

AMMÓNIA ÉS SALÉTROMSAV ÜZEM

A WNA2 hígsalétromsav üzem próbaüzemi terv kiértékelése

Készítette:



Tóth Tamás

Deputy Manager Ammonia and Nitric Acid Plant

Ellenőrizte:



Poráczki Balázs János
Technológiai Főmérnök

Jóváhagyta:



Vattay Balázs
Manager Ammonia and Nitric Acid Plant

1. Előzmény

A Borsodchem ZRt. megbízásából a CASALE licensze és Basic Engineering dokumentációja alapján a Vegyterv Zrt. (építészet), a Borsodchem Zrt. Gépészeti Tervező Irodája, illetve a Borsodchem Zrt. Műszerész- és Villamos Tervező Iroda megtervezte a 68% -os híg salétromsav gyártására alkalmas üzemet. Az üzem kapacitása 660 t/nap salétromsav ,100%-os koncentrációra átszámolva.

A beruházás célja:

A BorsodChem Zrt Poliuretán Kiszerezés MDI Kiszerező üzemrészében MDI üzemben gyártott MDI-ből magasabb feldolgozottsági szintű termékeket, valamint MDI variánsokat állítanak elő. Az MDI csoportjának egy részét reagáltatják poliollal vagy poliolok keverékével, amelyet a BorsodChem a HPM projekt keretében valósított meg. Az MDI meghatározó alapanyaga az anilin. Egyelőre az MDI gyártást kizárólag beszállított anilinre alapozzák. A beszállított anilintároló kapacitás 8000 m³, amivel a beszállítás kiesése esetén egy-másfél hétig lenne biztosítható a termelés. A beszerzési és beszállítási bizonytalanságok hatásainak csökkentésére a BorsodChem illetékesei úgy döntöttek, hogy létrehozzák a saját anilingyártást. Az ellátási lánc első üzeme a WNA2 üzem, ami a híg salétromsavat fogja gyártani az Anilin üzem számára.

2. Próbaüzem

2.1. Próbaüzem helye: BorsodChem ZRT. Ammónia és Salétromsav üzem

2.2. Próbaüzem kezdete: 2022. július 23.

2.3. Próbaüzem időtartama: 180 nap

2.4. Próbaüzem befejezése: 2023. Január 17.

3. Próbaüzem

3.1. Cél

A próbaüzem célja a WNA2 hígsalétromsav egység beüzemelése és az optimális technológiai paraméterek beállítása, melyet követően el kell végezni a garanciális méréseket.

Továbbá a műszaki átadásnál felmerült problémák, hiányosságok kiküszöbölése, megszüntetése. A műszerek megfelelő működésének ellenőrzése, a készülékek szerelvényeinek és számítógépes vezérlésének kipróbálása.

3.2. Időtartam

Megrendelő által meghatározott szerződéses követelményeket, valamint a berendezések rendeltetésszerű működése tartósan, a tervben és engedélyekben jelzett biztonsági tényezőknek megfelelően biztosítható.

3.3 Személyi felelősei

A Próbaüzem lefolytatásáért felelős: Vattay Balázs, Üzemvezető

A Próbaüzemi napló vezetéséért felelős: Soós Róbert, Technológiai mérnök,
Poráczki Balázs, Technológiai főmérnök

A Próbaüzemi rendkívüli események dokumentációinak összegyűjtéséért felelős: Poráczki Balázs Technológiai főmérnök, Zelena Sándor, Technológiai munkatárs

A Próbaüzem kiértékeléséért felelős: Tóth Tamás, üzemvezető helyettes és Latorcai Tamás, Project Manager

3.4. Lépései

3.4.1. Próbaüzem indításának feltételei

Próbaüzemeltetésének megkezdése előtt a kivitelezést végző vállalat, beruházó, lebonyolító, a majdani üzemeltető és a szakhatóságok jelenlétében

üzempróbákat kell tartani. Az üzemeltetőnek biztosítani kell a szükséges műszaki, személyi és biztonsági feltételeket.

A próbaüzem indításának feltétele az üzempróbák sikeressége.

Az üzempróbák során ellenőrizni kell, hogy a műtárgyak, berendezések a műszaki és kivitelezési tervek/szerződés és a hatóságok előírásai szerint készültek-e el, és ezek az elvárt (pl.: garanciális) követelményeket kielégítik-e.

A kivitelezőnek a próbaüzem megkezdése előtt az üzemeltető részére át kell adni a szerződésben foglalt dokumentációt.

A próbaüzem indításához biztosítani kell a szükséges technológiai és laboratóriumi vegyszereket, teszteket.

Az ellenőrzések (üzem próbák) során észlelt hiányosságokat jegyzőkönyvben kell rögzíteni. A hiányosságok pótlását követően ismételt – jegyzőkönyvvel igazolt - ellenőrzést, bejárást kell tartani annak igazolására, hogy a próbaüzem indításának feltételei rendelkezésre állnak.

A próbaüzem akkor kezdődhet, ha telephely kiviteli és üzembe helyezési tervei a meghatározottak szerint a tervezett berendezések beépítésre kerültek és ezek üzemi próbái sikeresen lezárultak.

A próbaüzemet az illetékes hatóságokkal, megrendelővel együttműködve kell lefolytatni.

3.4.1.1. Építészeti feltételek

Ellenőrizni kell a terv szerinti építészeti kivitelezést, alapozás megfelelőségét.

3.4.1.2. Villamossági feltételek

A próbaüzem első szakaszában el kell végezni a villamos berendezések teljesítmény felvételének ellenőrzését és jegyzőkönyvben rögzíteni az ellenőrzést.

A gépek és készülékek földelési ellenállásáról vizsgálati, érintésvédelmi jegyzőkönyvet, szabványossági nyilatkozatot kell készíteni.

Meg kell határozni és a naplóban rögzíteni kell a biztonsági szelepek, terhelés kapcsolók túláram védelmi és egyéb biztonsági szerkezetek beállítási értékeit, az ellenőrzés megtörténtét igazoló aláírásokkal ellátva.

A gépek, berendezések próbájához szükséges a villamos hálózatra való csatlakozás terv szerinti állapota, ezt ellenőrizni kell.

3.4.1.3. Gépészeti feltételek

A végleges helyén beszerelt, szerelvényekkel, automatikával, műszerekkel ellátott gépeket, berendezéseket forgatási próbának kell alávetni.

A forgatási próbák elvégzésekor gondoskodni kell arról, hogy sikertelen próba esetén az eredeti állapot helyreállítható legyen, a berendezésbe a próba károsodást ne okozzon, illetve a berendezés környezete a terveknek megfelelően teljes legyen. Fontos, hogy az érintett berendezés a műszaki vizsgálatok, munkavédelmi és egyéb hatósági előírásoknak megfelelően próba megkezdésére alkalmasnak minősített legyen.

A forgatási próba feltétele, hogy a gépnek a beindításához szükséges, előzőekben megvizsgált, bizonylatokkal igazolt, megfelelő műszaki állapota, az anyagi és személyi feltételek együttesen és hiánytalanul meglegyenek.

