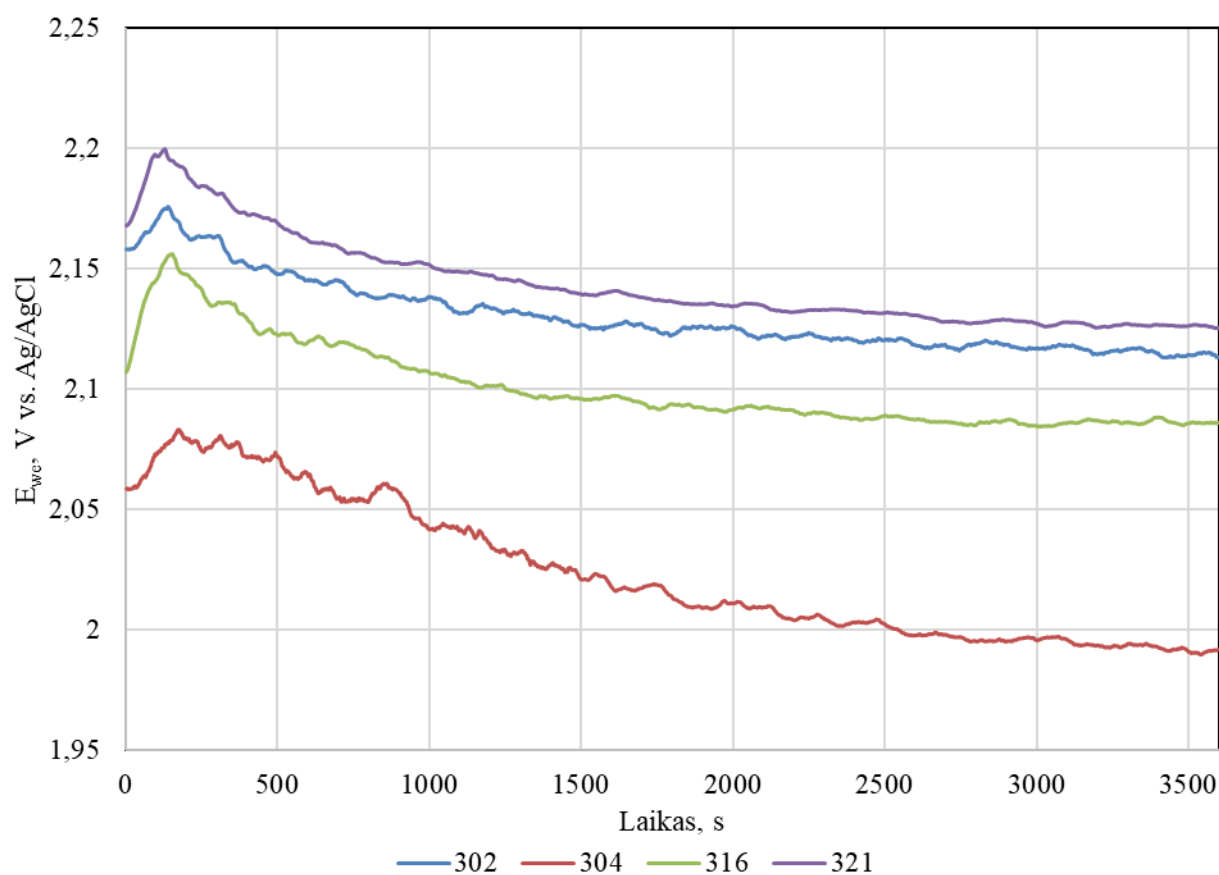
19 paveiksle pateikiamos anodinės srities Tafel grafikai gauti naudojant chronoamperometrijos eksperimentinius duomenis. Pagal tiesės posvyrio kampą apskaičiuotos konstantos  $b$  vertės pateikiamos 3 lentelėje. Matome, kad Tafel lygties konstantų  $b$  yra artimos, išsiskiria tik AISI 316, kurio  $b$  konstantos vertė yra perpus didesnė.



**19 pav.** Anodinės srities Tafel lygties priklausomybės, gautos skaičiavimams naudojant chronoamperometrijos eksperimentinius duomenis

Anodinės chronopotenciometrinės kreivės pateikiamos 20 paveiksle. Šios kreivės gautos esant 10 mA/cm<sup>2</sup> srovės tankiui. Kaip ir katodinėje srityje mažiausiu potencialu bei didžiausiu aktyvumu pasižymi AISI 304 plienas. Taip pat pastebimas greitesnis potencialo mažėjimas reakcijos eigoje.





**20 pav.** Anodinės chronopotenciometrinės kreivės skirtingiems AISI markės nerūdijančio plieno elektrodams esant  $10 \text{ mA/cm}^2$  srovės tankiui. Elektrolitas –  $0,1 \text{ mol/l KNO}_3$  vandeninis tirpalas

Vandenilio išsiskyrimo atveju Tafel konstantos  $b$  vertės (pateiktos 4 lentelėje) yra sunkiai įvertinamos, nes vyksta įvairių tarpinių reakcijos junginių redukcija. Deguonies išsiskyrimo atveju, šios konstantos suteikia naudingos informacijos apie limituojančią reakcijos stadiją. Esant  $120 \text{ mV/dec}$  konstantos  $b$  vertėms procesą limituoja 35 bei 36 reakcijos.

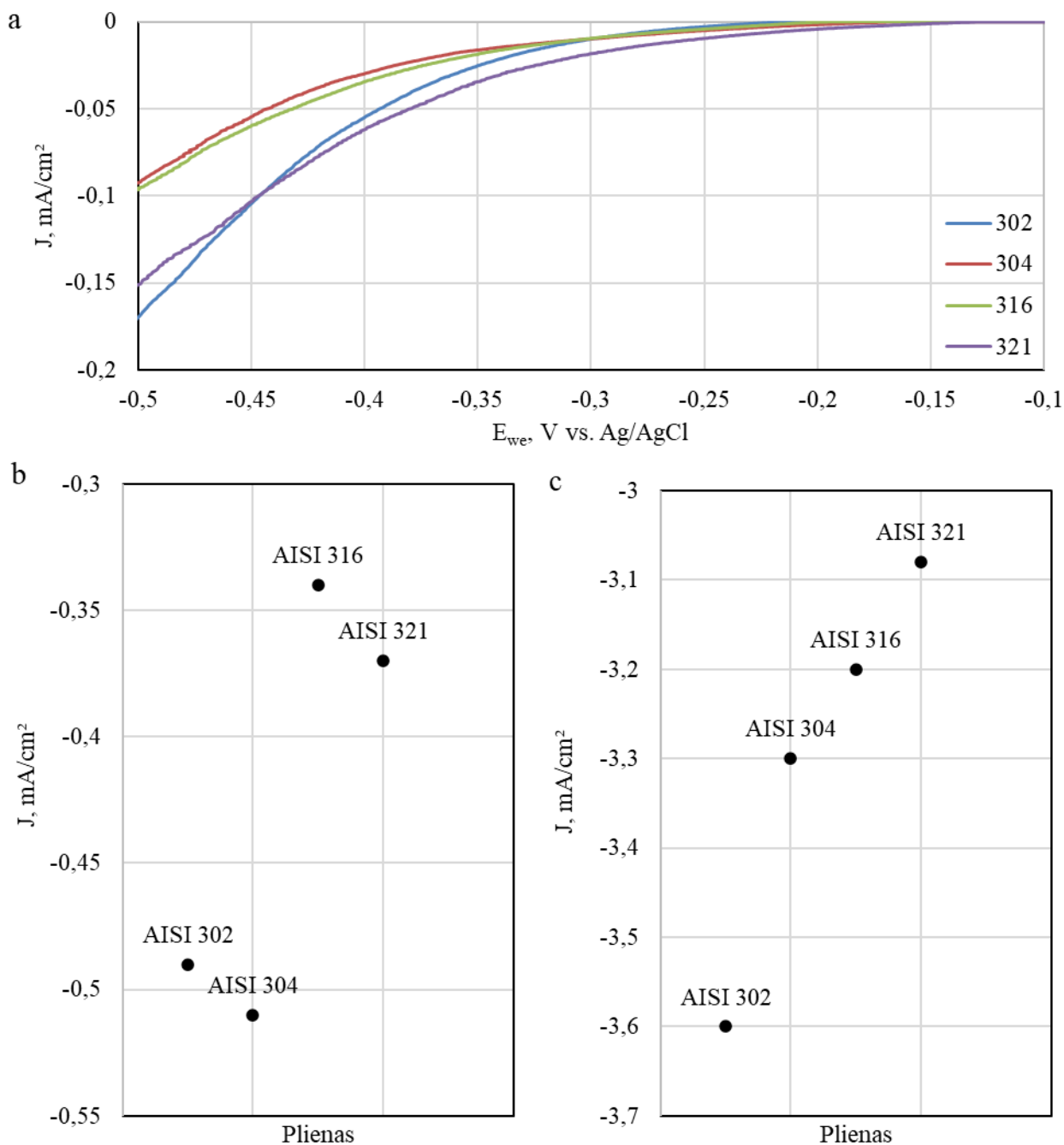
**4 lentelė.** Tafel grafiko konstantos  $b$  vertės

Plienas	Konstantos $b$ vertės, $\text{mV/dec}$	
	Deguonies išsiskyrimo reakcija	Vandenilio išsiskyrimo reakcija
AISI 302	126	354
AISI 304	124	333
AISI 316	180	400
AISI 321	126	355

### 2.2.2. AISI markės plienų elektrocheminė elgsena $\text{KNO}_3$ bei $\text{K}_2\text{SO}_4$ tirpale

Sulfato jonai elektrocheminėje nitrato redukcijoje į amoniaką pasižymi teigiamomis savybėmis, jis didina reakcijos selektyvumą amoniako atžvilgiu ir mažina azoto dujų išsiskyrimą. Bandymai atlikti  $0,1 \text{ mol/l KNO}_3$  ir  $0,1 \text{ mol/l K}_2\text{SO}_4$  vandeniniame tirpale anodinę sritį atskiriant membrana. 21 paveikslo a dalyje pateikiama AISI nerūdijančių plienų voltamperometrijos kreivės katodo potencialą keičiant nuo  $-0,1 \text{ V}$  iki  $-0,5 \text{ V}$ , esant  $20 \text{ mV/s}$  potencialo skleidimo greičiui.

