

## АППАРАТУРА ПЛЁНОЧНОГО ТИПА ДЛЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО НИТРОВАНИЯ (ОБЗОР КОНСТРУКЦИЙ)

М. С. Василишин, А. А. Кухленко, А. Г. Овчаренко,  
О. С. Иванов, А. Г. Карпов, Д. Б. Иванова, С. Е. Орлов

*В статье проанализированы требования, предъявляемые к аппаратурно-технологическому оформлению процесса жидкофазного нитрования. Отмечена безальтернативность использования для этих целей оборудования непрерывного действия. Сформулированы требования, обеспечивающие полностью химического превращения в условиях жидкофазного нитрования. Сделан вывод о перспективности использования массообменной аппаратуры плёночного типа. С применением критерия уравнивания массоотдачи при плёночном течении жидкости показана возможность значительного увеличения эффективности перемешивания фаз за счёт больших градиентов скорости в потоке и интенсификации процесса нитрования. Проведён обзор конструкций аппаратов, обеспечивающих взаимодействие реагирующих фаз в стекающей плёнке. Отмечена сравнительно невысокая эффективность массообмена вследствие её значительной толщины, малой относительной скорости движения контактирующих сред и неустойчивости гидродинамических режимов течения. Рассмотрен малогабаритный нитратор роторного типа, лишённый части отмеченных недостатков. Однако он не обеспечивает гарантированное получение однородных тонкодисперсных эмульсий и обладает пониженными эксплуатационными характеристиками. Проанализирована конструкция центробежного массообменного аппарата, реализующая принцип предварительного диспергирования одной из фаз. Аппарат отличается повышенной технологической эффективностью и может дополнительно выполнять функции транспортирующего средства. На основе анализа образцов аппаратуры выявлены некоторые тенденции при их проектировании. Выполнена оценка возможности использования отдельных конструкций в качестве базового оборудования для процесса жидкофазного нитрования.*

*Ключевые слова: массообменное оборудование плёночного типа, процесс жидкофазного нитрования.*

Основным технологическим процессом получения большого числа нитросоединений, в том числе нитратов спиртов, является жидкофазное нитрование [1, 2], сопровождающееся выделением значительного количества тепла и характеризующееся, как правило, низкой химической стабильностью продуктов реакции. Отмеченные обстоятельства предъявляют специфические требования как к безопасному ведению самого технологического процесса, так и к конструкции аппаратов-нитраторов.

Аппаратурно-технологическое оформление жидкофазного нитрования должно соответствовать ряду требований [3]. Прежде всего, сам процесс необходимо осуществлять в аппаратуре непрерывного действия, что гарантирует устойчивое поддержание рабочего технологического режима. Для обеспе-

чения полноты химического превращения движущая сила процесса (концентрационный напор) должна быть максимальной, а контакт продуктов реакции с веществами в неё вступающими – исключаться. В свою очередь, технологическое оборудование, в котором происходит нитрование, должно быть малогабаритным и обеспечивать интенсивное перемешивание фаз при оптимальном времени их контакта.

В практике нитрования спиртов [2, 4] указанным требованиям в значительной степени отвечают струйные смесительные устройства (инжекторы), с помощью которых обеспечивается необходимая однородность реакционной смеси в достаточно малом объёме за короткий промежуток времени, что создаёт предпосылки для эффективного протекания химического превращения. В то же время применение инжекторов не позволяет

## АППАРАТУРА ПЛЁНОЧНОГО ТИПА ДЛЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО НИТРОВАНИЯ (ОБЗОР КОНСТРУКЦИЙ)

получать тонкодисперсные эмульсии, что является важнейшим условием для жидкофазного нитрования. Кроме того, относительная скорость струи в смесительной камере инжектора быстро снижается до нулевых значений, при этом её энергия расходуется не на диспергирование, а на перемещение всего объёма контактирующих фаз, что связано с дополнительными энергозатратами.

Сама установка нитрования занимает значительные производственные площади. В её состав входит большое количество специализированного оборудования, в том числе насосы высокого давления. По этим причинам она малоприспособна для получения небольших партий нитратов спиртов, потребность в которых особенно велика в фармацевтике, производстве присадок к моторным топливам и т. д.

В этом плане практический интерес представляют аппараты плёночного типа [5], в которых процесс химического превращения реализуется в тонком слое жидкости, движущейся в поле массовых сил (гравитационных, центробежных). Известно [6], что процессы тепло- и массообмена, протекающие в тонких плёнках, обладают значительной интенсивностью. Из критериального уравнения массоотдачи следует, что увеличение коэффициента переноса  $\beta$  пропорционально уменьшению толщины плёнки  $\delta$ :

$$\beta = (D/\delta) \cdot Re^m \cdot Sc^n,$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $m^2/c$ ;  $\delta$  – толщина плёнки,  $m$ ;  $Re$ ,  $Sc$  – критерии Рейнольдса и Шмидта соответственно;  $m$ ,  $n$  – коэффициенты, определяемые опытным путём.