Biztosítani kell a gép, berendezés szilárd kapcsolatát az alaphoz, technológiai berendezéshez, a burkolatok, korlátok, egyéb védelmi berendezések előírás szerinti, hiánytalan állapotát.

A gép próbaüzeméhez biztosítani kell a megfelelő mennyiségű szállítandó közeget, ennek hozzá és elvezetését (pl.: tiszta víz). Rendelkezésre kell, álljanak továbbá üzemi és karbantartó anyagok. A próba irányításához a berendezést ismerő, oktatott, munkavédelmi vizsgával rendelkező személy ottléte elengedhetetlen.

Az engedélyhez kötött gépeknél és készülékeknél az ideiglenes használati engedély, vagy engedélyek megszerzése szükséges. Beszerzendők a gépek és készülékek műbizonylatai, a gyártó vagy a forgalmazó írásbeli nyilatkozata a „Munkavédelmi minősítés”-ről, igazolás az üzemképességükről és a helyes forgási irányban történő beállításukról.

Be kell szerezni, és hozzáférhető helyen kell tartani a gépek, készülékek gépkönyveit, kezelési utasításait.

A forgatási próba (gépészeti üzempróba) a vállalkozó által összehívott eljárás keretében történik, az eljárásról jegyzőkönyv készül.

A forgatási próbáknál kézzel, pillanatszerű bekapcsolással kell ellenőrizni a gépszerkezetek működési képességét. A próba alatti eseményeket, amelyek összefüggésben vannak a próbával, az esetleges javításokat, a leállások idejét, a javítás módját, az ismételt üzembeállítás a leállítás időpontját, az áramfogyasztást a szerelési naplóban rögzíteni kell. A sikeres forgatási próba eredményét naplóban kell rögzíteni.

Üzem közben ellenőrizni kell:

- 1) gép áramfelvételét
- 2) gép idegen zörgés mentes üzemét
- 3) csapágyak melegedését
- 4) gépek hajtómotorral való be feszülés mentes állapotát
- 5) rendeltetésszerű üzemet (pl. folyadékszállítás)

Ha az üzemi komplex próba során a gépészeti, villamos, irányítástechnikai mérőberendezések meghibásodnak, motorok melegednek, hőkioldók üzembe lépése során a gépészeti berendezések leállnak, a forgórészek

akadoznak, stb. jelentkeznek, a próbaüzemet csak azok kijavítását követően szabad elkezdni.

3.4.1.4. Munkavédelmi és tűzvédelmi feltételek

A próbaüzemeltetés megkezdése előtt meg kell tartani az előzetes munkavédelmi és tűzvédelmi bejárást, szükség esetén a megfelelő kiegészítést végre kell hajtani.

A próbaüzem indítása előtt szükséges a munka- és tűzvédelmi berendezések felszerelése, biztonsági szín és alapjelek alkalmazása, (épületgépészeti berendezések, gép-szellőzés, stb. megléte, üzemképessége).

3.4.1.5. Személyi feltételek

Az üzemeltetőnek a próbaüzem megkezdése előtt gondoskodni kell a próbaüzemeltetéshez és az üzembe helyezéshez szükséges:

képzett, megfelelő iskolai végzettséggel rendelkező,

- 1) az egészségügyi vizsgálaton alkalmasnak minősített és
- 2) betanított,
- 3) személyzetről (lakatos, villanyszerelő, vegyész, stb.). Szükséges az egyes dolgozók munkakörének pontos meghatározása.

A kezelőszemélyzettől elvárt, hogy a próbaüzemeltetési tervet ismerje, a feltételezett üzemzavarok elhárítását megtanulja, a meghatározott technológiai paramétereket megismerje.

Számukra biztosítani kell a biztonságos munkavégzéshez szükséges munkavédelmi eszközöket.

A kezelőszemélyzet köteles a megfelelően szerkesztett műszaknaplót vezetni.

4. Üzem általános leírása

A GPN által tervezett kétnyomásos salétromsav-gyártási eljárás üzemhatáron kilépő terméke 68 tömeg%-os salétromsav-oldat.

A folyékony állapotban bevételezett ammóniát elpárologtatjuk és levegővel összekeverjük. A levegő/ammónia keverék oxidációja az égetőben 478 kPa abszolút nyomáson történik.

Gőzfejlesztéssel és a nitrózus gázoknak a véggázokkal való hűtésével maximális energia-visszanyerést/konverziót hajtunk végre.

Az alacsony nyomású nitrózus gázokat tovább hűtjük, ezzel egyidejűleg a híg savat kondenzáljuk, majd a gázfázist a UWC-2101B NO_x kompresszorban komprimáljuk, hogy a nitrogén-oxidok abszorpciójának kedvező körülményeket biztosítsunk. A nagynyomású (HP) nitrózus gázokat ezután keresztáramú hőcserélőn a véggázzal, majd hűtővízzel a harmatpontja alá hűtjük. Ezután a UWC-2102 abszorpciós toronyba vezetjük, ahol salétromsav képződik a nitrózus gázok és a víz reakciójának eredményeként.

A termék savat szekunder levegővel fehérítjük a UWC-2103 fehérítőben, majd az üzemhatáron adjuk ki.

Az abszorberről távozó véggázt a fentieknek megfelelően felmelegítjük és az NO_x és N₂O tartalom csökkentése érdekében a UWR-2104 katalitikus reaktorba vezetjük.

A reaktor után a véggáz energiáját a UWC-2101C véggáz expanderrel nyerjük vissza.

5. Folyamatleírás

5.1. Turbo berendezések (Turbo-set)

A berendezés a következőket egységekből áll:

- UWC-2101A (C-101A) axiális légkompresszor

A légköri levegő az UWN-2101 (F-101) levegőszűrőn halad keresztül, ezután 4,36 bar(g)-ra komprimáljuk fel az UWC-2101A (C-101A) levegőkompresszorral. A felkomprimált áramot két részre osztjuk

primer levegőre (a teljes áram 80- 85%-a),

és szekunder levegőre (a teljes áram 15-20 %-a).

A szekunder levegőt a fehérítő toronyba UWC-2103 (R-103) vezetjük be. A kisnyomású reakció víz kondenzátorból UWE-2109 (E-109) érkező gyenge savat az abszorpciós torony UWC-2102 (R-102) locsolására használjuk. Az UWC-2102 (R-102) termék salétromsavját fehérítjük az UWC-2103 (R-103) kolonnában.

Az UWC-2101A (C-101A) levegő kompresszor az UFCV-3433 a légkörbe lefúvató szeleppel van védve a folyadékütéstől.

- UWC-2101B (C-101B) radiális dinitrogén-oxid gáz kompresszor

A dinitrogén-oxid gáz áramot 11,8 bar(g)-ra komprimálja annak érdekében, hogy optimalizálják a nitrogén-oxid gáz abszorpciót.