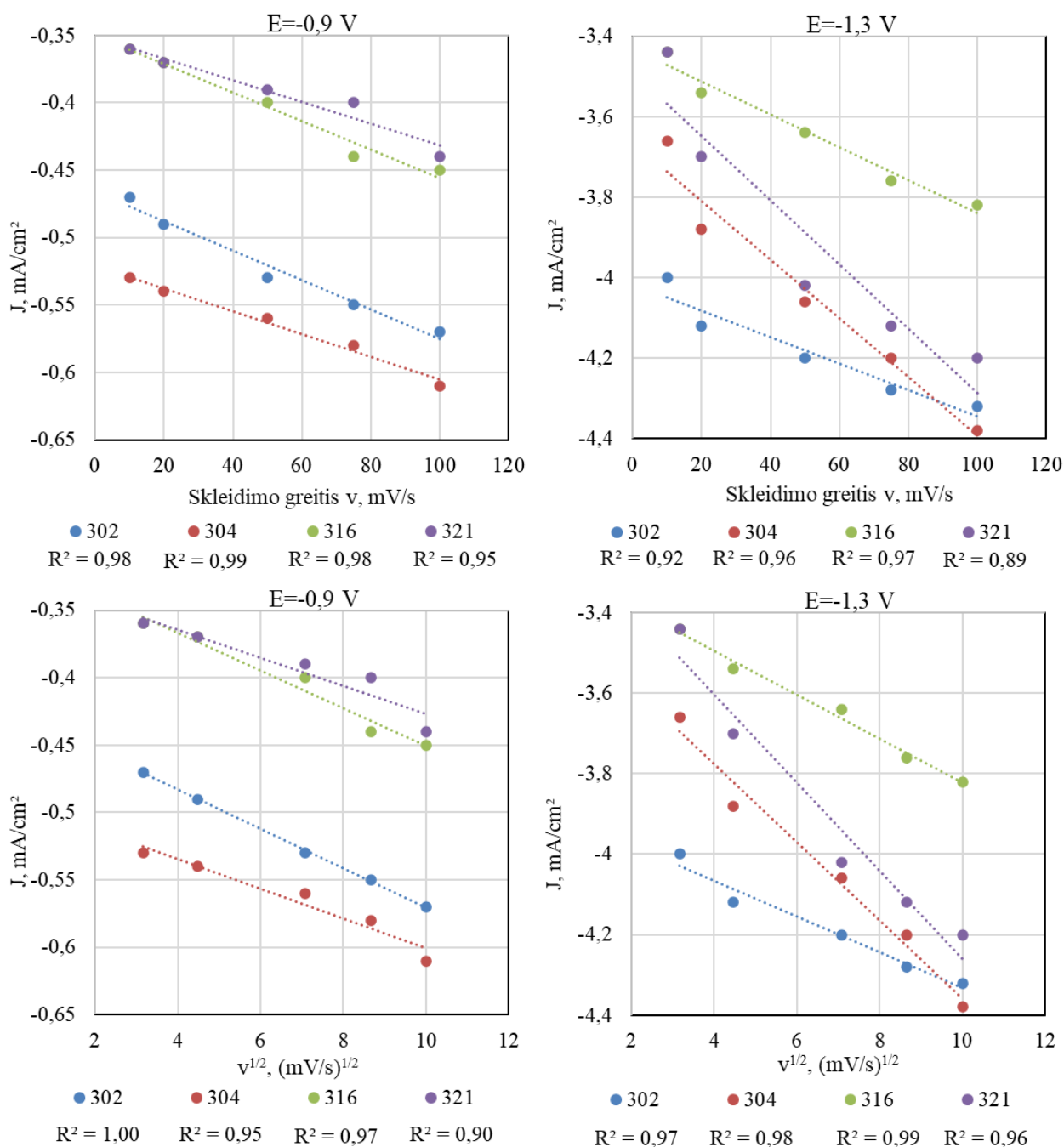
Matome, kad elektrocheminės reakcijos prasideda maždaug ties 0,3 V potencialu, greičiausiai didėja AISI 302 srovės tankis. b dalyje pateikiamos srovės tankio vertės esant didžiausiam nitrato jonų redukcijos intensyvumui – ties -0,9 V potencialu, čia didžiausiu aktyvumu pasižymi AISI 304 plienas. c dalyje matomos srovės tankio vertės esant didžiausiam matuotam potencialui – 1,3 V, šioje srityje aktyviai skiriasi vandenilis, matome, kad šią reakciją aktyviausiai katalizuoja AISI 302 plienas.



**21 pav.** Katodinės tiesinio skleidimo voltamperometrijos grafikai, gautos skirtingų AISI markių nerūdijančio plieno elektrodų potencialą skleidžiant 20 mV/s greičiu 0,1 mol/l KNO<sub>3</sub> bei 0,1 mol/l K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale; srovės tankio vertės esant -0,5 V (a), -0,9 V (b) ir -1,3 V (c)

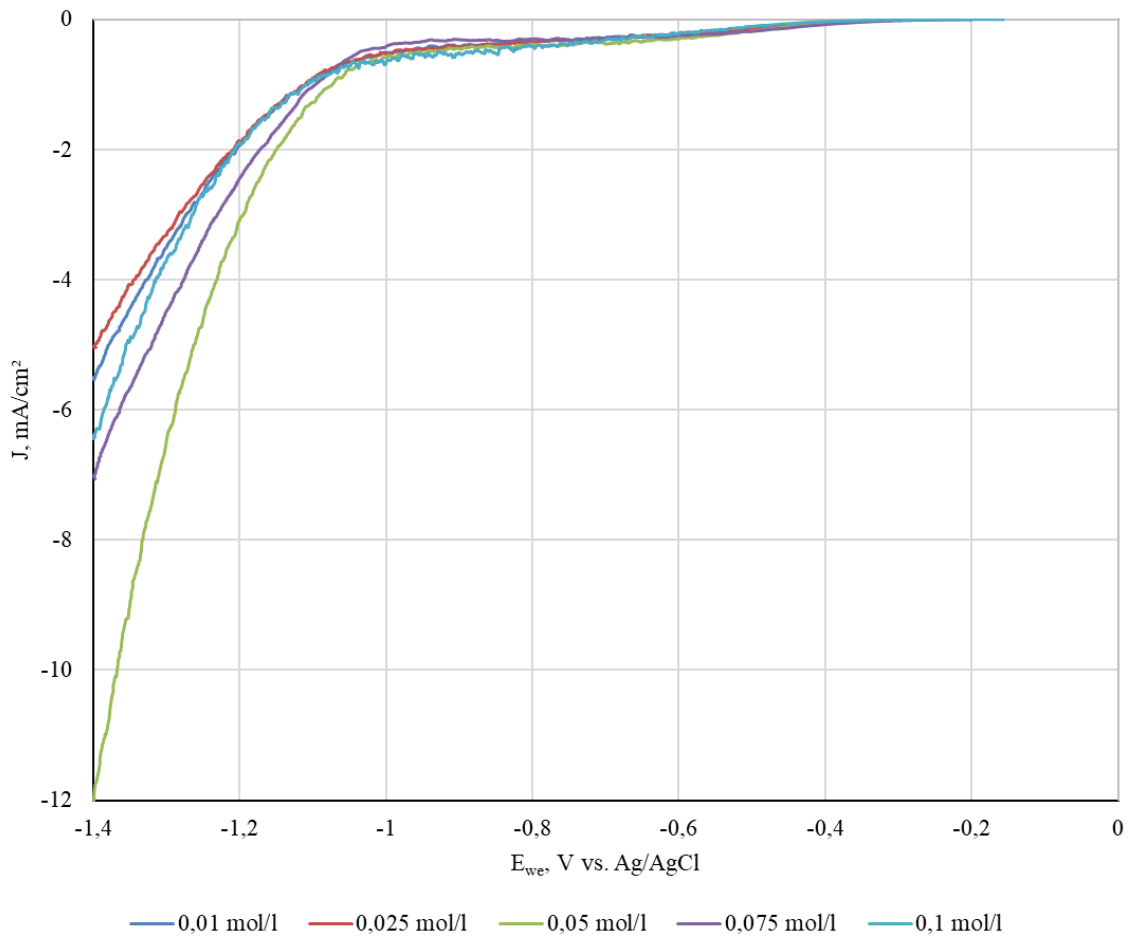
Potencialo skleidimo greičio įtaka srovės tankiui grafinė priklausomybė pateikiama 22 paveiksle. Srovės tankio vertės pateikiamos esant -0,9 V ir -1,3 V potencialui. Pastaruoju atveju didesnis srovės tankis pasiekiamas naudojant AISI 302 plieną, o esant -0,9 V potencialui aktyvesnis yra AISI 304 plienas. Didinant srovės skleidimo greitį didėja ir srovės tankio vertė. Kai kuriais atvejais negaunama

tiesinė duomenų priklausomybė, todėl naudotos  $v^{1/2}$  skleidimo greičio vertės, taip galima gauti tiesės lygtį aprašančią srovės tankio priklausomybę nuo skleidimo greičio.

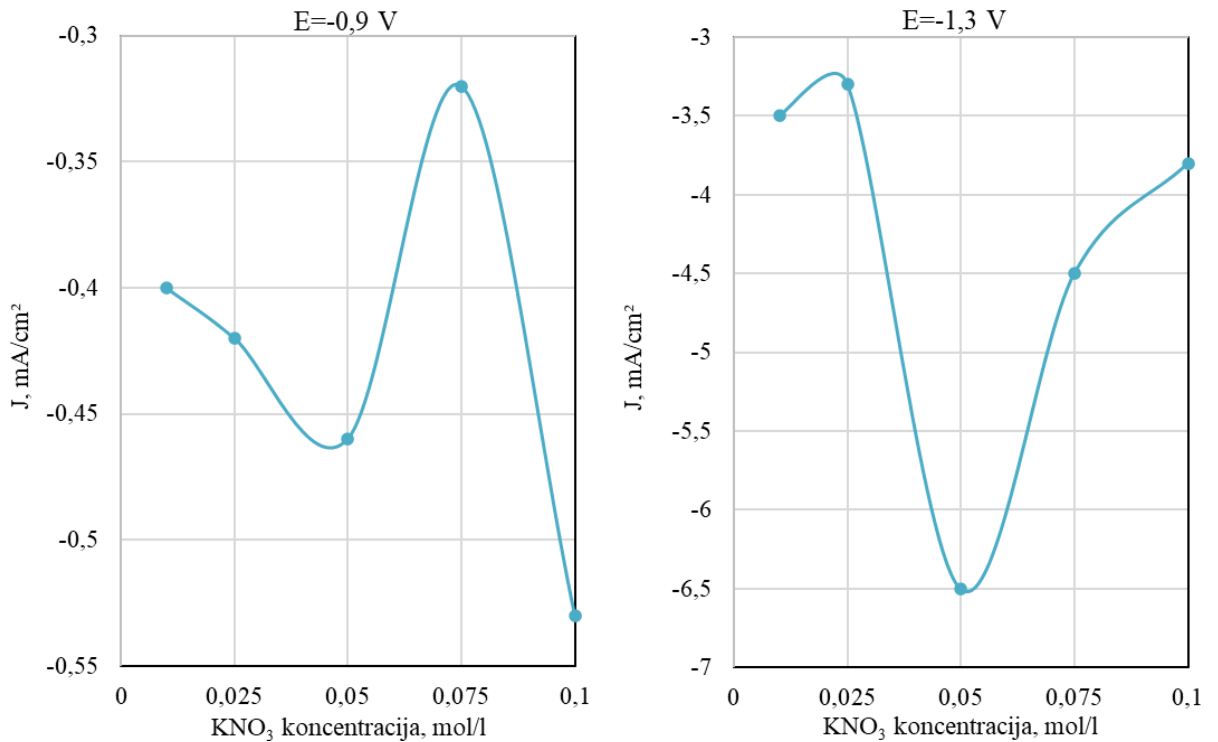


**22 pav.** Srovės tankio priklausomybė nuo potencialo skleidimo greičio grafinė priklausomybė esant -0,9 V ir -1,3 V potencialui naudojant skirtingus AISI markės nerūdijančius plienus. Elektrolitas 0,1 mol/l KNO<sub>3</sub> bei 0,1 mol/l K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalas

Elektrokatalitinei reakcijai didesnę efektą turėjo KNO<sub>3</sub> koncentracija. Ji buvo keičiama 0,01-0,1 mol/l ribose, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koncentracija išlaikyta pastovi 0,1 mol/l. Bandyto rezultatai pateikiami 23 paveiksle. Mažiausias aktyvumas pasireiškė esant 0,025 mol/l koncentracijai, o didžiausias – 0,05 mol/l. Šiais atvejais išmatuotas srovės tankis skiriasi daugiau nei dukart.



