

Н.Р. БУКЕЙХАНОВ, В.Н. СЕРГЕЕВ, П.Б. ВОРОБЬЕВ,
Т.П. МИХАЙЛОВСКАЯ, А.П. НИКИШЕЧКИН, И.М. ЧМЫРЬ

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ИНТЕГРИРОВАННАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ СИСТЕМА «ГАЗОВОЕ АЗОТИРОВАНИЕ – КАТАЛИТИЧЕСКИЙ АММОНОЛИЗ»

ФГБОУ ВПО «Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», г. Москва,
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бекетурова», г. Алматы

Интегрирование в техническую систему процессов газового азотирования и каталитического аммонолиза позволяет получать из отходов амиака нитрилы, а отходы водорода являются ресурсом для топливных элементов или водородных горелок.

Ресурсосбережение определяется системным подходом к использованию материалов, реагентов, энергии, овеществленных и текущих затрат труда персонала производства.

Нами изучен один из вариантов газового азотирования, который осуществляют при температуре в шахтной печи 500°C и скорости подачи амиака 600 л/час. При этом в присутствии катализатора 60% амиака диссоциирует (образуется газовая смесь из водорода и азота в соотношении 3:1) и около 1-3% азота идет на образование целевого упрочняющего износостойкого нитридного слоя на поверхности изделий машиностроения. Оставшиеся 40% амиака не участвуют в процессе азотирования и для обезвреживания отходящий газовый поток (смесь 40% амиака, ≈ 45% водорода и ≈ 12% азота) сжигали без использования тепла реакции и продуктов сгорания [1]. Тем не менее, следует отметить, что при таком подходе выполняются требования охраны труда персонала и защиты техносферной среды, так как обезвреживаются токсичные отходы амиака (до 40% от исходного объема амиака) и взрывоопасного водорода (до 180% от исходного объема амиака). На наш взгляд, с позиции ресурсосбережения этого не достаточно, поскольку из этих отходов можно получать ценную продукцию и энергию.

Нами исследован вариант интегрированной технической системы «Газовое азотирование – Каталитический аммонолиз» (рис.1). Рассмотрены процессы собственно «газовое азотирование» (далее ГА) и его альтернативный вариант «плазменное азотирование» (далее ПА), которое проводится путем пропускания над металлическим изделием в колпаковой печи газовой смеси водорода и азота [2].

Изучение условий и вариантов эффективной работы системы методом морфологического анализа по Цвикики [3, 4] определило необходимость решения следующего спектра задач по компоновке устройств интегрированной технической системы, герметизации соединений между устройствами, подбору материалов, устойчивых к коррозионному действию амиака, подбору материалов, устойчивых к водородному охрупчиванию, компенсации напряжения трубопроводов из-за удлинения материалов при изменении температуры, обеспечению как охлаждения, так и нагрева теплообменника для создания необходимого изотермического режима, обеспеченности материальных балансов компонентов интегрированных технических систем, определению параметров приемлемого гидродинамического сопротивления, подбору датчиков и исполнительных механизмов для контроля и управления системой (температура, давление в системе, скорости дозирования газов, спирта).

Основным фактором, определяющим возможность интегрирования различных процессов с производством различной по качеству продукции, является обеспечение стабильного гидродинамического режима при объединении установки газового азотирования с установкой каталитического аммонолиза. Нами проведены опыты на модельной установке по определению гидродинамических показателей потока воздуха, равнозаданного по объему и температуре газовому потоку амиака и водорода, исходящему из шахтной печи газового азотирования (рис.2) и охлажденному до 400°C (оптимальная температура для каталитического аммонолиза этилового спирта).