- UWC-2101C (C-101C) véggáz expander

A forró véggázból való energia visszanyerésre szolgál, mielőtt azt kibocsájtják a légkörbe.

- UWC-2101D (C-101D) gőzturbina

A folyamatban termelt nagynyomású, túltelített gőz energiája egy részének a visszanyerésére szolgál, ezáltal biztosítva az energia egyensúlyt.

5.2. Ammónia elpárolgatás, túlhevítése és nyomásszabályozás

Az ammónia az üzemhatárra cseppfolyós halmazállapotban érkezik, és a katalitikus reaktorban történő ammónia oxidációhoz használjuk fel.

A cseppfolyós ammónia 5,5 bar(g)-on kerül elpárolgatásra az UWE-2103A (E-103A) I. ammónia elpárolgatóban és az UWE-2103B (E-103B) II. ammónia elpárolgatóban. Az UWE-2103B (E-103B) II. ammónia elpárolgatóban felmelegedett 38°C-os hűtővízzel, az UWE-2103A (E-103A) I. ammónia elpárolgatóban felmelegedett 21°C-os hűtött vízzel, az UWE-2105 (E-105) segéd elpárolgatóban pedig 152 °C-os kisnyomású gőzzel történik.

Az ammónia az UWE-2104 (E-104) ammónia túlhevítőben túl van hevítve középnyomású gőzzel 180 °C-ra.

Az UWE-2103B (E-103B) II. ammónia elpárolgató kilépésénél egy kis térfogatáramnyi anyagot az UWC-2112A (C-112A) vagy az UWC-2112B (C-112B) ammónia kompresszorok megtáplálására elveszünk, ezt 12 bar(g)-re komprimálva az UWM-2102 (M-102) véggáz/ammónia keverőhöz vezetünk.

Az UWE-2103A (E-103A) I. ammónia elpárolgató és az UWE-2103B (E-103B) II. ammónia elpárolgatóba betáplált ammónia mennyisége az ULIC-0231 és az ULIC-0240 szintszabályozók révén van szabályozva

A magas-magas szint az UWE-2103A (E-103A) I. ammónia elpárolgatóban egy reteszt inicializál annak érdekében, hogy zárja az ULV-0231 ammónia szelepet, egy magas-magas biztonsági szint pedig kikapcsolást inicializál.

A magas-magas szint az UWE-2103B (E-103B) II. ammónia elpárolgatónál a T001 reteszt kapcsolja be, ez elzárja az ULV-0240 ammónia szelepet, a magas-magas-magas szintjelzés a T104-es reteszt kapcsolja be ami vész üzemleállást okoz.

Az UWE-2103A (E-103A) I. ammónia elpárolgatóban és az UWE-2103B (E103B) II. ammónia elpárolgatóban a gáznemű ammónia nyomását az

elpárolgatott ammónia mennyiségével tudjuk szabályozni. (Az elpárolgatott anyag mennyisége a hőközlő anyag leadott energiatartalmától függ.) A felmelegedett hűtővíz térfogatáramát az UWE-2103B (E-103B) II. ammónia elpárolgató csőoldalán az UPIC-0234 szabályozza.

Az UWE-2103A (E-103A) I. ammónia elpárolgatóban és az UWE-2103B (E103B) II. ammónia elpárolgatóban a folyadék halmazállapotú víz felhalmozódás miatt, az UWE-2103B (E-103B) ammónia elpárolgató II-ből a víz/ammónia folyadékelegyet folyamatosan az UWE-2105 (E-105) ammónia segéd elpárolgatóba ürítik.

Az UWE-2105 (E-105) ammónia segéd elpárolgatóba leürített a folyadék víztartalma körülbelül 75%, ezért az elpárolgató 85-95 °C-on zajlik.

Az UWE-2105 (E-105) ammónia segéd elpárolgató aljában visszamaradó víz-olaj keveréket leürítik és az UWX-2111 (F-111) ammónia fless-edényben flesselik.

Az ammónia elpárolgató rendszer a nagy nyomás ellen a PSV-0268A/B biztonsági szeleppel van védve.

Az UWM-2101 (M-101) levegő/ammónia keverő ammónia betáp ágán elhelyezett UTZI-0207ABC hőmérő alacsony-alacsony hőmérséklet jelzése esetén, a T110 reteszt kapcsolja be, ami vészüzemleállást okoz.

5.3. Levegő-ammónia arány szabályozása

Égetés előtt, a túlhevített ammóniát az UWN-2102 (F-102) ammónia gáz-szűrővel szűrik, mielőtt a primer levegővel összekeverik az UWM-2101 (M-101) statikus levegő/ammónia keverőben. A primer levegő áramlási mennyiségét az UFE-0302 Venturi-csőves áramlásmérővel figyelik. A gáznemű ammónia áramlási mennyiségét az UFE-0204 mérőperemmel mérik.

A primer levegő áramlás a fő paraméter a levegő-ammónia arányszabályozásnál:

a nyomással és a hőmérséklettel kompenzált primerlevegő áramlási mennyiségét az UFY-0301 számolja, ez az érték az UFFIC-0237 szabályozóba lép be.

Az UFFIC-0237 áramlásszabályozó szabályozza az ammónia áramlási mennyiségét az UFV-0237 szabályzó szelepen keresztül a levegő ammónia keverő felé.

Az UFFIC-0237 kézi, vagy kaszkád üzemmódba kapcsolható az UTIC-0401 révén, mely az ammónia konverter UWR-2101 (R-101) platinaháló hőmérsékletét szabályozza.

Az ammónia-levegő arányát térfogat szerint a $\frac{NH_3}{NH_3 + levegő}$ képlettel fejezzük ki, amely értéke körülbelül 9,8.

Az arány a platinaháló hőmérsékletén ellenőrizhető vissza (100% terhelésnél, az átlagosan mért hőmérséklet az UTIC-0401-en kb. 890°C, 70%-os terhelésnél 870 °C).

Ez az arányszabályozó kör a legkritikusabb szabályozókör a salétromsav egységnél:

Az UFFZY-0204 ellenőzi vissza az ammónia-levegő arányt a nyers mérési értékekkel, magas-magas jelzés a T107 reteszt kapcsolja be, ami üzemleállást okoz.

Az UWE-2104 (E-104) ammónia túlhevítőtől az UWM-2101 (M-101) levegő/ammónia keverőig az ammóniagáz az UWN-2102 (F-102) ammóniagáz szűrőn, majd az UPV-0236 nyomásszabályozó szelepen, az UFE-0204 mérőperemen, az UXV-0232 gyors-záró szelepen és végül visszacsapó-szelepen (1189) áramlik keresztül.

5.4. Ammónia oxidációja

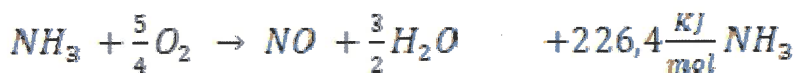
A homogén levegő-ammónia elegyet körülbelül 220°C-on és 4,3 bar(g) éréken bevezetik az UWR-2101 (R-101) ammónia konverterbe, ahol az keresztülhalad

egy perforált lemezen, mely egyenletesen elosztja a gázt a platina-ródium-palládium ötvözetű katalizátor hálón.