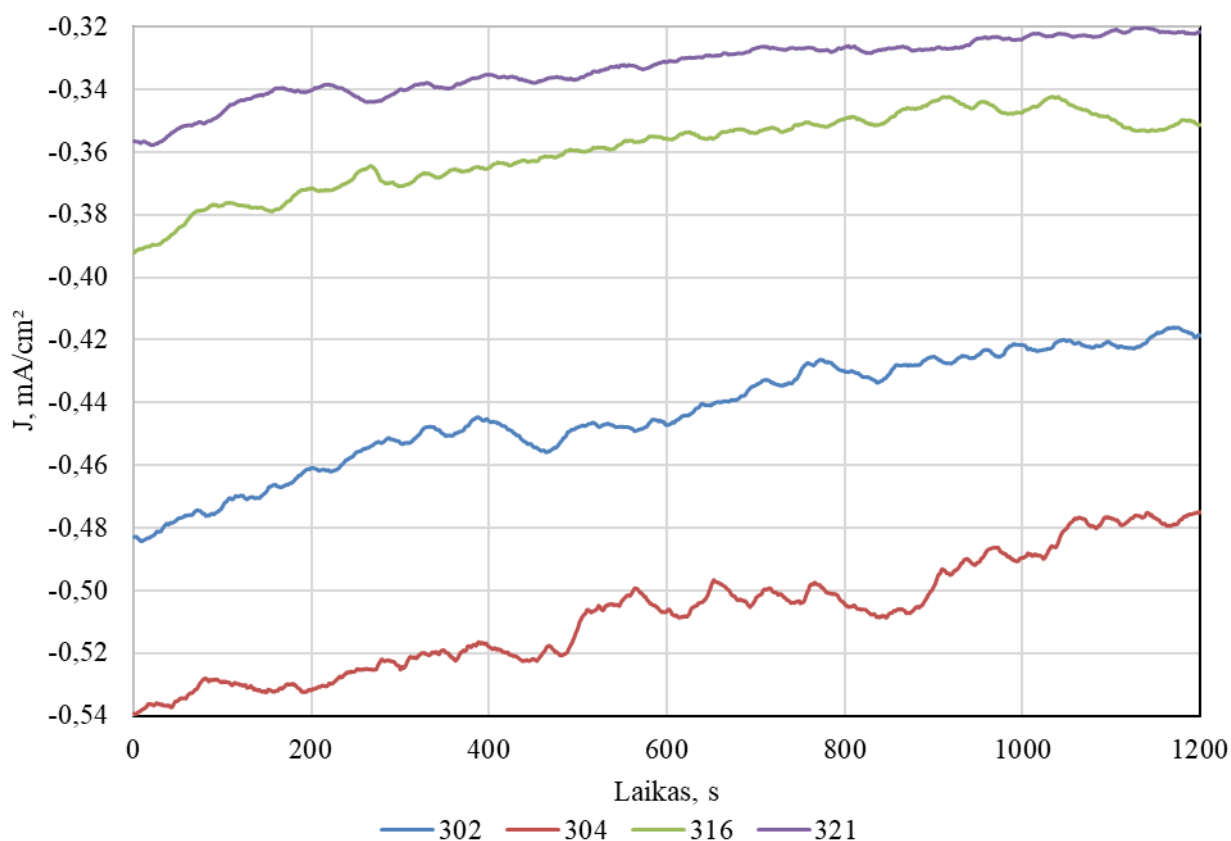
**23 pav.** Katodinės tiesinio skleidimo voltamperometrijos kreivės, gautos skirtingų AISI markių nerūdijančio plieno elektrodų potencialą skleidžiant 20 mV/s greičiu skirtingos koncentracijos  $\text{KNO}_3$  bei 0,1 mol/l  $\text{K}_2\text{SO}_4$  tirpale



**24 pav.** Srovės tankio priklausomybės nuo  $\text{KNO}_3$  koncentracijos grafikai esant -0,9 V ir -1,3 V potencialams,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  koncentracija 0,1 mol/l, elektrodas AISI 304.

24 paveiksle pateikiami srovės tankio priklausomybės nuo  $\text{KNO}_3$  koncentracijos grafikai esant  $-0,9$  V ir  $-1,3$  V potencialams. Naudota pastovi  $0,1$  mol/l  $\text{K}_2\text{SO}_4$  koncentracija,  $\text{KNO}_3$  koncentracija keista  $0,01$ - $0,1$  mol/l intervale. elektrodas AISI 304 plienas. Matome, kad srovės tankio priklausomybė nėra teisinė, esant  $-0,9$  V potencialui didžiausias aktyvumas pasiektas esant  $0,1$  mol/l  $\text{KNO}_3$  koncentracijai, o esant  $-1,3$  V –  $0,05$  mol/l koncentracijai.

Didžiausias nitrato redukcijos aktyvumas tiesinio skleidimo voltamperometrijos kreivėse matomas maždaug ties  $-1$  V potencialu, toliau išivyrėja vandenilio susidarymo reakcija. Katalizatoriaus aktyvumui įvertinti naudotos chronoamperometrinės kreivės esant  $-0,9$  V potencialui, ties kuriuo vis dar vyrauja nitrato redukcija. Tokiomis sąlygomis bandymas vykdytas 20 min, jo rezultatai pateikiami 25 paveiksle. Didžiausiu aktyvumu pasižymėjo AISI 304 plienas, kiek mažesniu AISI 302, tada AISI 316 ir AISI 321 plienai.



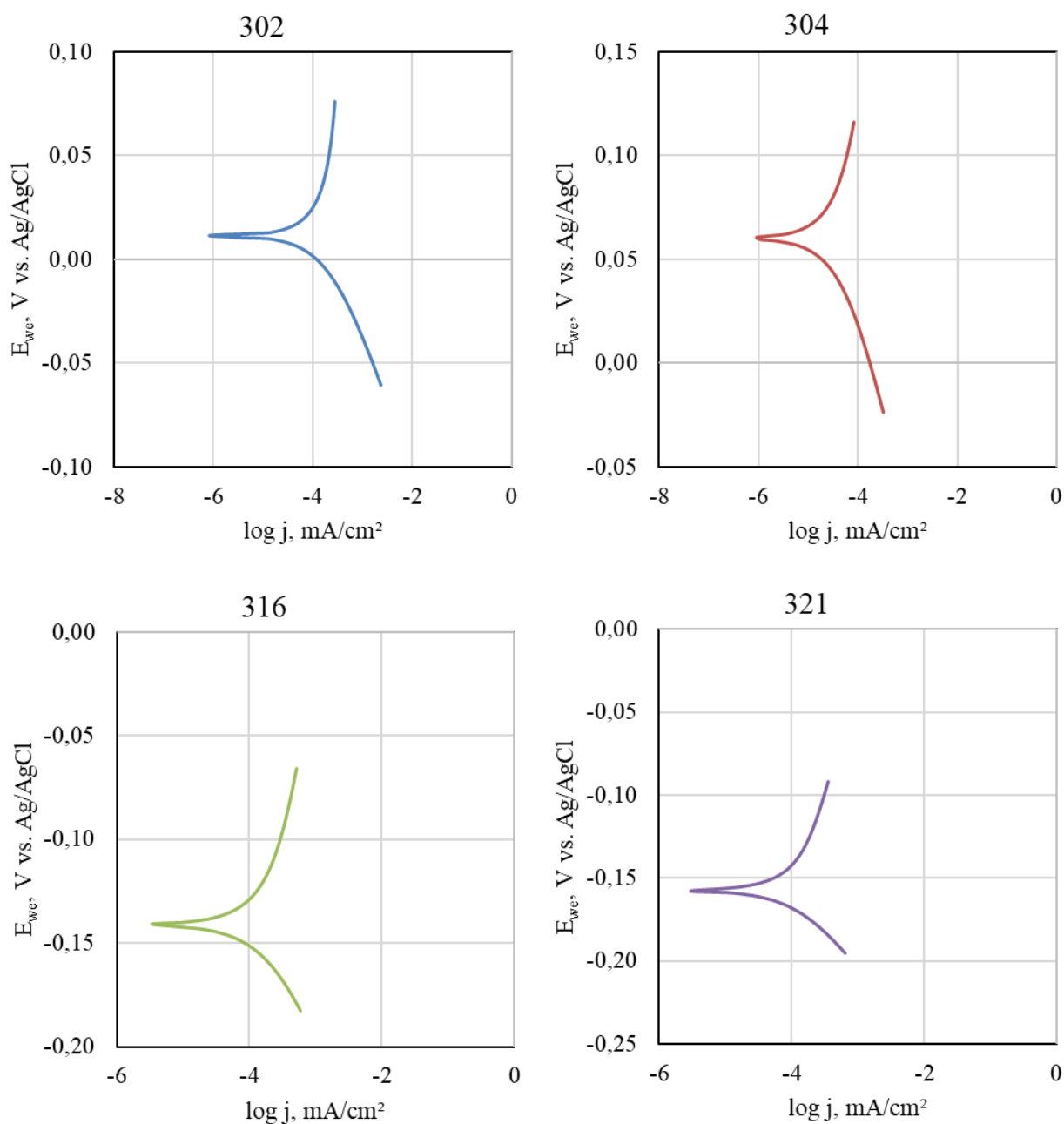
**25 pav.** Katodinės chronoamperometrinės kreivės skirtingiems AISI markės nerūdijančio plieno elektrodams esant  $-0,9$  V potencialui. Elektrolitas –  $0,1$  mol/l  $\text{KNO}_3$  ir  $0,1$  mol/l  $\text{K}_2\text{SO}_4$  vandeninis tirpalas

Siekiant įvertinti reakcijos vyksmą prieš ir po chronoamperometrijos bandymo matuotos nitrato koncentracijos. Tikslūs analizės metodai yra imlūs laikui ir reagentams, be to dėl didelio įvairių junginių kiekio tirpale pasireiškia stipri interferencija. Preliminarūs matavimai atlikti naudojant jonams specifinius vandens kokybės testus. Naudojant šiuos testus amonio jonų koncentracijos išmatuoti nepavyko, tai galėjo lemti trumpa bandymo trukmė, mažas katalizatoriaus selektyvumas amonio atžvilgiu bei per mažas reagentų jautrumas. Didžiausias nitrato kiekis nustatytas naudojant AISI 302 bei AISI 321 plienus. Nedidelis nitrato kiekis aptinkamas ir pradiniam tirpale. Matavimų rezultatai pateikiami 5 lentelėje.

**5 lentelė.** Bandymo metu išmatuotos nitrito bei amonio koncentracijos

Koncentracija, mg/l	Prieš bandymą	Po bandymo			
		302	304	316	321
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,15	0,6	0,4	0,4	0,6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Katalizatorių stabilumas yra itin svarbi savybė, ji kartu su aktyvumu ir katalizatoriaus kaina lemia jo pritaikymą. AISI nerūdijančių plienų elektrodų stabilumui įvertinti atlikta potenciodinaminė poliarizacija. Tuo tikslu 2 mV/s greičiu potencialas keičiamas 200 mV verte teigiama bei neigiama kryptimi aplink nusistovėjusį atviros grandinės potencialą. Sudaryti grafikai ir atlikta Tafel ekstrapoliacijos analizė, apskaičiuotas plienų korozijos greitis. Šie grafikai pateikiami 26 paveiksle, o jų rezultatai 6 lentelėje.