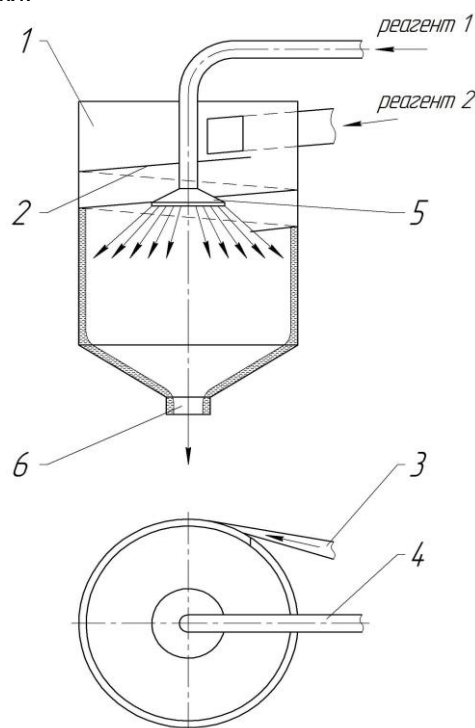
С учётом того, что толщина жидкостной плёнки, генерируемой, например, на внутренней поверхности ротора центробежного массообменного аппарата, находится в пределах от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-5}$   $m$ , а скорость её движения составляет  $0,5$ – $2,0$   $m/c$  [7], следует ожидать существенного увеличения интенсивности перемешивания фаз за счёт значительных градиентов скорости в потоке.

Следует отметить, что сведения о реакционном оборудовании, использующем такой способ контакта фаз, немногочисленны. В этой связи определённый интерес представляет анализ отдельных конструкций, которые могут применяться в качестве основной технологической аппаратуры для жидкофазного нитрования.

В [8] сообщается о разработке конструкции аппарата, предназначенного для смешения жидкостей в режиме стекающей плёнки. Принципиальная схема аппарата представ-

лена на рисунке 1.

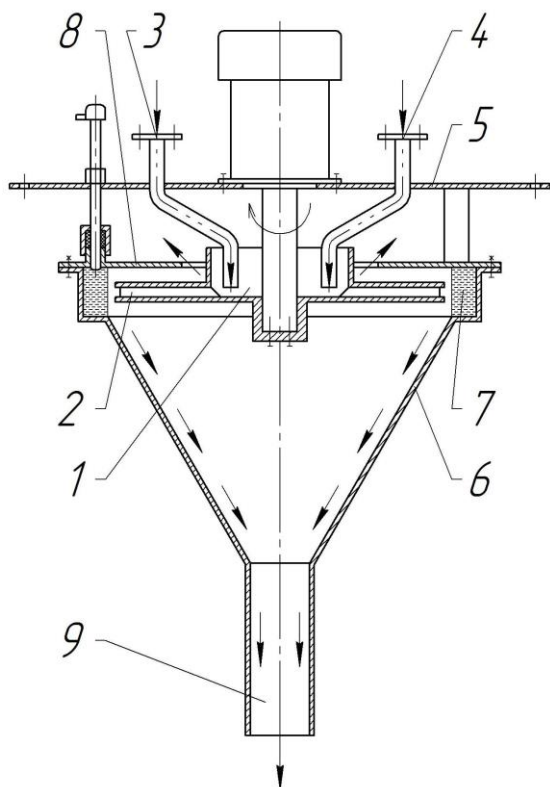
Аппарат включает вертикальный цилиндрический корпус 1 с коническим днищем. На его внутренней поверхности размещается винтовая вставка 2 и тангенциальный щелевой патрубок 3 для подвода одного из реагентов. Патрубок 4 с радиальным распылителем 5 предназначен для подвода второго реагента. Вывод продуктов реакции из аппарата производится через патрубок 6. Согласно описанию, один из реагентов через щелевой патрубок 3 непрерывно поступает на внутреннюю поверхность корпуса 1 и винтовую вставку 2. Второму реагенту подводится через патрубок 4 и распылителем 5 диспергируется на стекающую плёнку. Образующиеся продукты взаимодействия выводятся из аппарата самотёком через патрубок 6. Следует отметить, что эффективность массообмена в данном случае оказывается сравнительно невысокой вследствие значительной толщины стекающей плёнки и малых значений относительных скоростей движения контактирующих фаз. Кроме того, велика вероятность нарушения сплошности плёнки, что может привести к нарушению режимов обработки.