A katalizátor az alábbi lépések szerint működik:

- Katalizátor abszorbeálja az oxigént,
- Katalizátor az ammóniával való reakcióban NH imid-gyököt képez a katalizátor felületén,
- Molekuláris oxigén reakcióba lép az imiddel, így képezve nitrogén-oxidot és vizet.

A teljes oxidációs reakció a következő:



Az NO (amely termodinamikailag egy instabil vegyület magas hőmérsékleten), ezen (1) reakción keresztül képződik, körülbelül 890 °C-on.

Az üzemeltetési paraméterektől függően a katalizátoron mellékreakciók is végbe mehetnek, amik lecsökkentik az NO képződését.

- Ammónia bomlása túl magas hőmérsékleten a katalizátor felületén



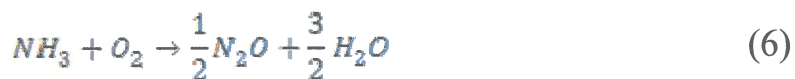
- A katalizátorháló hőmérséklet növelése (túlhevítés), és a hosszabb érintkezési idő kedvez az NO bomlásnak, illetve az ammónia teljes oxidációjának:



A (4) reakció lehet a legáltalánosabban ismert.

A maximális **NO** hozam eléréséhez a megfelelő katalizátorháló hőmérsékletét az ammónia-levegő arányának szabályozásával érjük el.

N₂O is kialakul (6) kisebb mennyiségű melléktermékként.



Az ammónia konverter UWR-2101 (R-101) begyűjtéséhez egy hidrogén égőfejet gyújtanak be. Ez a gyújtóberendezés kikapcsol, amint a reakció elkezdődik.

A gáz bevezetése, a sebesség, az érintkezési idő és az oxidáció hőmérséklete a platina hálón úgy van optimalizálva, hogy magas legyen az ammónia konverzió aránya, minimális katalizátor veszteség mellett. Az ammónia égési hőmérséklete 890 °C-on van tartva. Ezt a hőmérsékleti értéket az UTIC-0401 (az UTIT-0401 D és az E átlaga) és az UFFIC-0237 szabályozók kaszkád körével valósítják meg úgy, hogy szabályozzák az UWR-2101 (R-101) ammónia konverterbe belépő ammónia mennyiségét.

A platina háló alatt elhelyezett palládium háló teszi lehetővé, a platina-veszteség egy részének a visszanyerését.

A konverziós arány az ammónia égőben körülbelül 96,6 %, ez körülbelül 0,05 g katalizátor veszteséget jelent salétromsav (100%) tonnánként (a visszanyerés után).

5.5. Hő-visszanyerés a nitrózus gázokból

Az ammónia oxidációs reakciójakor felszabaduló hő – a levegőkeverék fajhőjét figyelembe véve – a katalizátor-háló és a gázok hőmérsékletét kb. 890 °C-ra emeli.

Az égetőből (WHB – waste heat boiler: égő, nagynyomású gőz – HP – túlhevítő és HP elpárologtató) kilépő nitrózus gázkeverék (továbbiakban nitrózus gáz) az alábbi hőcserélőkön keresztül áramlik át:

- UWE-2106 (E-106), nagynyomású gőz túlhevítő (WHB),
- UWE -2107 (E-107) elpárologtató (WHB),
- UWE-2110 (E-110) kémény gáz túlhevítő,
- UWE-2108 (E-108) tápvíz előmelegítő.

A nitrózus gázt először a UWE-2106 (E-106) nagynyomású gőz túlhevítőn keresztül lehűtjük miközben a hőcserélő csőkégyőiben a gőz 259°C-ról 450°C-ra melegszik fel.

A nitrózusgáz jelentős maradék hőjét gőz előállítására használjuk fel a UWE - 2107 (E-107) kényszeráramlásos hőcserélő egységben a WHB készüléken belül. A gőz előállításához az UWP-2102A (P-102A) és UWP-2102B (P-102B) szivattyúkkal kazántápvizet (BFW) keringetünk vissza az UWV-2104 (F-104) gőzdobból.

A nitrózus gáz az UWE-2107 (E-107) elpárologtatót körülbelül 410 °C-on hagyja el.

A WHB utolsó csőkégyője és a UWE-2110 (E-110) véggáz túlhevítő közé tervezett oxidációs térben hagyjuk a nitrózusgázt 457 °C-ra felmelegedni.

A nitrózus gáz az UWE-2110 (E-110) véggáz túlhevítőbe áramlik: a nitrózus gáz a csőoldalon 457 °C-ról 233 °C-ra hűl, miközben a véggáz a köpenyoldalon felmelegszik.

Az UWE-2110 (E-110) véggáz túlhevítő és az UWE-2108 (E-108) hővisszanyerő között levő tervezett oxidációs térben hagyjuk a nitrózus gázt 260 °C-ra felmelegedni.

Ezután a nitrózus gáz 260 °C-ról 137 °C-ra hűl az UWE-2108 (E-108) hővisszanyerőn keresztül.

Az UWE-2108 (E-108) tápvíz előmelegítő és az UWE-2109 (E-109) kisnyomású reakció víz kondenzátor között levő oxidációs térben hagyjuk a nitrózus gáz hőmérsékletet 142 °C-ig felmelegedni.

A kazán tápvizet 120 °C-ról 235 °C - ra melegszik az UWE-2108 (E-108) hővisszanyerőben.

5.6. Híg sav kondenzáció és elválasztás

Az UWE-2108 (E108) hővisszanyerőből kiáramló nitrózus gázt a UWE-2109 (E109) hűtő-kondenzátorban a csőoldalon keringetett hűtővízzel hűtjük 143°C-ról 63.6°C-ra. A lekondenzálódott híg salétromsav kb. 35-42 tömeg%-os lesz. A salétromsav a NO₂ és az UWE-2109 (E109)-ben kondenzálódott víz reakciójaként képződik.

Az UWE-2109 (E109) alsó részéből leválasztott híg sav egy részét az UWP-2104A/B szivattyúval visszavezetjük a felső tányérra és cirkuláltatjuk, miközben szekunder levegővel sztrippeljük. A sztrippelt sav egy részét az UWP-2104A/B szivattyúk a UWC-2102 (R102) abszorberre nyomják. A betáplálás arra a tálcára történik, ahol a két sav koncentrációja (betáp és az abszorber tálcán levő) azonos.

A híg savat az UWN-2109 (F-109)-szűrőn vezetjük át, az elragadott platina szemcsék visszanyerése érdekében. A híg savat az UWE-2114A (E-114A) hőcserélőben 54°C-ról 30 °C-ra hűtjük. A betáplálás arra a tálcára történik, ahol a két sav koncentrációja (betáp és az abszorber tálcán levő) azonos.