**26 pav.** Tafel ekstrapoliacijos analizės grafikai

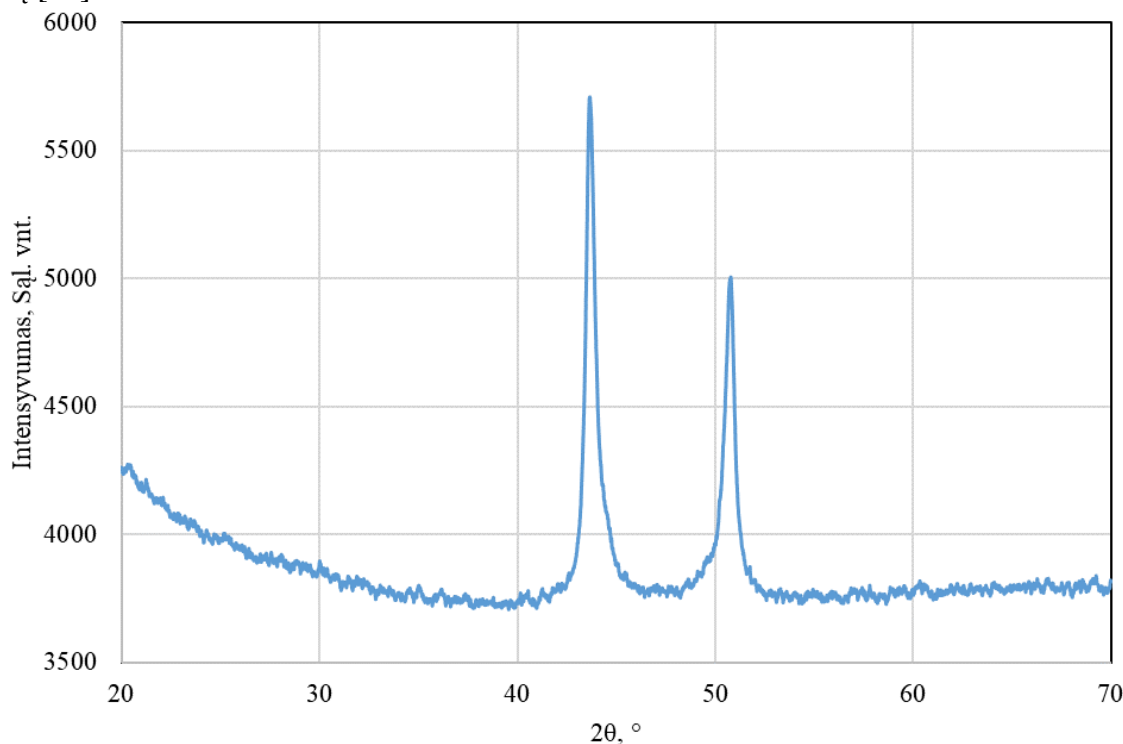
Kaip matome iš 6 lentelės duomenų korozijos srovės tankis bei korozijos greitis mažiausi yra AISI 304 plienui, tai reiškia, kad jis yra stabiliausias ir galėtų ilgiausiai veikti elektrolizeryje kaip elektrokatalizatorius. Didžiausia korozija pasižymi AISI 302 plienas, panašia korozija pasižymi ir AISI 316 plienas.

**6 lentelė.** AISI plienų korozijos 0,1 mol/l KNO<sub>3</sub> + 0,1 mol/l K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite parametrai

Plienas	Korozijos potencialas E <sub>corr</sub> , mV	Korozijos srovės tankis I <sub>corr</sub> , μA/cm <sup>2</sup>	Korozijos greitis, mm/ m.
AISI 302	11,47	0,246	7,10·10 <sup>-4</sup>
AISI 304	60,35	0,049	1,41·10 <sup>-4</sup>
AISI 316	-141,26	0,224	6,43·10 <sup>-4</sup>
AISI 321	-157,40	0,133	3,85·10 <sup>-4</sup>

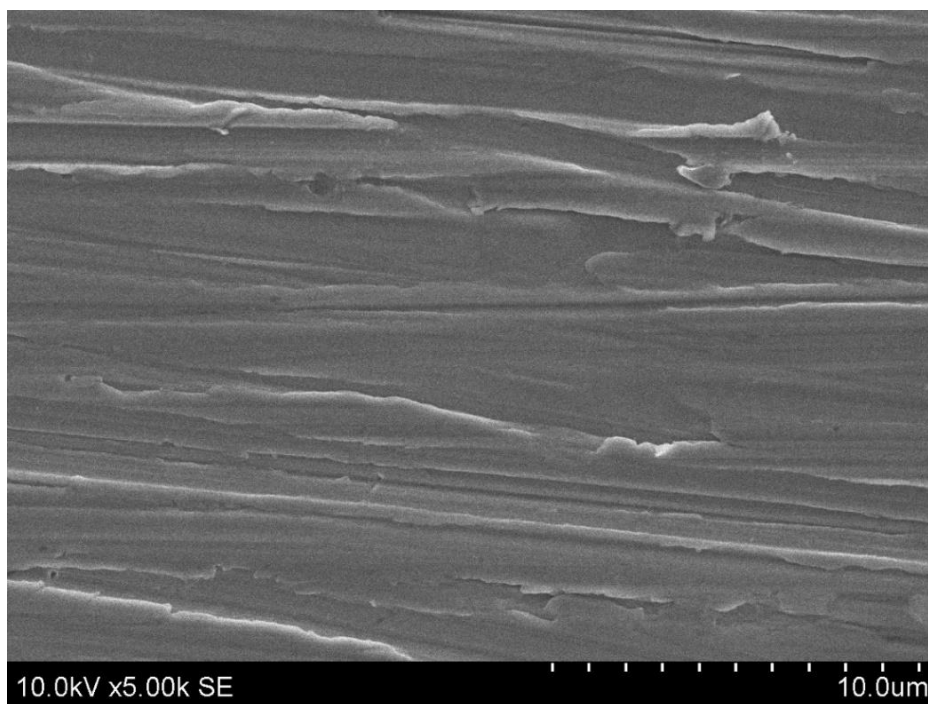
### 2.2.3. AISI 304 struktūros nustatymas

Naudojant Rentgeno difrakcinę analizę nustatyta fazinė nerūdijančio plieno AISI 304 sudėtis. 27 paveiksle pateikta šio plieno rentgenograma. Jame matomos dvi ryškios smailės ties 43,7° ir 50,8° 2θ vertėmis, remiantis literatūra jos rodo austenito (γ-Fe) buvimą. Austenitas yra plačiai naudojamas įvairiuose nerūdijančiuose plienuose, jis lemia didesnę anglies tirpumą. Austenitas padidina plieno kietumą [61].



**27 pav.** AISI 304 plieno rentgenograma

28 paveiksle pateikiama skenuojančiu elektroniniu mikroskopu atlikta 304 nerūdijančio plieno paviršiaus nuotrauka. Matomas vaizdas yra priartintas 5000 kartų, paviršiuje yra daug lygiagrečių linijų, kurios parodo, kad plienas buvo mechaniškai apdirbtas, nelygumai paviršiuje yra nežymūs.



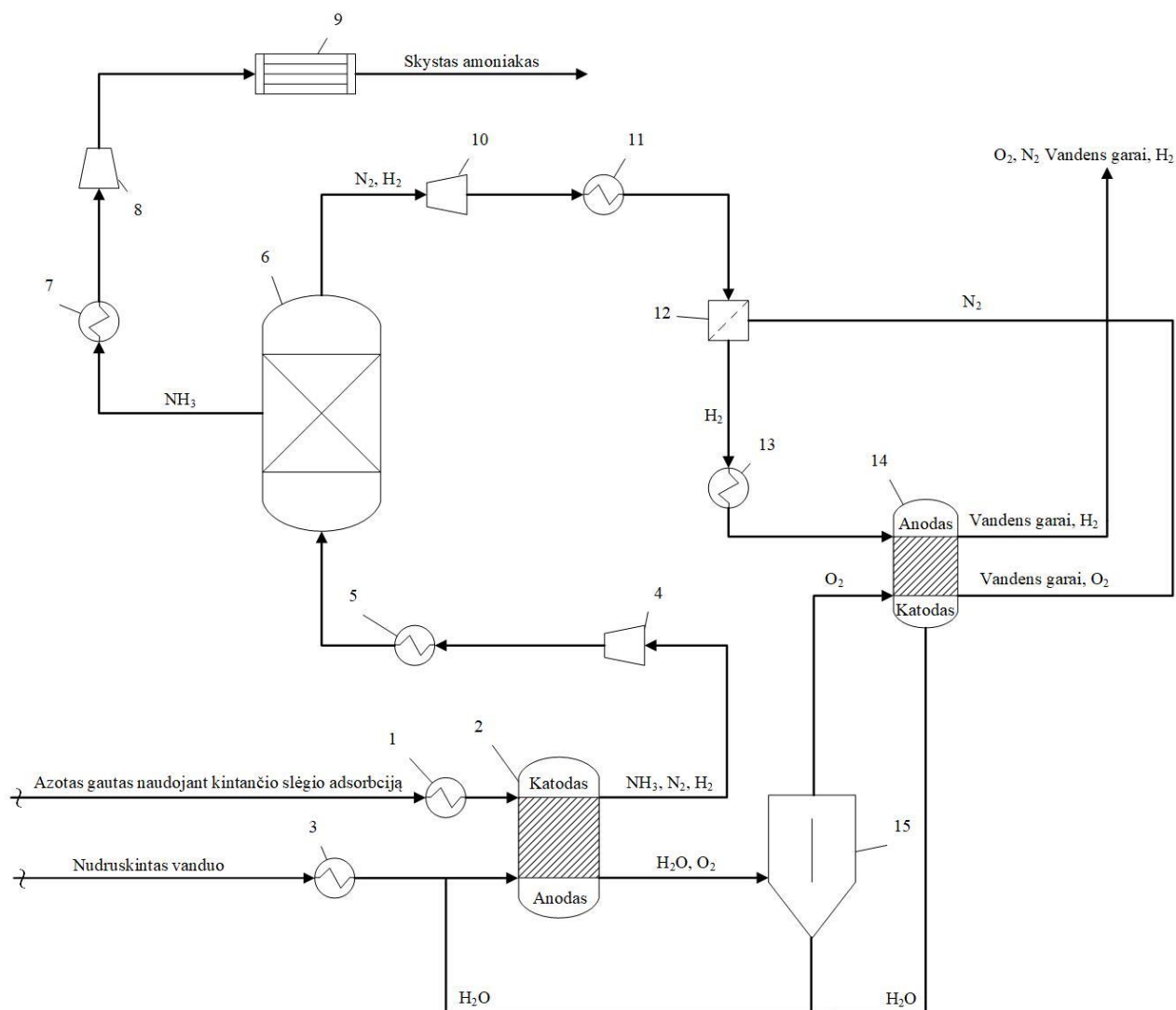
**28 pav.** AISI 304 plieno skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotrauka



### 3. Inžinerinė dalis

#### 3.1. Technologinės prielaidos žaliojo amoniako gamybai

Tiesioginės elektrocheminės amoniako sintezės iš vandens ir azoto technologijos dar nėra pasiekusios pramoninių gamybos lygio, tokia technologija yra aktyviai tiriama ir testuojama mažame mastelyje. Tai ypač aktualu siekiant įdiegti nedidelės apimties žaliojo amoniako gamyklas šalia atsinaujinančios energijos šaltinių. Tarptautinių ekspertų vertinimu, būdingos energijos sąnaudos 1 t amoniako pagaminti Haber-Bosch metodu siekia 8,3-9,7 kWh/kg NH<sub>3</sub>. Skaičiavimo rezultatai rodo, kad elektrocheminės amoniako sintezės energijos sąnaudos gali siekti 11,1-12,5 kWh/kg NH<sub>3</sub>, tačiau pramoninį diegimą riboja elektrokatalizatorių efektyvumas. 29 paveiksle pateikiama potenciali elektrokatalitinės azoto redukcijos principinė technologinė schema.