1 – корпус; 2 – винтовая вставка; 3, 4 – патрубки для подвода реагентов; 5 – распылитель; 6 – патрубок вывода продуктов реакции

Рисунок 1 – Схема аппарата для смешения жидкостей

Оригинальная конструкция устройства для нитрования, отличающаяся малым рабочим объёмом и позволяющая проводить нитрование спиртов при низких значениях модуля кислотной смеси, предложена в [9]. Схема устройства представлена на рисунке 2.



- 1 – камера смешения; 2 – перегородки;  
3, 4 – патрубки подвода реагентов;  
5 – крышка; 6 – корпус; 7 – кольцевая камера;  
8 – отражательный диск;  
9 – патрубок вывода продуктов реакции

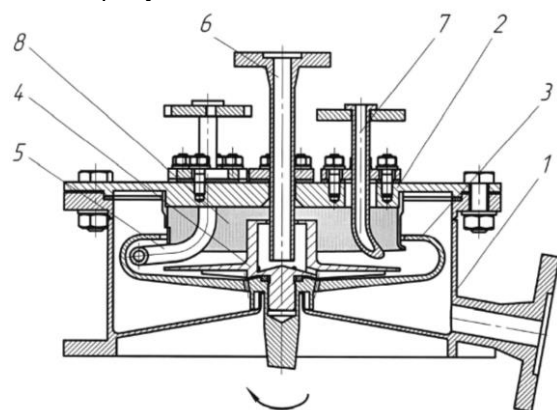
Рисунок 2 – Схема устройства для нитрования спиртов

Устройство состоит из двух вертикально расположенных секций. В состав первой секции входит вращающаяся камера смешения 1, выполненная в виде колеса центробежного насоса, закреплённого на валу привода устройства. Между верхним и нижним дисками колеса расположены перегородки 2, образующие самостоятельные ячейки для нитрования. Подача спирта и кислотной смеси во внутреннюю полость колеса производится через патрубки 3 и 4, закреплённые на крышке 5. Вторая секция представляет собой конический корпус 6, имеющий в верхней части кольцевую камеру 7, в которой коаксиально устанавливается камера смешения 1

первой секции. Кольцевая камера 7 закрыта отражательным диском 8, имеющим канал для выхода нитрозных газов. В нижней части корпуса 6 имеется патрубок 9 для вывода продуктов реакции.

Работа устройства осуществляется следующим образом. Исходные реагенты через патрубки 3 и 4 поступают самотёком во внутреннюю полость вращающегося колеса и перегородками 2 распределяются по ячейкам, в которых, собственно, и происходит процесс нитрования. Далее нитромасса поступает в кольцевую камеру 7, где образует вращающийся слой, который затем трансформируется в плёнку, стекающую по стенке конического корпуса 6 и выводющуюся из устройства через патрубок 9. Сообщается, что устройство обеспечивает надёжное протекание процесса нитрования при температуре 15–20 °С. Необходимость в применении насосов-дозаторов и другой специализированной техники отсутствует. Вместе с тем существенным недостатком устройства является то, что определённая часть продуктов реакции может оседать в виде капель на внутренней поверхности отражательного диска, что создаёт повышенную опасность их термического разложения.

С целью повышения выхода целевых продуктов при нитровании спиртов и повышения безопасности процесса разработана конструкция малогабаритного нитратора [10]. Принципиальная схема нитратора представлена на рисунке 3.



- 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – тарель; 4 – диск;  
5 – смесительная трубка; 6, 7 – трубки для подачи кислотной смеси и спирта

Рисунок 3 – Схема малогабаритного нитратора

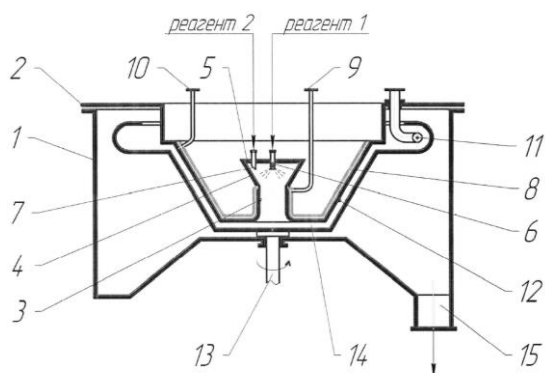
Нитратор содержит корпус 1 с крышкой 2, вращающуюся на вертикальном валу тарель 3 с закреплённым на ней диском 4,

## АППАРАТУРА ПЛЁНОЧНОГО ТИПА ДЛЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО НИТРОВАНИЯ (ОБЗОР КОНСТРУКЦИЙ)

смесительную трубку 5, а также трубки 6 и 7 для подачи кислотной смеси и спирта. С внутренней стороны крышки 2 крепится отбойник 8.