Az UWE-2102 (E-102) hűtőről érkező lehűtött szekunder levegő és 110 °C-on lép be az UWE-2109 (E-109) LP kondenzerbe. Az UWE-2102 szekunder levegőhűtő kilépő ágának a hőmérsékletet az UTV-0333 szeleppel szabályozzák, amit az UTIC-0333 léghőfokmérő vezérel. A fehérítőre menő UWC-2103 (R-103) levegőáram mennyiségét az UHV-0332 kéziszeleppel szabályozzák.

A UWE-2109 (E-109)-ből a levegő-nitrózusgáz keverék cseppleválasztón keresztül lép ki, hogy megakadályozzuk a cseppelhordást a kompresszor szívóága felé.

5.7. Nagynyomású szakasz

A cseppleválasztóról érkező levegő-nitrózusgáz keverék áram és a UWC-2103 (R-103) fehérítő toronyról érkező másodlagos levegő áramot egyesítjük. Így a UWC-2101B (C-101B) NO_x kompresszor magas oxigéntartalmú nitrózusgázt szív be, melyet 11,8 barg. nyomáson 181 °C-os hőmérsékleten bocsát ki. A gázáramot a UWE-2118 (E-118) hőcserélőben hűtjük le véggázzal, majd a hűtést a UWE-2111 (E-111) nagynyomású hűtő-kondenzátoron folytatjuk, ahol víz kondenzál ki (salétromsavat képezve). Ezután a kis parciális gőznyomású vizet tartalmazó nitrózusgázt a UWC-2102 (R-102) abszorpciós kolonna alsó részében lévő elosztóra vezetjük be.

A UWE-2111 (E-111)-en keletkező kis mennyiségű 60-64 %-os salétromsavat (kb. 2 m³/h), az UWN-2111 (V-111)-ben gyűjtjük össze és az UWC-2102 (R-102) abszorber megegyező koncentrációjú savat tartalmazó tányérjára vezetjük be.

5.8. Sav előállítása nitrózusgáz abszorpciójával

A salétromsavat a nitrózus gázok abszorpciójával, majd vízzel való reakciója által nyerik.

Ezt a reakciót szitatányéros kolonnában hajtják végre, ahol a fluidumok ellenáramban haladnak.

Az NO oxidációs reakciók folytatódnak, a nyomásnövekedésnek és a hőmérsékletcsökkenésnek köszönhetően (a tálcákon levő folyadék már lehűlt).

A következő reakciók játszódnak le:



Ennek a két reakciónak a kombinációja adja a salétromsav képződés teljes reakcióját:



A nitrózus gázban felszabadult NO újra oxidálásra kerül mindegyik tálca között, NO₂ - t és N₂O₄ - t képezve, melyek reagálnak a szitatányérra csurgó folyadékkal.

Az NO / NO₂ arány a gázban az egyensúlyban adott koncentrációval csökken, ahogy a hőmérséklet emelkedik, a reakció exoterm hőszínezete miatt.

Egy a nitrogén-oxidok abszorpcióját vizsgáló tanulmány szerint az N₂O₄ reakcióképesebb, és az abszorpció sebességnek az N₂O₄ koncentrációval arányos.

A reakció a következő:



A nyomás növelése előnyös az NO oxidációra, valamint a sav képződésre tekintve is.

A salétromsav képződése az abszorber kolonnában levő 37 darab szita tányéron játszódik le. A folyamat során az NO₂ és a nitrogén-tetroxid (N₂O₄) abszorbeálódik és reakcióba lép a sóatlanított vízzel (technológiai víz), amit a kolonna felső tányérjára vezetünk be.

A nitrózus gázok az abszorpció kolonna aljából a teteje felé áramlanak. Miközben keresztül-buborékolva áthaladnak az egyes szitatányérokon, a gázban levő NO₂ és N₂O₄ meghatározott része reagál a vízzel és salétromsav képződik.

Az abszorpció következtében minden tányér után csökken az NO₂ és N₂O₄ tartalom, miközben a savképződési reakció során NO keletkezik. A két tálca közötti kolonna szakasz lehetővé teszi az NO → NO₂-dá történő parciális oxidációját.

Az UWC-2102 (R102) abszorberből való kilépésnél a véggáz NO_x koncentrációja általában 1000 ppm alatt van.

A sómentesített technológiai vizet az UWC-2102 (R102) abszorber legfelső tálcájára adagoljuk. A víz ellenáramban halad a nitrózus gázzal az abszorber felső tálcájától az alsó felé, miközben a sav koncentráció 0-tól kb. 68 tömeg%-ig folyamatosan növekszik.

Az ZWE-2114A (E-114A)-ról érkező hideg salétromsavat az abszorber 15-18 tányérjára vezetjük be koncentrációjának megfelelően. Normál üzemvitel során a 17-18-as tányéron, kis terhelésnél a 15-16-os tányéron van közel azonos koncentrációjú híg salétromsav.

Az UWN-2111 (V-111)-ről érkező híg salétromsavat az abszorber 8 - 11 tányérjára vezetjük be koncentrációjának megfelelően. Normál üzemvitel során a 10-11-as tányéron, kis terhelésnél a 8 - 9 tányéron van közel azonos koncentrációjú híg salétromsav.

A savképződés és a NO oxidáció során felszabaduló hő az abszorber hűtőcsöveiben keringtetett hűtő- és hűtött vizek vonják ki.

A technológiai víz kis mértékben tartalmaz kloridionokat, melyek reakcióba lépnek nitrogén-oxiddal, és nitrozil-kloridot NOCl képeznek. Ez a vegyület felhalmozódik a 18-25%-os salétromsav oldatban. Mivel a NOCl korrozív hatású a saválló acél ötvözetre, szükségessé válik a 15, 17, 19, 21, 23 és 25-ös tányérok időszakos öblítése annak érdekében, hogy a NOCl koncentrációt alacsony értéken tartsuk (<500 ppm tömeg szerint). A leöblített sav a fehérítő toronyról kiadott savhoz keverve a tárolótartályokba kerül.

A 68 tömeg%-nál valamivel töményebb sav gravitációs úton jut a UWC-2103 (R-103) fehérítő toronyba.

5.9. Sav fehérítés

Az UWC-2102 (R-102) abszorber kolonnában képződött, UWE-2109 (E-109) LP kondenzátorból érkező salétromsav még nagy mennyiségben tartalmaz oldott nitrózus gázokat, amelyek sárgászöldre színezik el a savat.

Az oldott nitrózus gázokat forró másodlagos levegős sztrippeléssel hajtjuk ki, ezáltal megszüntetjük a sav elszíneződését is.

Az UWE-2102 (E-102) hőcserélőn lehűtött, UWC-2101A (C-101A) kompresszorról érkező szekunder levegő két áramra van osztva 110 °C-on, 4.3 barg nyomáson.

5.10. UWC-2103 (R-103) szekunder levegő fehérítő kolonna

A hőmérsékletének szabályozása az UTV-0333 szelepen keresztül történik az UWE-2102 (E-102) másodlagos léghűtő kilépő ágán.