**29 pav.** Principinė tiesioginės amoniako sintezės schema: 1, 3, 11, 13 - šildytuvai; 2 – elektrolizeris; 4, 8 - kompresoriai; 5, 7 - aušintuvai; 6 – absorberiai; 9 – kondensatorius; 10 – turbina; 12 – membraninis filtras; 14 – vandenilinis kuro elementas; 15 – separatorius [37]

Azotas iš oro srauto atskiriamas naudojant kintančio slėgio adsorbcijos technologiją, kuri sunaudoja apie 0,35 kWh energijos 1 kg azoto pagaminti. Proceso metu deguonis iš oro srauto adsorbuojamas kolonoje su molekuliniais anglies sietais. Prisotinus adsorbentą slėgis sumažinamas ir vykdoma regeneracija, tuo tarpu adsorbcija vyksta kitoje kolonoje. Šis būdas esant mažiems gamybos

našumams yra ekonomiškė nei įprastinė kriogeninė oro separacija. Tokiu metodu gaunamas 99,8% grynumo azotas. Atkreiptinas dėmesys į tai, kad elektrocheminei amoniako sintezei deguonis didelio poveikio neturi, lyginant su Haber-Bosch sinteze. Tačiau labai svarbu, kad tiekiamas oras būtų sausas, nes drėgmė gali pakenkti molekulinę anglies sietų efektyvumui. Įprasti tiekiamo oro parametrai yra 10-25 °C temperatūra ir 4-13 bar slėgis. Kintančio slėgio adsorbcijos technologija gali sumažinti energijos poreikį ir duoda gerus ekonominius rezultatus, kai amoniako gamybos našumas yra 0,1-10 t/h. Atskirtas azotas pašildomas šildytuve 1 iki 60 °C ir tiekiamas į elektrolizerio 2 katodinę sritį.

Į anodinę elektrolizerio sritį tiekiamas nudruskintas ir šildytuve 3 pašildytas vanduo. Vykstant elektrocheminei reakcijai anodinėje srityje susidarę protonai per jiems laidžią membraną juda į katodinę sritį, kurioje katalizatoriaus paviršiuje susidaro amoniakas. Kaip šalutinis produktas susidaro vandenilis.

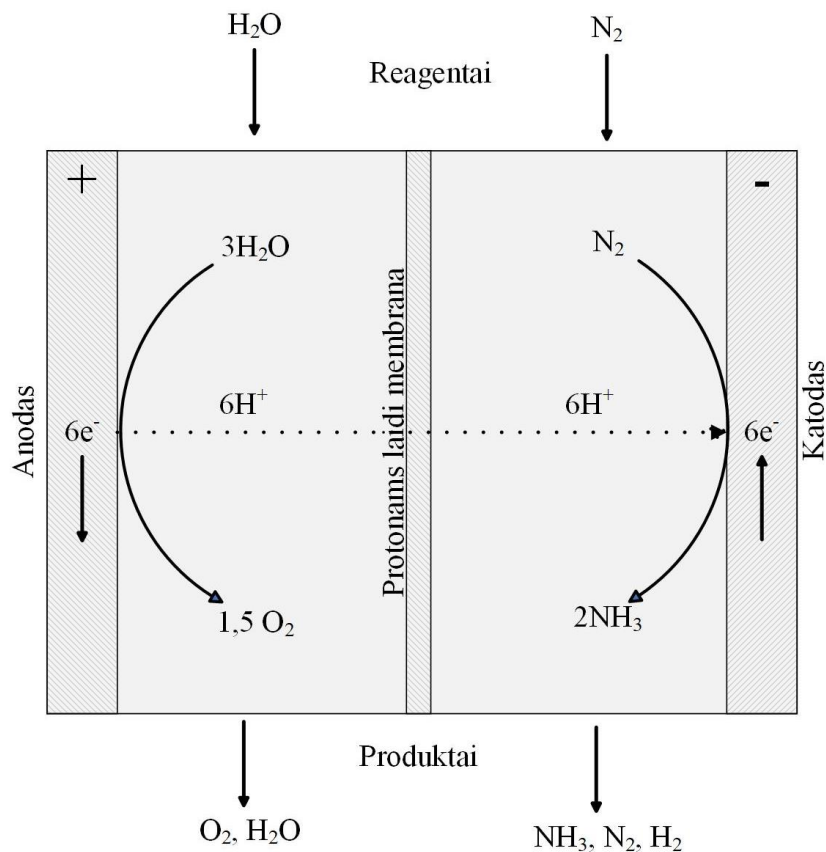
Reakcijos mišinys iš elektrolizės celės 2 suslegiamas kompresoriumi 4 iki 20 bar slėgio, atvėsinamas aušintuve 5 iki 167 °C. Amoniakas atskiriamas iš reakcijos srauto naudojant absorberį 6. Jame iš dujų srauto amoniakas yra absorbuojamas, prisotinus absorbentą, vyksta regeneracija absorbentą kaitinant iki 500 °C esant 13 bar slėgiui. Vykstant regeneracijai dujų srautas iš elektrolizerio 2 tiekiamas į kitą absorberį lygiagrečių absorberį. Amoniako atskyrimas naudojant adsorbciją leidžia išvengti su dideliu slėgiu susijusių energijos sąnaudų. Šis būdas yra lengviau suderinamas su nepastovia atsinaujinančia energija, taip pat yra efektyvesnis esant mažiems našumams – 0-24 t/d. Atskirtas amoniakas suskystinamas jį atvėsinant aušintuve 7 iki 56 °C ir suslegiant iki 23,4 bar slėgio kompresoriuje 8. Suskystintas amoniakas tiekiamas į saugyklą.

Likusių dujų srauto, kurį daugiausiai sudaro azotas ir vandenilis, slėgis sumažinamas nuo 20 iki 3 bar turbinoje 10, pašildomas iki 30 °C šildytuve 11 ir yra tiekiamas išskaidymui į komponentus membraniniame filtre 12. Atskirtas vandenilis pašildomas šildytuvu 13 ir tiekiamas į vandenilinio kuro elemento 14 anodinę sritį. Į katodinę kuro elemento pusę tiekiamas deguonis susidaręs elektrolizeryje 2 ir atskirtas nuo vandens separatoriuje 15. Per praėjimą sureaguoja 82 % vandenilio. Kuro elementas leidžia sumažinti dėl šalutinės vandenilio susidarymo reakcijos elektrolizeryje 2 patirtus energijos nuostolius. Kuro elemente 14 susidarę vandens garai, nesureagavę reagentai kartu su membraniniame filtre 12 atskirtu azotu pašalinami į aplinką. Skystas vanduo iš katodinės kuro elemento 14 srities grąžinamas į elektrolizerio 2 anodinę sritį. Čia tiekiamas ir separatoriuje 15 atskirtas vanduo.

Bendras sistemos efektyvumas siekia 55 %. Modeliavimai rodo, kad sistemos požiūriu tiesioginė amoniako sintezė iš vandens ir azoto yra efektyvesnė nei sintezė, naudojant azotą ir atskirai elektrolizės būdu gautą vandenilį.

Amoniako sintezės elektrocheminės celės principinė schema pateikiama 30 paveiksle. Į celę tiekiami reagentai – vanduo ir azotas. Anodinėje srityje vanduo suskaidomas į deguonį ir teigiamus vandenilio jonus – protonus. Pastarieji per elektrolitą bei laidžią membraną juda link katodo. Elektronai juda priešinga kryptimi. Katodo paviršiuje adsorbuojasi vandenilio dujos, vykstant elektrokatalitinei reakcijai jos yra redukuojamos iki amoniako. Kartu vyksta ir vandenilio susidarymo reakcija, kuri daugeliu atveju lemia mažą srovinę išėigą. Reakcija vyksta 60 °C ir pasiekama 60 % srovinė išėiga, kai celės įtampa yra 1,7 V. Bendra celės įtampa yra aukštesnė nei atskirų sričių sumos dėl reakcijos vyksmui reikalingų viršįtampių, elektrolizerio konfigūracijos, naudojamų membranų, difuzijos

ribojimų, poliarizacijos. Kiek aukštesnė nei aplinkos temperatūra gali paspartinti reakciją bei padidinti srovinę išeią. Anodinėje srityje gaunamas vanduo ir deguonies, o katodinėje - amoniakas, azotas, vandenilis [37].



30 pav. Principinė tiesioginės amoniako sintezės elektrolizerio schema [37]

JAV Energetikos departamento vertinimu, norint praktikoje įdiegti šį amoniako gamybos metodą, reikia pasiekti tokius elektrocheminio proceso rodiklius: srovinė išeią – 90 %, amoniako susidarymo greitis apie  $10^{-6}$  mol/(s·cm<sup>2</sup>). Kol kas tokie rezultatai dar nėra pasiekti, tačiau stebimas nuolatinis progresas. Šiuo metu vienas geriausių oficialiai paskelbtų rezultatų – srovinė išeią siekia apie 65 %, o amoniako susidarymo greitis apie  $10^{-9}$  mol/(s·cm<sup>2</sup>) naudojant Ru/anglies elektrokatalizatorių.

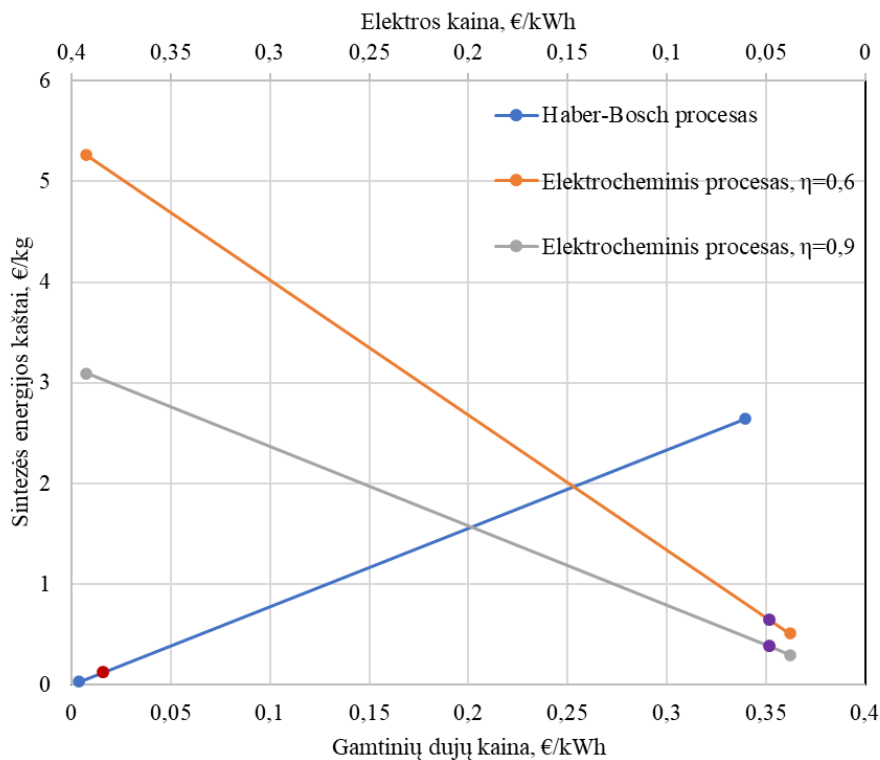
### 3.2. Ekonominis įvertinimas

Kaina yra vienas iš pagrindinių faktorių lemiančių gamybos būdo pasirinkimą. Tiesioginė elektrocheminė amoniako sintezė iš azoto ir vandens vertinama kaip viena patraukliausių alternatyvų Haber-Bosch procesui, tačiau svarbu įvertinti kokiomis sąlygomis toks gamybos būdas yra ekonomiškai naudingas. Elektrocheminės gamybos įrangos kaina dėl sparčiai kintančių technologijų nebuvo vertinama, atsižvelgiama tik į potencialius sintezės energijos kaštus. Elektrocheminės gamybos energijos sąnaudos apskaičiuojamos pagal lygtį [37]:

$$E_S = \frac{V_{\text{cell}} \cdot n \cdot F}{3,6 \cdot 10^6 \cdot n_f} \quad (40)$$

čia  $E_S$  – specifinės energijos sąnaudos, kWh/mol;  $V_{\text{cell}}$  – elektrocheminės celės įtampa, V;  $n$  – pernešamas elektronų kiekis 1 mol produkto, mol;  $F$  – Faradėjaus konstanta, lygi 96485 C/mol;  $n_f$  – srovinė išeią, vnt. dal.