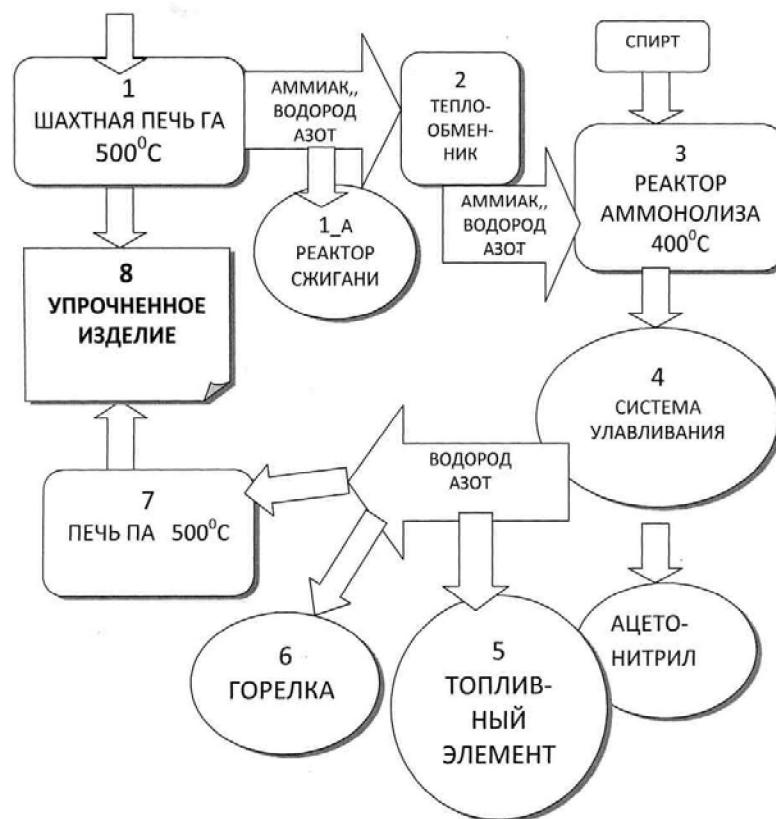


Рис.1. Блок-схема интегрированных технических систем на основе газового и плазменного азотирования (на примере катализитического аммонолиза как интегрируемого в систему процесса).

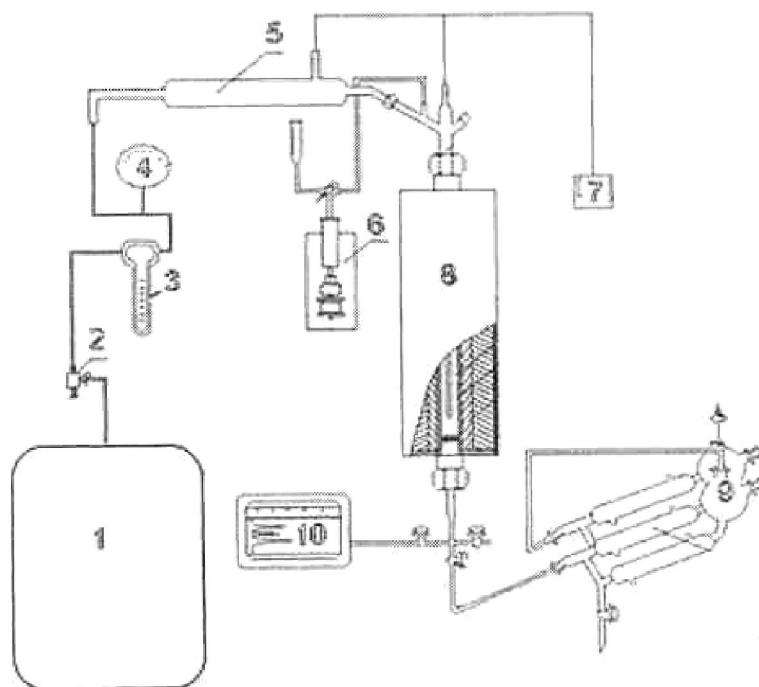


Рис.2. Схема модели интегрированной системы «Газовое азотирование – Каталитический аммонолиз»

1 – Ресивер подачи воздуха под давлением (модель шахтной печи ГА); 2 – вентиль тонкой регулировки; 3 – реометр, 4 – манометр измерения давления в проточной системе; 5 – нагреватель газов; 6 – дозатор спирта; 7 – вольтметр для измерения показателей термопар; 8 – реактор каталитического аммонолиза, 9 – скруббер улавливания ацетонитрила; 10 – газовый хроматограф.

В качестве модели шахтной печи, адекватной для изучения параметров газовых потоков, служил лабораторный ресивер для подачи воздуха (объем 2 куб. м, равный объему шахтной печи газового азотирования). Установка аммонолиза включала лабораторный реактор с реакционной трубкой из нержавеющей стали X18H10T с внутренним диаметром 20 мм и высотой 1100 мм. В качестве катализатора использовали оксид цинка в виде гранул 5х5 мм. Опыты проводили с использованием воздуха вместо аммиака, поскольку такая замена практически не влияет на оценку значений давления в системе.