A fehérítő bemenő ágában a levegő áramot az UHV-0332 szabályozószelep szabályozza. Az UWC-2103 (R-103) fehérítő kolonna 5 szitatányérján a szekunder levegő találkozik az ellenáramban áramló salétromsavból felszabaduló nitrózus gázokkal.

A levegőt és a nitrózus gázokat a fehérítő kolonna felső részén vezetjük el, majd az UWC-2101B (C-101B) NO_x kompresszor szívóágában hozzáadjuk a magas nitrózus gáz tartalmú áramhoz.

A fehérítő kolonna felső tálcájára bevezetett 68%-os színes sav fentről lefelé tálcáról tálcára halad és a szintelenített sav a berendezés alján gyűlik össze.

A kifehérített szintelen sav NO₂ tartalma HNO₂-ben kifejezve kisebb, mint 100 ppm (tömegre vonatkoztatva).

A fehérítő kolonnáról lejövvő 46°C-os savat először az UWE-2114B (E-114B) terméksav hűtőn 35°C-ra hűtjük, majd az üzemközti termék tárolótartályba küldjük.

5.11. Szekunder levegő az UWE-2109 (E-109) kisnyomású reakció víz kondenzátorhoz

A levegőáram másik részét az UWE-2109 (E-109) alsó részébe vezetik be, ahol a forró levegő ellenáramban halad a lefelé csurgó nitrózus fluidummal.

A gyenge savat az UWC-2102 (R-102) abszorpciós torony azonos koncentrációjú tálcájára vezetik be; az így visszanyert nitrózus gáz a szekunder levegővel keverve az UWC-2102 (R- 102) abszorpciós torony aljára vezethető

Az UWC-2103 (R-103) fehérítő kolonnát és UWE-2109 (E-109) LP kondenzert elhagyó szekunder levegővel kevert nitrózus gázáramokat egyesítik, és így vezetik be az UWC-2101B (C-101B) nitrózus gáz kompresszorba.

Az UWP-2130AB (P-130AB) termék sav 4 bar(g) nyomáson szállítja a salétromsavat a terméktárolótartályba.

5.12. Véggáz hevítés

A véggáz az abszorbert 10,8 barg nyomással, 21°C hőmérsékleten és 1000 ppm-nél kisebb NO_x tartalommal hagyja el.

A véggázt az alábbi hőcserélőkön hevítjük fel ahhoz, hogy a kéményre bocsátás előtt az UWC-2101C (C-101C) expanderben a véggáz expanziójával a maximális energiát tudjuk visszanyerni:

- A véggázt az UWC-2101B (C-101B) kompresszorról lejövvő nagynyomású nitrózus gázzal (csőoldalon a véggáz áramlik) az UWE-2118 (E-118) hőcserélőben 21°C-ról 135°C-ra melegítjük.

- A véggázt az UWE-2110 (E-110) gáz túlhevítőben a kazánról lejövvő nitrózus gázzal ellenáramban 135°C-ról 429°C-ra hevítjük (a véggáz a csőoldalon áramlik).

Az UWE-2118 (E-118)-ba történő bevezetés előtt a véggázt az UWN-2107 (F-107) szeparátoron áramoltatjuk át, hogy a gázban levő savcseppeket összegyűjtsük.

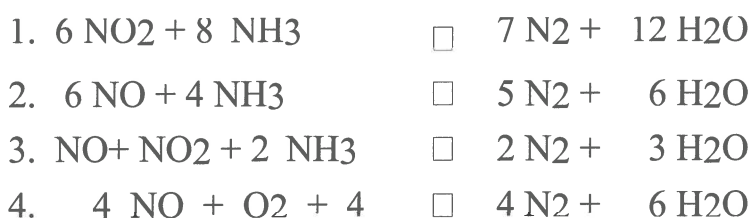
5.13. Véggáz expander és NO_x mentesítés -TKIS

Az NO_x és N₂O csökkentése egy EnviNO_x® reaktorban zajlik le katalitikus redukció révén EnviNO_x® katalizátorral, amely ammóniát és földgázt használ redukálószerként. Az EnviNO_x® reaktor a véggáz turbinára menő anyagáramot kezeli. A belépő véggáz kb. 430 °C hőmérsékleten és 10 bar nyomáson áll érkezik.

A WNA2 üzemben alkalmazott EnviNO_x® rendszer egy kétlépcsős katalitikus redukció. Az NO_x (NO és NO₂) ammóniával (NH₃), a dinitrogén-oxid (N₂O) szénhidrogénnel redukálódik. Szénhidrogénként földgázt használunk, melynek fő alkotóeleme a metán (CH₄). Minden reakció vas zeolit katalizátorágyakon megy végbe, ez az EnviNO_x® reaktorban egy kör alakú katalizátor kosárba van betöltve. Az NO_x és N₂O tartalmú véggáz árama radiális irányban terelődik a katalizátorágy közepétől a külső széle felé, ahol felgyülemlik, majd távozik a reaktor alján.

5.14. DeNO_x reakciók

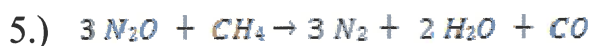
Első lépésben az NO_x tartalmat ammónia redukáló ágens beadagolásával csökkentjük az EnviNO_x® katalizátor segítségével, a folyamat során a fő reakciók mellett mellérakció is játszódna.:



A fenti reakciók biztonságosan zajlanak $\geq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten. A véggázt tartalmazó NO_x –hoz $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten ammóniát adagolva, ammónium nitrát képződéséhez vezethet. Biztonsági okokból minden esetben kerülni kell az ammónium nitrát képződését és felhalmozódását a salétromsav üzemben. A felhalmozódott ammónium nitrát bizonyos körülmények között spontán módon bomolhat (robbanás).

5.15. DeN₂O® reakciók

Második lépésben a dinitrogén-oxid tartalmat földgáz redukáló ágens beadagolásával csökkentjük az EnviNO_x® katalizátor segítségével, de ez nem csak a fő reakciókra korlátozódik:



A fenti reakciók $\geq 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten megfelelően zajlanak le.

A fentihez hasonló reakciók mennek végbe a dinitrogén-oxid és más szénhidrogének között, mint pl. a C_2H_6 etán, melyek szintén jelen vannak a földgázban.

Továbbá, nem kívánatos mellékreakcióként előfordulhat, hogy a véggázból származó oxigén tartalom az ammóniával és a metánnal oxidációs reakcióba lép, amelynek kedvez a magas hőmérséklet. Azonban a redukálószeres fogyasztásra gyakorolt hatása igen alacsony. Az N_2O metánnal történő redukciója a fent leírt reakciók szerint gyakorlatilag lehetetlen, ha az NO_x is jelen van az N_2O redukciója során. Így első lépésben az NO_x tartalom eltávolításra kerül a katalizátoron az ammóniával történő redukció által a fenti reakcióknak megfelelően. Ily módon ezek a DeNO_x reakciók fizikailag mennek végbe a katalizátorág első részében.