Esant 90 % srovinei išėigai bei 1,5 V elektrocheminės celės įtampai kilogramui amoniako pagaminti reikia 7,88 kWh energijos, apskaičiuotos vertės yra artimos rastoms literatūroje. Toks efektyvumas dar negali būti pasiektas, tačiau tikėtina, kad ateityje ši vertė bus pasiekama. Labiau tikėtina pasiekti 60 % esant 1,7 V celės įtampai, tokiomis sąlygomis reakcijai reikalingas energijos kiekis išaugtų iki 13,4 kWh. GPBG Haber-Bosch procese pasiekiamos 7,78 kg/kg<sub>NH<sub>3</sub></sub> energijos sąnaudos [37, 62].



**31 pav.** Amoniako sintezės energijos kaštų priklausomybė nuo elektros bei gamtinių dujų kainos

31 paveiksle pateikiamas kilogramui amoniako pagaminti reikalingos energijos kainų palyginimas. Parinktos aukščiausios bei žemiausios energijos kainų vertės Europoje per pastaruosius 5 metus. Raudonas ir violetinis taškai atitinkamai žymi vidutinės gamtinių dujų ir iš atsinaujinančių energijos šaltinių gautos elektros kainas [63, 64].

Iš grafiko duomenų matyti, kad elektrocheminė sintezė ekonomiškesnė tik tuo atveju kai gamtinių dujų kaina yra neįprastai aukšta – viršija 0,25 €/kWh vertę, o elektros kaina yra mažesnė nei 0,2 €/kWh. Pavyzdžiui, esant sudėtingai geopolitinei situacijai ir naudojant atsinaujinančių išteklių energiją, nes elektros kaina yra iš dalies priklausoma nuo gamtinių dujų kainos ir esant tokiai situacijai yra aukštame lygyje. Esant 90 % srovinei išėigai energijos sąnaudos yra artimos Haber-Bosch procesui, todėl energijos kaštai priklauso tik nuo energijos šaltinio kainos.

Kita vertus, dabartinė Haber-Bosch sintezė yra patraukti tik esant itin dideliems našumams, elektrocheminės gamybos mastelį galima gerokai lengviau didinti bei mažinti. Taip pat, didelės reikšmės turės emisijų mažinimas, jau dabar didelius kiekius CO<sub>2</sub> į aplinką išmetančios įmonės turi įsigyti papildomus apyvartinius taršos leidimus, kurių kaina svyruoja ties 100 €/tCO<sub>2</sub> riba [65, 66].

## 4. Darbuotojų sauga ir sveikata

### 4.1. Amoniakos keliami pavojai

Amoniakas yra pavojingas sveikatai, jis sukelia kvėpavimo takų nudegimus, dirgina odą, didelė koncentracija stipriai dirgina centrinę nervų sistemą ir gali sukelti traukulius [67]. Toksiškas amoniako poveikis pasireiškia jo koncentracijai viršijus 2000 ppm ribą, aštrų amoniako kvapą žmogaus uoslė gali aptikti esant 10-20 ppm [6, 10]. Amoniakos trumpalaikio ir ilgalaikio poveikio ribiniai dydžiai atitinkamai yra 50 ppm ir 20 ppm. Amoniaką apsinešusį asmenį reikia nedelsiant išnešti į gryną orą. Amoniaką nuo odos pašalinti plaunant dideliu vandens kiekiu nuvilkus užterštus drabužius. Jam patekus į akis išsiimti lęšius ir skalauti vandeniu. Amoniakos saugos informacija pateikiama 7 lentelėje [68, 69].

7 lentelė. Amoniakos klasifikavimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) [69]

Pavojingumo klasė	Kategorija	Pavojingumo frazė
Degios dujos	2	H221: Degios dujos.
Suspaustos dujos	Praskiestos dujos	H280: Turi slėgio veikianų dujų, kaitinant gali sprogti
Ūmus toksiškumas (Įkvėpimas – dujos)	3	H331: Toksiška įkvėpus.
Odos ėsdinimas	1B	H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.
Smarkus akių pažeidimas	1	H318: Smarkiai pažeidžia akis.
Ūmūs pavojai vandens aplinkai	1	H400: Labai toksiška vandens organizmams.
Lėtiniai pavojai vandens aplinkai	2	H411: Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus

32 paveiksle pateikiami amoniako laikymo bei transportavimo talpų įspėjamieji ženklai [69].



32 pav. Amoniakos saugos ženklai [68]

Į vandens telkinius bei aplinką patekęs amoniakas lemia bioįvairovės mažėjimą, eutrofikaciją, oro kokybės prastėjimą. Didžioji dalis trąšoms sunaudojamo amoniako yra išplaunama iš dirvožemio ar patenka į atmosferą [8].

### 4.2. Apsaugos ir prevencinės priemonės

Nelaimingų atsitikimų išvengti galima tinkamai susipažinus su darbo priemonėmis ir naudojamomis medžiagomis. Svarbi tinkama darbuotojų kvalifikacija bei apmokymas. Prieš pradėdami darbą jie turi būti apmokomi jų darbo srityje, susipažinti su bendrąja darbo sauga. Avarines situacijas imituojančios pratybos leidžia pasiruošti ir greičiau sureaguoti į kilusią grėsmę ir efektyviau likviduoti jos padarinius. Gamybinės bei kitos įmonės dirbančios su pavojingomis cheminėmis medžiagomis privalo paruošti avarinius planus [68].

Siekiant išvengti nelaimingų atsitikimų amoniaką laikyti atokiai nuo šilumos šaltinių, liepsnos bei žiežirbų, stengtis, kad nepatektų į aplinką. Dirbant su amoniaku neįkvėpti dujų, naudoti asmenines

apsaugos priemonės – pirštines, apsauginius drabužius, apsauginius akinius, šias priemones privalo suteikti darbdavys. Amoniakų užterštoje aplinkoje ribotą laiką galima būti naudojant dujų kaukę su K tipo filtravimo dėžutėmis [68, 69].

Patalpose, kuriose saugomas amoniakas ar dirbama su juo turi būti užtikrintas pakankamas patalpų vėdinimas, ištraukiamoji ventiliacija. Tokiose patalpose reikalingi amoniako dujų davikliai, kurie informuotų apie jo nuotėkį [68]. Amoniakas laikomas plieninėse talpose bei jo laikymui pritaikytuose balionuose. Nesandarumo atveju atšaldytas amoniakas pasišalina lėčiau nei iš slėginės talpos. Žymūs amoniako nuotėkiai yra itin reti, jie dažniausiai pasitaiko transportavimo metu. Tinkamai pagaminta, prižiūrima ir naudojama saugojimo talpa turi mažą tikimybę pavojingam nuotėkiui [70].




Slėginės talpos su pavojingomis medžiagomis turi būti registruojamos potencialiai pavojingų įrenginių registre. Savininkas ar kitas atsakingas asmuo turi atlikti tokių indų nuolatinę priežiūrą, paruošti juos periodiniam tikrinimui, nedelsiant pašalinti gedimus, dėl kurių gali kilti avarija [71].

Nors išsiliejimo tikimybė maža, reikia, atkreipti dėmesį, kad jo padariniai gali būti itin rimti, ypač tankiai apgyvendintose teritorijose. Todėl rekomenduojama amoniaką sandėliuoti atokiau nuo gyvenamųjų namų, ligoninių ar kitų įstaigų. Dėl nuotėkių kilę gaisrai ir sprogimai pavojų kelia palyginti nedidelėje teritorijoje, tačiau toksiškas poveikis – garai, dūmai, vandens tarša neišvengiami gerokai didesniu mastu [70]. Kilus gaisrui amoniako negalima gesinti anglies dioksidu bei vandens srove, naudoti sausų miltelių gesintuvus, gesinimo putas arba purkšti vandenį. Neleisti nuotekoms patekti į kanalizaciją bei vandens šaltinius [69].











### 4.3. Bandymuose naudotos pavojingos cheminės medžiagos

Bandymo metu buvo naudojamos šios pavojingos cheminės medžiagos: kalio nitratas bei testai amonio ir nitrito koncentracijoms vandenyje nustatyti. Šiuos testus sudaro keli tirpalai, kurių sudėtyje yra acto rūgšties, natrio hidroksido, natrio hipochlorito, 2-propanolio. Šioms medžiagoms patekus ant odos ar į akis reikia jas nedelsiant nuplauti ir skalauti vandeniu. Kilus gaisrui nenaudoti vandens srovės gesinimui. Bandymų metu naudotų pavojingų cheminių medžiagų klasifikavimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) pateikiamas 8 lentelėje [54, 55, 72].

**8 lentelė.** Bandymuose naudotos pavojingos medžiagos ir jų saugos duomenys [54, 55, 72]

Cheminė medžiaga	Pavojingumo frazė	Atsargumo frazė	Įspėjamieji ženklai
Kalio nitratas	H272: Gali padidinti gaisrą, oksidatorius.	P210: Laikyti atokiau nuo atviros liepsnos ir karštų paviršių. Nerūkyti. P220: Laikyti/sandėliuoti atokiau nuo degių medžiagų.	
JBL NO2 1	H226: Degus skystis ir garai. H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. H318: Smarkiai pažeidžia akis.	P101: Jei reikalinga gydytojo konsultacija, su savimi turėkite produkto talpyklą ar jo etiketę. P102: Laikyti vaikams neprieinamoje vietoje. P303+P361+P353: PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle]. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: Atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. P501a: Turinį/talpyklą šalinti pagal vietinį reguliavimą.	 

## 8 lentelės tęsinys

Cheminė medžiaga	Pavojingumo frazė	Atsargumo frazė	Ispėjamieji ženklai
JBL NO2 2	H226: Degus skystis ir garai. H319: Sukelia smarkų akių dirginimą.	P101: Jei reikalinga gydytojo konsultacija, su savimi turėkite produkto talpyklą ar jo etiketę. P102: Laikyti vaikams neprieinamoje vietoje. P303+P361+P353: PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle]. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: Atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.	 
JBL NH4 1	EUH031: Kontaktuojama su rūgštimis išskiria toksiškas dujas. H225: Labai degus skystis ir garai. H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. H336: Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. H400: Labai toksiška vandens organizmams. H411: Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	P101: Jei reikalinga gydytojo konsultacija, su savimi turėkite produkto talpyklą ar jo etiketę. P102: Laikyti vaikams neprieinamoje vietoje. P303+P361+P353: PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle]. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: Atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. P501a: Turinį/talpyklą šalinti pagal vietinį reguliavimą.	   
JBL NH4 2	EUH031: Kontaktuojama su rūgštimis išskiria toksiškas dujas. H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. H318: Smarkiai pažeidžia akis. H400: Labai toksiška vandens organizmams. H411: Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	P101: Jei reikalinga gydytojo konsultacija, su savimi turėkite produkto talpyklą ar jo etiketę. P102: Laikyti vaikams neprieinamoje vietoje. P303+P361+P353: PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle]. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: Atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. P501a: Turinį/talpyklą šalinti pagal vietinį reguliavimą.	 
JBL NH4 3	H225: Labai degus skystis ir garai. H315: Labai degus skystis ir garai. H319: Sukelia smarkų akių dirginimą. H336: Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.	P101: Jei reikalinga gydytojo konsultacija, su savimi turėkite produkto talpyklą ar jo etiketę. P102: Laikyti vaikams neprieinamoje vietoje. P303+P361+P353: PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle]. P305+P351+P338: PATEKUS Į AKIS: Atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. P501a: Turinį/talpyklą šalinti pagal vietinį reguliavimą.	 