Давление в системе измеряли с помощью манометра (модель 11201) (4). Точность измерений составляла $\pm 0,5\%$. Процесс аммонолиза нами не проводился, так как он был детально исследован ранее [5]. В данном исследовании решалась инженерная задача обеспечения приемлемых для интегрирования процессов значений сопротивления в системе газовому потоку, выходящему из печи газового азотирования. Результаты опытов систематизированы в табл.1.

Таблица 1. Гидродинамические характеристики газовых потоков в модели интегрированной системы «Газовое азотирование – Каталитический аммонолиз». Давление воздуха в ресивере (модель шахтной печи) 0,404 МПа, объем катализатора 0,1 л; температура 400 °C; V – скорость подачи воздуха, л/л катализатора в ч; P – давление в открытой проточной системе, МПа.

V	Увеличение P, МПа	V	Увеличение P, МПа
600	0,0041	1378	0,006
1200	0,0054	2756	0,011
1800	0,0074	4135	0,016
2400	0,0094	5513	0,021
3000	0,0116	6891	0,026
3600	0,0142	8269	0,031
4800	0,0184	11026	0,041
6000	0,0228	13782	0,051

Согласно [6] при газовом потоке аммиака около 500 л/л катализатора в ч аммонолиз этилового спирта (мольное соотношение спирт:аммиак = 1:3) в трехтрубчатом реакторе с объемом катализатора 2 л дает выход ацетонитрила около 80%.

Соответственно данные, приведенные в табл. 1, показывают, что при возрастании скорости потока в 10 раз (от 1378 до 13782 л/л катализатора в час при температуре в зоне катализатора 400°C) увеличение давления в системе изменяется от 0,006 до 0,051 МПа.

Таким образом, исследования, проведенные на модели, доказывают реальность практической реализации интегрированной технической системы «Газовое азотирование – Каталитический аммонолиз».

Далее приведены определенные нами другие параметры работы интегрированной системы:

- управление созданием и поддержанием материального баланса компонентов интегрированных технических систем на основе ГА и ПА, температуры, давления в системе, скорости дозирования газов, спирта осуществляется разработанная нами система автоматизации (табл.2).

- герметизацию стыков между устройствами обеспечивают прокладки из алюминия или поронита;
- устойчивыми против коррозионного действия аммиака и водородного охрупчивания являются нержавеющая сталь или термостойкое стекло,
- охлаждение газового потока, выходящего из шахтной печи газового азотирования с температурой 500°C до температуры 400°C, оптимальной для аммонолиза спирта, согласно нашим расчетам [6], обеспечивают имеющиеся в промышленности теплообменники.

Таблица 2. Обеспечение автоматического управления системой ГА (ПА).
Процессы использования их материальных и энергетических отходов" (номера позиции по рис.1)

№ позиции	Контролируемый параметр	Управляющее воздействие, снимаемое с выхода программируемого логического контролера
1	2	3
1-6.	Температура в шахтной печи ГА, колпаковой печи ПА, нагревателе (теплообменнике) реакторе аммонолиза, топливном элементе, определяемые датчиками МВТ 5111 (фирма "Депфосс")	Напряжение обогревательных устройств

<i>Окончание таблицы</i>		
1	2	3
1,2, 4-6	Скорость газового потока и давление в системе коммуникаций, установленные приоритетными оптимальными параметрами процессов ГА или ПА и определяемые ротаметрами ЭМИС-МЕТА-215 и датчиком давления КВАРЦ, УАТМ 406233.001.ТУ	Положение зазора в вентилях дозировки газовой смеси
2.	Скорость подачи спирта в реактор аммонолиза, соответствующая концентрации аммиака в газовом потоке, отходящем из печей ГА или ПА, определяемая ротаметрами ЭМИС-МЕТА-215	Позиция редуктора в насосе
8.	Скорости подачи водорода и воздуха в топливный элемент и водородную горелку, определяемые ротаметрами ЭМИС-МЕТА-215	Положение зазора в вентилях дозировки газов, установленное программой ПК блока управления
1,1A, 2	Концентрация аммиака в газовом потоке, определяемая газоанализатором аммиака Хоббит-Е	Концентрация аммиака и спирта в реакторе аммонолиза, обеспечивающая соотношение спирт:аммиак = 1:3, путем регулирования позиций редуктора в насосе, дозирующем спирт.
3-6	Концентрация водорода в газовом потоке, определяемая газоанализаторами водорода ВГ-3А, Б, В	6.1. Концентрация воздуха в топливном элементе путем регулирования положения зазора в вентиле дозировки воздуха. 6.2. Концентрация воздуха в водородной горелке путем регулирования положения зазора в вентиле дозировки воздуха.