Valamennyi fenti reakció exoterm, amely a hőmérséklet emelkedéséhez vezet az EnviNOx® reaktorban. A hőmérséklet növekedése függ a tényleges NOx és N₂O koncentrációtól.

5.16. Ammónia, földgáz és véggáz keverés

A redukálószer, az ammónia és a földgáz gázhalmazállapotban kerülnek betáplálásra az EnviNOx® rendszerbe. Mindkét áramot, az ammóniát és a földgázt is a véggázkeverő felé irányítják, ahol meghatározott keverési arányban összekeverik a forró véggázzal. Ezt követően a homogén, kevert véggáz az EnviNOx® reaktorba áramlik, ahol a fentiekben leírt reakciók lejátszódnak.

5.17. Folyamatirányítás

Az EnviNOx® reaktor bemeneténél és kimeneténél folyamatosan mérik a véggázban lévő NOx és N₂O koncentrációkat, az ammónia és földgáz áramok bekeverési arányának szabályozásához, illetve az üzemi emisszió vizsgálatához. A szabályozókörökkel kapcsolatos részletes információkat a “WNA2 loop description” tartalmazza.

Általánosságban elmondható, hogy az EnviNOx® reaktort két különböző irányítási stratégia szabályozza a folyamat igényeinek és az EnviNOx® reaktorba belépő véggáz hőmérsékletének a függvényében. Két irányítási módot különböztetünk meg, a teljes EnviNOx módot és a DeNOx módot. A két irányítási stratégia lehetővé teszi a DeNOx mód elindítását az EnviNOx módtól függetlenül. Ily módon a látható NOx kibocsátások hatékonyabban csökkenthetők, különösképpen a salétromsavüzem indítási fázisa során.

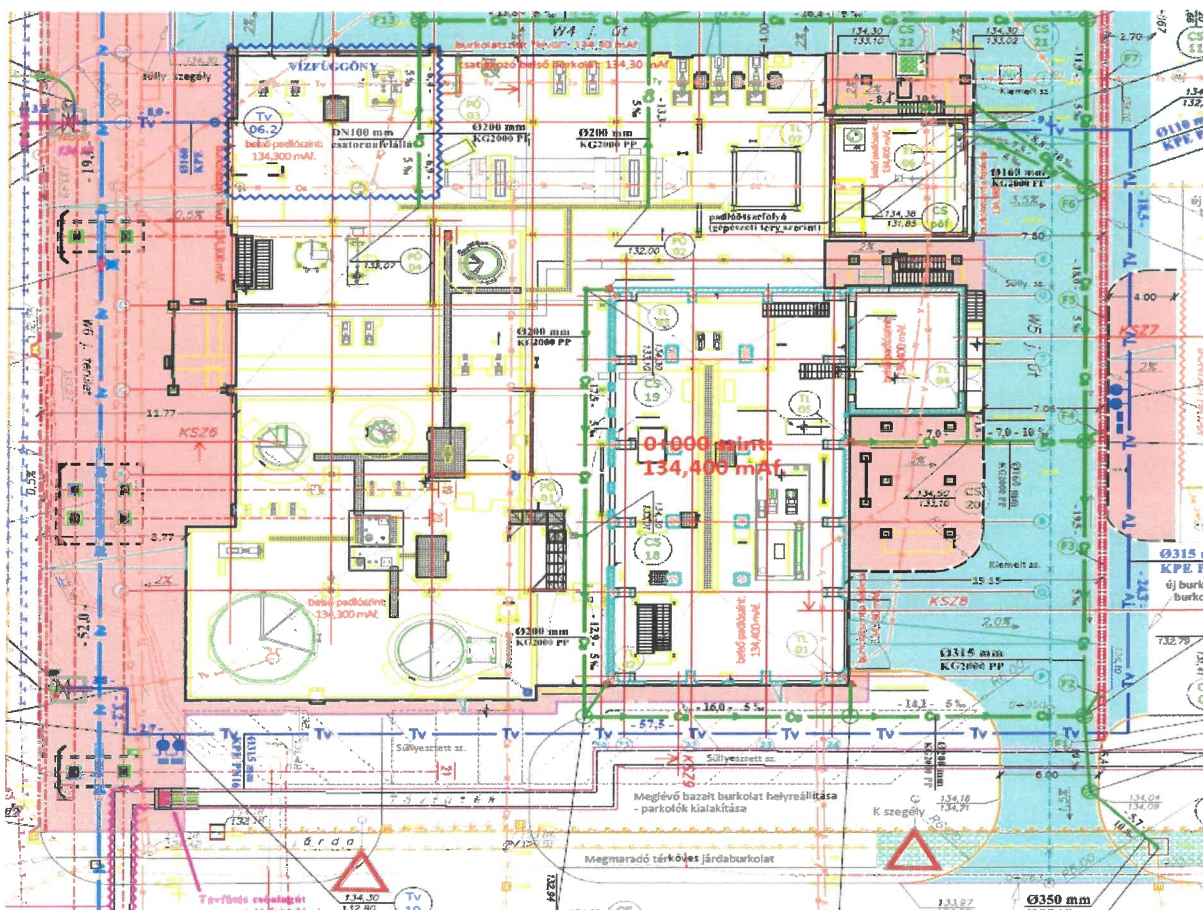
6. WNA2 üzemi szennyvizek és légtér kibocsátási pontok

6.1. Szennyvíz kibocsátási adatok

A WNA2 üzemben normál üzemi körülmények között nem keletkezik savas szennyvíz üzemszerűen. Rendkívüli esetben keletkezhet, ilyenkor megvan a lehetőség a szennyvíz kiadására az US-4731-es szennyvíz tartályba, onnan pedig a Szennyvíz Tisztító Üzembe hígítás után.

A kazánrendszerből folyamatos leiszapolás történik, ami nem tartalmaz semmilyen veszélyes komponenst (ionmentes víz minimális vízkezelőszer tartalommal, ppm nagyságrendben). Az a víz esővíz csatornára kerül a területről összegyűjtött csapadékvízzel együtt. Csatlakozási pontok a lenti közműterképen láthatóak.

A próbaüzem ideje alatt nem keletkezett üzemi szennyvíz.



6.2. Légtérkibocsátások

A WNA 2 üzemnek 1 db pontforrása van: P_{wna2} – hígsav gyártás véggáz kémény

A WNA2 üzem légéri kibocsátására eljárás specifikus határértékek kerültek megállapításra nitrogén-oxidok és szén-monoxid vonatkozásában. Az ammónia kibocsátására általános technológiai kibocsátási határérték vonatkozik.

Légszennyező pontforrás	Légszennyező anyag megnevezése	Határérték	Tömegáram küszöbérték
P _{wna2} – hígsav gyártás véggáz kémény	CO	12* kg/t termék	
	NO _x (NO ₂ -ben megadva)	350* mg/Nm ³	
	ammónia	500 mg/Nm ³	5

* A kibocsátási határértékek 4 tf% O₂ tartalmú, 273 K hőmérsékletű, 101,3 kPa nyomású száraz véggázra vonatkozik.