## Išvados

1. Ištirtos AISI markės nerūdijančių plienų elektrokatalitinės savybės nitrato jonų redukcijos reakcijoje, nustatyta, kad jų aktyvumas nitrato redukcijos reakcijose išsidėsto tokia seka AISI 304 > AISI 302 > AISI 321 > AISI 316.
2. Įvertintas nitrato redukcijos mechanizmas, gautos Tafel konstantos b vertės lygios 330-400 mV/dec. Jos rodo sudėtingą vykstančių procesų prigimtį. Reakcijos mišinyje užfiksuoti nitrito jonai, tikslesniam proceso įvertinimui reikalingi tolesni tyrimai.
3. Atlikus eksperimentinius plienų korozijos tyrimus, nustatytas didžiausiu atsparumu pasižymėjęs AISI markės plienas – AISI 304, jo korozijos greitis lygus 0,14 μm per metus.
4. Pateikta technologinė elektrocheminės azoto redukcijos į amoniaką schema. Apskaičiuota, kad toks gamybos būdas yra ekonomiškai naudingas, kai gamtinių dujų kaina viršija 0,25 €/kWh ribą, o elektros kaina žemesnė nei 0,2 €/kWh.



## Literatūros sąrašas

1. LAN, R. ir kt. Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, no. 2, p. 1482–1494. [žiūrėta 2022-05-28]. Prieiga per: doi:10.1016/j.ijhydene.2011.10.004
2. Executive Summary – Ammonia Technology Roadmap – Analysis, *IEA*. [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-30]. Prieiga per: <https://www.iea.org/reports/ammonia-technology-roadmap/executive-summary>
3. RITCHIE, H. ir kt. CO<sub>2</sub> and Greenhouse Gas Emissions. *Our World in Data* [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2022-05-30]. Prieiga per internetą: <https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions>.
4. FARIA, J.A. Renaissance of ammonia synthesis for sustainable production of energy and fertilizers. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2021. Vol. 29, p. 100466. [žiūrėta 2022-06-06]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452223621000225>
5. QING, G. ir kt. Recent Advances and Challenges of Electrocatalytic N<sub>2</sub>Reduction to Ammonia. *Chemical Reviews* [interaktyvus]. 2020. Vol. 120, no. 12, p. 5437–5516. [žiūrėta 2022-06-10]. Prieiga per internetą: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemrev.9b00659>
6. ERDEMIR, D. DINCER, I. A perspective on the use of ammonia as a clean fuel: Challenges and solutions. *International Journal of Energy Research* [interaktyvus]. 2021. Vol. 45, no. 4, p. 4827–4834. [žiūrėta 2022-05-28]. Prieiga per internetą: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/er.6232>
7. NATIONAL MINERALS INFORMATION CENTER. Nitrogen Statistics and Information. *U.S. Geological Survey*. [interaktyvus]. 2022 [žiūrėta 2023-05-20]. Prieiga per internetą: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/nitrogen-statistics-and-information>
8. The Royal Society. Ammonia: zero-carbon fertiliser, fuel and energy store. POLICY BRIEFING. 2020. [žiūrėta 2022-06-15]. Prieiga per: <https://royalsociety.org/-/media/policy/projects/green-ammonia/green-ammonia-policy-briefing.pdf>
9. Knoema.com. The ammonia production in Lithuania. [interaktyvus]. [žiūrėta 2023-04-21]. Prieiga per internetą: <https://knoema.com/data/agriculture-indicators-production+lithuania+ammonia>
10. JUANGSA, F.B. ir kt. Production of ammonia as potential hydrogen carrier: Review on thermochemical and electrochemical processes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46, no. 27, p. 14455–14477. [žiūrėta 2022-07-05]. Prieiga per: doi:10.1016/j.ijhydene.2021.01.214
11. KYRIAKOU, V. ir kt. Progress in the Electrochemical Synthesis of Ammonia. *Catalysis Today*. 2017. Vol. 286, p. 2–13. [žiūrėta 2022-08-02]. Prieiga per: doi:10.1016/j.cattod.2016.06.014
12. SIM, H.Y.F. ir kt. ZIF-Induced d-Band Modification in a Bimetallic Nanocatalyst: Achieving Over 44 % Efficiency in the Ambient Nitrogen Reduction Reaction. *Angewandte Chemie International Edition* [interaktyvus]. 2020. Vol. 59, no. 39, p. 16997–17003. [žiūrėta 2022-05-15]. Prieiga per internetą: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.202006071>

13. SURYANTO, B.H.R. ir kt. Challenges and prospects in the catalysis of electroreduction of nitrogen to ammonia. *Nature Catalysis* 2019 2:4 [interaktyvus]. 2019. Vol. 2, no. 4, p. 290–296. [žiūrėta 2022-09-28]. Prieiga per internetą: <https://www.nature.com/articles/s41929-019-0252-4>
14. SHEN, H. ir kt. Electrochemical ammonia synthesis: Mechanistic understanding and catalyst design. *Chem* . 2021. Vol. 7, no. 7, p. 1708–1754. [žiūrėta 2022-09-09]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929421000383>
15. ZHOU, F. ir kt. Electro-synthesis of ammonia from nitrogen at ambient temperature and pressure in ionic liquids. *Energy & Environmental Science* [interaktyvus]. 2017. Vol. 10, no. 12, p. 2516–2520. [žiūrėta 2022-10-28]. Prieiga per internetą: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ee/c7ee02716h>
16. GIDDEY, S. ir kt. Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38, no. 34, p. 14576–14594. [žiūrėta 2022-04-18]. Prieiga per: doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.054
17. GENG, Z. ir kt. Achieving a Record-High Yield Rate of 120.9 for N<sub>2</sub> Electrochemical Reduction over Ru Single-Atom Catalysts. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2018. Vol. 30, no. 40, p. 1803498. [žiūrėta 2022-09-12]. Prieiga per internetą: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201803498>
18. TSUNETO, A. ir kt. Lithium-mediated electrochemical reduction of high pressure N<sub>2</sub> to NH<sub>3</sub>. *Journal of Electroanalytical Chemistry* . 1994. Vol. 367, no. 1–2, p. 183–188. [žiūrėta 2022-05-23]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/002207289303025K>
19. MARNELLOS, G. ir STOUKIDES, M. Ammonia Synthesis at Atmospheric Pressure. *Science* [interaktyvus]. 1998. Vol. 282, no. 5386, p. 98–100. [žiūrėta 2022-11-02]. Prieiga per internetą: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.282.5386.98>
20. ZHANG, L. ir kt. Electrochemical Ammonia Synthesis via Nitrogen Reduction Reaction on a MoS<sub>2</sub> Catalyst: Theoretical and Experimental Studies. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2018. Vol. 30, no. 28, p. 1800191. [žiūrėta 2022-11-11]. Prieiga per internetą: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201800191>
21. SHIPMAN, M.A. ir SYMES, M.D. Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources. *Catalysis Today* . 2017. Vol. 286, p. 57–68. [žiūrėta 2023-01-20]. Prieiga per: doi:10.1016/j.cattod.2016.05.008
22. ROUWENHORST, K. H. R. et al. Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector. *Ammonia Production Technologies* [interaktyvus]. 2021 [žiūrėta 2022 06 20]. Prieiga per: doi:10.1016/b978-0-12-820560-0.00004-7
23. ZEINALIPOUR-YAZDI, C.D. ir kt. A comparative analysis of the mechanisms of ammonia synthesis on various catalysts using density functional theory. *Royal Society Open Science* [interaktyvus]. 2021. Vol. 8, no. 11. [žiūrėta 2022-10-10]. Prieiga per internetą: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsos.210952>
24. XU, H. ir kt. Electrochemical ammonia synthesis through N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O under ambient conditions: Theory, practices, and challenges for catalysts and electrolytes. *Nano Energy*. 2020. Vol. 69, p. 104469. [žiūrėta 2022-09-12]. Prieiga per: doi:10.1016/j.nanoen.2020.104469
25. LI, W. ir kt. Ambient Electrosynthesis of Ammonia Using Core-Shell Structured Au@C Catalyst Fabricated by One-Step Laser Ablation Technique. *ACS Applied Materials and Interfaces* [interaktyvus]. 2019. [žiūrėta 2022-06-26]. Prieiga per internetą: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.9b14770>

26. LIU, Y. ir kt. Coupling Cu with Au for enhanced electrocatalytic activity of nitrogen reduction reaction. *Nanoscale* [interaktyvus]. 2020. Vol. 12, no. 3, p. 1811–1816. [žiūrėta 2022-12-12]. Prieiga per: doi:10.1039/c9nr08788e
27. BAT-ERDENE, M. ir kt. Surface oxidized two-dimensional antimonene nanosheets for electrochemical ammonia synthesis under ambient conditions. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2020. Vol. 8, no. 9, p. 4735–4739. [žiūrėta 2022-10-28]. Prieiga per internetą: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/ta/c9ta13485a>
28. ZHANG, N. ir kt. Surface-Regulated Rhodium–Antimony Nanorods for Nitrogen Fixation. *Angewandte Chemie International Edition* [interaktyvus]. 2020. Vol. 59, no. 21, p. 8066–8071. [žiūrėta 2022-08-24]. Prieiga per internetą: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201915747>
29. LIU, Y. ir kt. Enhanced N<sub>2</sub> Electroreduction over LaCoO<sub>3</sub> by Introducing Oxygen Vacancies. *ACS Catalysis* [interaktyvus]. 2020. Vol. 10, no. 2, p. 1077–1085. [žiūrėta 2022-12-02]. Prieiga per internetą: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acscatal.9b03864>
30. LI, J. ir kt. Accelerated Dinitrogen Electroreduction to Ammonia via Interfacial Polarization Triggered by Single-Atom Protrusions. *Chem*. 2020. Vol. 6, no. 4, p. 885–901. [žiūrėta 2022-09-22]. Prieiga per: doi:10.1016/j.chempr.2020.01.013
31. HUI, L. ir kt. Highly Efficient and Selective Generation of Ammonia and Hydrogen on a Graphdiyne-Based Catalyst. *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 2019. Vol. 141, no. 27, p. 10677–10683. [žiūrėta 2022-10-14]. Prieiga per internetą: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.9b03004>
32. HAO, R. ir kt. Efficient Electrochemical Nitrogen Fixation over Isolated Pt Sites. *Small* [interaktyvus]. 2020. Vol. 16, no. 22, p. 2000015. [žiūrėta 2022-06-28]. Prieiga per internetą: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/sml.202000015>
33. FANG, Y. ir kt. Graphdiyne Interface Engineering: Highly Active and Selective Ammonia Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* [interaktyvus]. 2020. Vol. 59, no. 31, p. 13021–13027. [žiūrėta 2023-04-28]. Prieiga per internetą: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.202004213>
34. XU, H. ir kt. Electrocatalytic reduction of nitrate – a step towards a sustainable nitrogen cycle. *Chemical Society Reviews* [interaktyvus]. 2022. Vol. 51, no. 7, p. 2710–2758. [žiūrėta 2023-01-25]. Prieiga per internetą: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/cs/d1cs00857a>
35. JAIN, M. ir kt. Electrified ammonia production as a commodity and energy storage medium to connect the food, energy, and trade sectors. *iScience*. 2022. Vol. 25, no. 8, p. 104724. [žiūrėta 2023-02-21]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589004222009968>
36. Eurostat. Statistics. *Europa.eu* [interaktyvus]. [žiūrėta 2023-02-10]. Prieiga per internetą: [https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/nrg\\_pc\\_205/default/bar?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/nrg_pc_205/default/bar?lang=en)
37. ALLEN, J. ir kt. Electrochemical Ammonia: Power to Ammonia Ratio and Balance of Plant Requirements for Two Different Electrolysis Approaches. *Frontiers in Chemical Engineering*. 2021. Vol. 3, p. 67. [žiūrėta 2022-08-28]. Prieiga per: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fceng.2021.765457/full#F2>
38. FERNANDEZ, C.A. ir kt. Editors' Choice—Economic Considerations for Low-Temperature Electrochemical Ammonia Production: Achieving Haber-Bosch Parity. *Journal of The*