Получаемый по реакции аммонолиза ацетонитрил применяют в гальванотехнике; стоимость его по данным фирмы ЗАО "ЭКОС-1" составляет 77 руб/кг (без НДС, марка "ч").

В предложенной интегрированной системе возможно получение не только ацетонитрила, но и более широкого спектра нитрилов, в частности, изобутиронитрила – исходного вещества для получения известного инсектицида «базудин» [5].

ЛИТЕРАТУРА

- Сыропятов В.Я., Зинченко В.М., Барелко В.В., Быков Л.А. // Техника машиностроения. 1998. №1 (15). С. 29-30.
- Азотирование в пульсирующей плазме по технологии «Эльтропульс» («Eltropuls») (фирма «Эльтро ГмбХ» (Германия)) // <http://www.eltropuls.de>.
- Бушуев В.В. Практика конструирования машин: справочник. М: Машиностроение, 2006. 448 с.
- Логика проектирования машин. Учебное пособие / Сост. М.Г. Косов, Ю.В. Гуревич, К.А. Симанженков. М.: Янус-К, 2008. 250 с.
- Букейханов Н.Р., Суворов Б.В., Макетов А.К. и др. // «Исследование мономеров и полимеров», Алма-Ата. Изд-во Наука КазССР, 1986. С. 3-16.
- Сергеев В.Н., Букейханов Н.Р., Никишечкин А.П., Чмырь И.М., Воробьев П.Б. // Экология и промышленность России (ЭкиП). 2011. №12. С. 8-9.
- Сергеев В.Н., Ульянов Д.Ю., Букейханов Н.Р. и др. // Труды конференции МТИ-2010. МГТУ «Станкин», 2010. 280 с.

REFERENCES

1. Syropiatov V.Ia., Zinchenko V.M., Barelko V.V., Bykov L.A. *Tekhnika mashinostroeniiia*, 1998, №1 (15), 29-30 (in Russ.).
2. Azotirovanie v pul'siruiushchei plazme po tekhnologii «El'tropul's» («Eltropuls») (firma «El'tro GmbKh» (Germania)), <http://www.eltropuls.de>.
3. Bushuev V.V. *Praktika konstruirovaniia mashin: spravochnik*. M: Mashinostroenie, 2006, 448 s. (in Russ.).
4. Logika proektirovaniia mashin. Uchebnoe posobie. Sost. M.G. Kosov, Iu.V. Gurevich, K.A.Simanzenkov. M.: Janus-K, 2008, 250 s. (in Russ.).
5. Bukeikhanov N.R., Suvorov B.V., Maketov A.K. i dr. «Issledovanie monomerov i polimerov», Alma-Ata. Izd-vo Nauka KazSSR, 1986, 3-16. (in Russ.).
6. Sergeev V.N., Bukeikhanov N.R., Nikishechkin A.P., Chmyr' I.M., Vorob'ev P.B. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii (EkiP)*, 2011, №12, 8-9. (in Russ.).
7. Sergeev V.N., Ul'ianov D.Iu., Bukeikhanov N.R. i dr. *Trudy konferentsii MTI-2010*. MGTU «Stankin», 2010, 280 s. (in Russ.).

*Букеіханов Н.Р., Сергеев В.Н., Воробьев П.Б.,
Михайловская Т.П., Никишечкин А.П., Чмырь И.М.*

**«ГАЗДЫ АЗОТТАУ-КАТАЛИТИКАЛЫҚ АММОНОЛИЗІ»
АТТЫ ҚОРДЫ САҚТАЙТЫН ҮКПАЛДАСҚАН ТЕХНИКАЛЫҚ ЖҮЙЕСІ**

Газды азоттау және катализаторлық аммонолиз процестерін техникалық жүйеге ыкпалдау аммиак қалдықтарынан нитрилдерді алуға мүмкіндік береді, ал сутегі қалдықтары жанаармай элементтері мен сутегі жаңарғылары үшін негізгі қор болып табылады.

*Bukeihanov N.R., Sergeev V.N., Vorobyev P.B.,
Mikhailovskaya T.P., Nikishechkin A.P., Chmir I.M.*

**RESOURCE-SAVING INTEGRATED TECHNICAL SYSTEM
«GAS NITRIDING – CATALYTIC AMMONOLYSIS»**

Integration of gas nitriding and catalytic ammonolysis processes in technical system allows to prepare nitriles from ammonia wastes, and hydrogen wastes are the resource for fuel cells and hydrogen torches.