P_{WNA2} Hígsav gyártás véggáz kémény kibocsátásánál on-line mérőműszerrel folyamatosan kell mérni és rögzíteni az NO_x, N₂O, NH₃ koncentrációt, valamint az oxigén koncentrációt folyamatosan kell mérni, úgy, hogy visszaellenőrizhető legyen.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Az összefoglaló táblázatban a koncentráció értékek fizikai normál állapotú (273 K és 101,3 kPa), száraz hordozógázra vonatkoznak.

Légszennyező forrás		Légszennyező anyag		Koncentráció [mg/Nm ³]		Koncentráció [mg/Nm ³]		Emisszió [kg/óra]
Sz.	Megnevezés	Kód	Megnevezés	4% O ₂ -re vonatkoztatva	Határérték	O ₂ vonatkoztatás nélküli	Határérték	
-	Hígsvav gyártás véggáz kémény II.	2	CO	43,08	12 kg/t termék	-	-	3,2297
		3	NO _x	1,70	350	-	-	0,1276
		6	Ammónia	<0,02	500	-	-	<0,0015
		581	N ₂ O ³⁴	17,9	-	-	-	1,3422

NA: Az adott vizsgálat a NAH által nem akkreditált tevékenység

A vizsgálat eredményeként megállapíthatjuk, hogy a BorsodChem Zrt. Salétromsav üzem területén üzemelő tárgyi pontforrás légszennyező anyag kibocsátásnak mértéke **nem haladja meg** a Borsod-Abaúj-Zemplén Megyei Kormányhivatal Környezetvédelmi és Természetvédelmi Főosztály BO/32/06049-20/2021. számú határozatában előírt határértékeket.

Budapest, 2022. október 26.

-Jegyzőkönyv vége-

A WNA2 pontforrás kimérés részletes jegyzőkönyvét a BÁLINT ANALITIKA KFT készítette el. (1. számú melléklet)

7. Garanciális mérés

Az üzembe helyezési és átvételi eljárás maximális időtartama 5 nap.

A garantált értékek bizonyításának időtartama hetvenkét (72) óra normál üzemi viszonyok alatt.

A garanciális mérés ideje alatt bizonyítva lett, hogy a WNA2 hígsalétromsav egység a szerződésben vállalt paramétereket teljesíti.

A CASALE irányította a technológia garanciális kimérését (2. sz. melléklet)

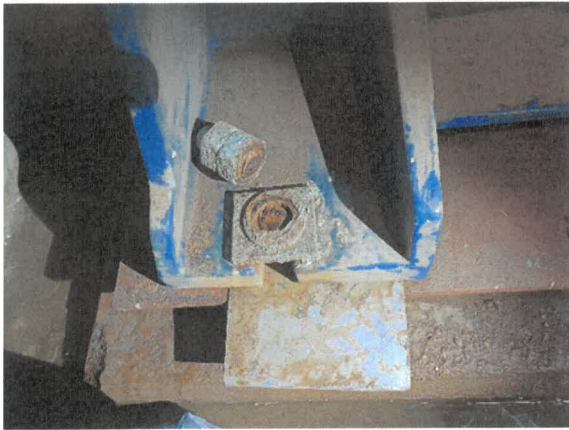
A THYSSENKRUPP irányította a véggázrendszer garanciális kimérését (3. sz. melléklet)

8. Garanciális értékek

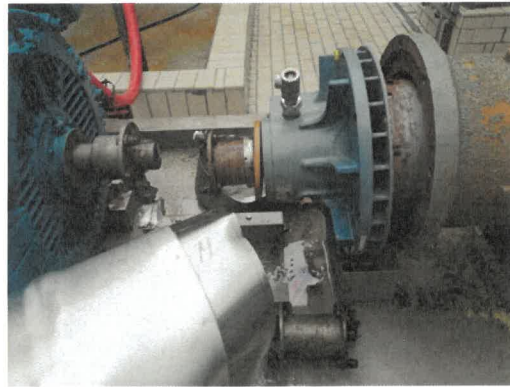
	Mértékegység	Határérték	WNA1- Referencia 2012.03	WNA2 2022.07
Salétromsav	MTPD	>660	670.1	692.3
Koncentráció	w/w%	>68	68.1	68.2
Salétromossav	ppmw	<100	70.9	49.6
Vas	ppmw	<8	<1	<1
Klorid	ppmw	<10	N/A	3.2
Ammónia	kg/MT HNO ₃	<283	282.4	275.1
Hálózatba termelt gőz	t/MT HNO ₃	0.550	0.541	0.565
Hűtővíz	m ³ /MT HNO ₃	<135	114.9	110.3
NO _x emisszió	ppmV	<50	40.6	3.3
N ₂ O emisszió	ppmV	<5	100	2

9. Próbaüzem alatt feltárt hiányosságok, módosítások, problémák

Az üzemi hűtőtoronyhoz tartozó szivattyúk alapjait más üzemből szerzett tapasztalatok alapján meg kellett erősíteni. A passziválási folyamatok után kiderült, hogy az első módosítás nem volt elegendő, ezért még egy átalakítás szükséges volt, hogy az alapcsavarok ne szakadjanak ki.



Az UWP-2106 indító szivattyú az egyik visszaindulás után meghibásodott. Az oka egy technológiai tervezési hiba volt. A szivattyú nem javítható, az új megrendelése folyamatban.



Az üzemben néhány nagytérőjű vezetékben deformálódtak a fémkompensátorok, következő leállítás alatt cserélni kell a problémásokat.

Az üzemben a NOx gáz vonalon több műszert cserélni kellett, volt ami teljes üzemmegállást okozott.

A NOx vonalon kéziszerelvényeket kellett cserélni, az ok a nem megfelelő anyagminőség volt.

A HS és MS gőz vezetékeken tömörtelenségek jöttek ki a próbaüzem során, előfordult olyan is, ami miatt meg kellett állítani a teljes üzemet.

Az ammónia gázvonalon plusz szigetelés felhelyezésére volt szükség. A hidegebb napokon valószínűleg ammónia kondenzálódott az impulzcsövekben. A próbaüzem alatt arra a döntésre jutottunk, hogy az üzemben az összes impulzvezeték kísérőfűtését és szigetelését felül kell vizsgálni.

A gőznedvesítő szabályzókkal a WNA1 üzem indulása óta probléma volt. Nem elég finom a működésük, ez miatt könnyen üzemzavart okozhatnak. A WNA2 üzemben ezért új típusú szabályzószelepek lettek rendelve. A próbaüzem során bizonyosságot nyert, hogy ezzel változtatással zökkenőmentesen üzemeltethetőek a gőzök nedvesítő egységei.

10. Be nem fejezett tevékenységek

Kármentő burkolatok a nem megfelelő időjárás miatt hiányosak, pótolandó, amint a körülmények a munkavégzést lehetővé teszik.

11. Értékelés

A fentiek alapján a próbaüzem értékelése sikeres.