- Electrochemical Society* [interaktyvus]. 2020. Vol. 167, no. 14, p. 143504. [žiūrėta 2022-06-18]. Prieiga per internetą: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/abc35b>
39. BARTELS, J.R. A feasibility study of implementing an Ammonia Economy. [interaktyvus]. 2008. [žiūrėta 2022-05-18]. Prieiga per internetą: <https://lib.dr.iastate.edu/etd/11132/>
40. SMITH, C. ir TORRENTE-MURCIANO, L. The potential of green ammonia for agricultural and economic development in Sierra Leone. *One Earth*. 2021. Vol. 4, no. 1, p. 104–113. [žiūrėta 2022-01-14]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590332220306618>
41. HOCHMAN, G. ir kt. Potential Economic Feasibility of Direct Electrochemical Nitrogen Reduction as a Route to Ammonia. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* [interaktyvus]. 2020. Vol. 8, no. 24, p. 8938–8948. [žiūrėta 2022-11-28]. Prieiga per internetą: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.0c01206>
42. CHELIOTIS, M. ir kt. Review on the Safe Use of Ammonia Fuel Cells in the Maritime Industry. *Energies 2021, Vol. 14, Page 3023* [interaktyvus]. 2021. Vol. 14, no. 11, p. 3023. [žiūrėta 2022-10-05]. Prieiga per internetą: <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/11/3023/htm>
43. YANG, W. ir kt. Machine Learning in Catalysis, from Proposal to Practicing. *ACS Omega* [interaktyvus]. 2020. Vol. 5, no. 1, p. 83–88. [žiūrėta 2022-11-11]. Prieiga per internetą: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.9b03673>
44. JACOBSEN, C.J.H. ir kt. Optimal Catalyst Curves: Connecting Density Functional Theory Calculations with Industrial Reactor Design and Catalyst Selection. *Journal of Catalysis*. 2002. Vol. 205, no. 2, p. 382–387. [žiūrėta 2022-12-05]
45. MOSES, O.A. ir kt. Integration of data-intensive, machine learning and robotic experimental approaches for accelerated discovery of catalysts in renewable energy-related reactions. *Materials Reports: Energy*. 2021. Vol. 1, no. 3, p. 100049. [žiūrėta 2022-05-26].
46. GOMEZ, J.R. ir kt. Techno-economic analysis and life cycle assessment for electrochemical ammonia production using proton conducting membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45, no. 1, p. 721–737. [žiūrėta 2022-11-07]. Prieiga per: doi:10.1016/j.ijhydene.2019.10.174
47. KUGLER, K. ir kt. Towards a carbon independent and CO<sub>2</sub>-free electrochemical membrane process for NH<sub>3</sub> synthesis. *Physical Chemistry Chemical Physics* [interaktyvus]. 2014. Vol. 16, no. 13, p. 6129–6138. [žiūrėta 2022-11-28]. Prieiga per internetą: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/cp/c4cp00173g>
48. ARRARTE, J., L. SMALL-SCALE GREEN AMMONIA PRODUCTION PLANT: PRELIMINARY DESIGN AND SIMULATION USING ASPEN PLUS. *ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN*. 2022 [žiūrėta 2023-02-23]. Prieiga per: <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/24744/440803.pdf?sequence=1>
49. ATCHISON, J. AI & High-Performance Computing for ammonia catalyst R&D. *Ammonia Energy Association*. [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-09-20]. Prieiga per internetą: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/ai-high-performance-computing-for-ammonia-catalyst-rd/>
50. Siemens Energy. „Green“ ammonia is the key to meeting the twin challenges of the 21st century. [interaktyvus]. [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per internetą: <https://www.siemens-energy.com/uk/en/offerings-uk/green-ammonia.html>

51. RAIS, A. Creating a Revolutionary Impact with Green Ammonia. *process-worldwide* [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-08-28]. Prieiga per internetą: <https://www.process-worldwide.com/creating-a-revolutionary-impact-with-green-ammonia-a-5dbf2afb54d190d9e4da9c44535a6b5e/>
52. CNN. South Africa is building the world's biggest green ammonia plant for \$4.6 billion. *CNN* [interaktyvus]. [žiūrėta 2023-03-21]. Prieiga per internetą: <https://edition.cnn.com/2022/10/18/africa/green-ammonia-hive-energy-scnc-climate-spc-intl/index.html>
53. HABIBIC A. KBR technology selected for green ammonia project in Chile. *Offshoreenergy.biz* [interaktyvus]. [žiūrėta 2023-03-21]. Prieiga per internetą: <https://www.offshore-energy.biz/kbr-technology-selected-for-green-ammonia-project-in-chile/>
54. JBL. JBL PROAQUATEST NH4. *JBL.de* [žiūrėta 2023-04-21]. Prieiga per internetą: <https://www.jbl.de/?mod=productpdf&id=8667&country=us&lang=en>
55. JBL. JBL PROAQUATEST NO2. *JBL.de* [žiūrėta 2023-04-21]. Prieiga per internetą: <https://www.jbl.de/?mod=productpdf&id=8670&country=us&lang=en>
56. European Standards. DIN EN 10088-3. *En-standarts.eu* [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-04-28]. Prieiga per internetą: <https://www.en-standard.eu/din-en-10088-3-stainless-steels-part-3-technical-delivery-conditions-for-semi-finished-products-bars-rods-wire-sections-and-bright-products-of-corrosion-resisting-steels-for-general-purposes/>
57. BioLogic. SP-150 Potentiostat. *Biologic.net* [interaktyvus]. [žiūrėta 2023-04-25]. Prieiga per internetą: <https://www.biologic.net/products/sp-150/>
58. US EPA. GHGRP Chemicals. *EPA* [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-07-20]. Prieiga per internetą: <https://www.epa.gov/ghgreporting/ghgrp-chemicals>
59. OLDHAM, K.B. ir kt. Electrode Reactions. In *Electrochemical Science and Technology*. 2011. p. 125–144. [žiūrėta 2022-08-20]. Prieiga per internetą: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119965992>
60. ZHOU, Z. ir kt. Electrocatalytic hydrogen evolution under neutral pH conditions: current understandings, recent advances, and future prospects. *Energy & Environmental Science* [interaktyvus]. 2020. Vol. 13, no. 10, p. 3185–3206. [žiūrėta 2022-09-03]. Prieiga per internetą: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/ee/d0ee01856b>
61. CETIN, M. Effect of Boron Addition on Mechanical Properties of Cast AISI 304 Stainless Steel. *Researchgate*. [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-10-20]. Prieiga per internetą: [https://www.researchgate.net/publication/330185334\\_Effect\\_of\\_Boron\\_Addition\\_on\\_Mechanical\\_Properties\\_of\\_Cast\\_AISI\\_304\\_Stainless\\_Steel](https://www.researchgate.net/publication/330185334_Effect_of_Boron_Addition_on_Mechanical_Properties_of_Cast_AISI_304_Stainless_Steel)
62. LIU, Y. ir kiti. Coupling Cu with Au for enhanced electrocatalytic activity of nitrogen reduction reaction. *Publishing*. 2019. [žiūrėta 2022-10-20]. Prieiga per internetą: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/nr/c9nr08788e>
63. RENEWABLE ENERGY AGENCY, I. Renewable Power Generation Costs in 2021 - Executive Summary. [žiūrėta 2023-02-28]. Prieiga per: [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2022/Jul/IRENA\\_Power\\_Generation\\_Costs\\_2021\\_Summary.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2022/Jul/IRENA_Power_Generation_Costs_2021_Summary.pdf)
64. TRADINGECONOMICS. EU Natural Gas - 2023 Data. [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-03-11]. Prieiga per internetą: <https://tradingeconomics.com/commodity/eu-natural-gas>

65. ES taryba. ES apyvartinių taršos leidimų prekybos sistemos reforma. *Consilium*. [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-03-28]. Prieiga per internetą: <https://www.consilium.europa.eu/lt/policies/climate-change/reform-eu-ets/>
66. TRADINGECONOMICS. EU Carbon Permits - 2023 Data. [interaktyvus]. [žiūrėta 2023-03-11]. Prieiga per internetą: <https://tradingeconomics.com/commodity/carbon>
67. IVAŠKEVIČ, E. Amoniakas. [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-09-11]. Prieiga per internetą: <https://www.vle.lt/straipsnis/amoniakas/>
68. Lifosa. Civilinė sauga. *Lifosa* [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-12-25]. Prieiga per internetą: <https://www.lifosa.com/socialine-atsakomybe/sauga/civiline-sauga/38>
69. Linde-gas. SAUGOS DUOMENŲ LAPAS Amoniakas, bevandenis. *Linde-gas*. 2013. [žiūrėta 2023-02-20]. Prieiga per: [https://www.linde-gas.lt/lt/images/Amoniakas\\_bevandenis\\_R717\\_2.2\\_LT\\_tcm619-551645.pdf](https://www.linde-gas.lt/lt/images/Amoniakas_bevandenis_R717_2.2_LT_tcm619-551645.pdf)
70. FERTILIZERS EUROPE. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry Booklet No. 1 of 8: PRODUCTION OF AMMONIA 2000 Edition. 2000. [žiūrėta 2022-05-11]. Prieiga per: [https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2019/08/Booklet\\_1\\_final.pdf](https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2019/08/Booklet_1_final.pdf)
71. LR Seimas. 403 Dėl Slėginių indų priežiūros taisyklių patvirtinimo. *LRS*. [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-012-03]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.196494>
72. ROTH GMBH, C. SKIRSNIS: medžiagos arba mišinio ir bendrovės arba įmonės identifikavimas. [interaktyvus]. [žiūrėta 2023-02-11]. Prieiga per internetą: <https://www.carlroth.de/medias/SDB-CP08-LT-LT.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzMDU5Nzd8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oYzkwZDlhLzkwNTEzMzE2MDkxMTgucGRmfDFiYzlmOTgxMDcwNGRiNTRlMTI5YmI1MTk4ODQyOGJkODg3YjQ1ODIzOTMyY2ZjMzgwYzgwMmMwZDI5OGU1MjE>

Laba diena,

Simono Vaitkevičiaus baigiamasis magistro projektas „Elektrocheminės technologijos naudojimas žaliojo amoniako gamybai“ yra pilnos apimties ir parengtas pagal nustatytus reikalavimus. Konsultantė Ieva Barauskienė

Pagarbiai / Sincerely,

**Ieva Barauskienė** | Lektorė/Lecturer

Kauno technologijos universitetas | Kaunas University of Technology  
Cheminės technologijos fakultetas | Faculty of Chemical Technology  
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra | Department of Physical and Inorganic Chemistry  
Radvilėnų pl. 19, C-246 kab., LT-50254 Kaunas  
[ieva.barauskiene@ktu.lt](mailto:ieva.barauskiene@ktu.lt) | [www.ktu.edu](http://www.ktu.edu)