Работа нитратора осуществляется в следующей последовательности. Кислотная смесь и спирт подаются в полость тарели 3 по трубкам 6 и 7 соответственно. Кислотная смесь по зазору между диском 4 и поверхностью тарели отбрасывается к её периферии в торовое пространство. Туда же поступает спирт. Реакционная смесь поступает в смесительную трубку 5, на выходе из которой насыщается воздухом. Разбрызгивание реакционной смеси предотвращает отбойник 8.

Как показали испытания нитратора, температура процесса не превышала допустимых значений, а наличие отбойника гарантировало отсутствие капель нитропродуктов на внутренней поверхности крышки аппарата. Однако реализованную в конструкции нитратора схему смешения реагирующих потоков нельзя признать эффективной, поскольку она не гарантирует тонкого диспергирования одной из фаз, что является обязательным условием для обеспечения высокого выхода целевых продуктов.



- 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – средство приёма реагентов; 4 – конфузор; 5 – крышка;  
6 – центробежная форсунка; 7 – трубка для подачи реагентов; 8 – рубашка;  
9, 10 – патрубки для ввода и вывода теплоносителя или хладагента; 11 – трубка вывода реакционной массы; 12 – ротор;  
13 – вал привода; 14 – зазор;  
15 – технологический патрубок

Рисунок 4 – Схема центробежного массообменного аппарата для систем «жидкость – жидкость»

Отмеченный недостаток устранён в конструкции центробежного массообменного аппарата для систем «жидкость – жидкость» [11], реализующего принцип предварительно-

**ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4 2018**

го диспергирования одной из фаз. Принципиальная схема аппарата представлена на рисунке 4.

Аппарат содержит корпус 1 с крышкой 2, дно которой соединяется со средством приёма реагентов 3. Верхняя часть средства сопрягается с конфузором 4, закрытого сверху крышкой 5. На крышке размещены центробежная форсунка 6 и трубка 7, обеспечивающие подачу реагентов в аппарат. Дополнительно конструкция снабжена плоской приварной рубашкой 8, внутреннее пространство которой сообщается с патрубком 9 для ввода и патрубком 10 для вывода теплоносителя или хладагента.

Для вывода реакционной массы из аппарата предусмотрена трубка 11, которая вводится в тороидальную часть комбинированного ротора 12, закреплённого непосредственно на приводном валу 13.

Внутренние поверхности конических частей крышки 2 и ротора 12 образуют зазор 14 для прохода реакционной массы по рабочему пространству аппарата. Для сброса реакционной массы в аварийных ситуациях в аппарате предусмотрен технологический патрубок 15.

Аппарат работает следующим образом. Исходные жидкие компоненты (реагент 1 и реагент 2) подаются во внутреннюю полость средства приёма 3. Первый реагент диспергируется центробежной форсункой 6, а второй поступает через трубку 7 в виде струи на периферийную часть внутренней поверхности конфузора 4.

При движении по внутренней поверхности конфузора реагент 2 образует вращающуюся плёнку, на которую направлен факел распыла реагента 1. Такая схема контактирования фаз позволяет обеспечить их оптимальное соотношение в микрообъёмах, повысить безопасность процесса и увеличить выход целевого продукта. Проходя через зазор 14, реакционная масса дополнительно подвергается мощному сдвиговому воздействию, что также усиливает межфазный контакт и далее выводится из аппарата через трубку 11 под избыточным давлением. Аппарат может выступать в роли самостоятельного транспортного средства и легко вписывается в непрерывно действующие линии.

Таким образом, на примере рассмотренных конструкций малогабаритного технологического оборудования плёночного типа проанализированы основные тенденции при их проектировании и выполнена оценка возможности использования отдельных образцов для жидкофазного нитрования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлова, Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е. Ю. Орлова. – Л.: Химия, 1973. – 688 с.
2. Питеркин, Р. Н. Технология нитроэфиров и нитроэфирсодержащих взрывчатых веществ / Р. Н. Питеркин, Р. Ш. Просвирнин, Е. А. Петров. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2012. – 268 с.
3. Генералов, М. Б. Химические реакторы производств нитропродуктов : учебное пособие для ВУЗов / М. Б. Генералов, В. С. Силин. – М.: ИЦК «Академкнига», 2004. – 392 с.
4. Чуфаровский, А. А. Современные методы и оборудование для получения жидкофазных смесей / А. А. Чуфаровский, В. С. Галустов. – М.: Цинтихимнефтемаш, 1990. – 46 с.
5. Пляцук, Л. Д. Основы гидродинамики и массопереноса в роторных массообменных аппаратах / Л. Д. Пляцук, В. П. Шапоров, В. Ф. Моисеев [и др.]. – Изд-во Сумского ун-та, 2013. – 171 с.
6. Кафаров, В. В. Основы массопередачи. Системы «газ–жидкость», «пар–жидкость», «жидкость–жидкость» / В. В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1979. – 439 с.
7. Кухленко, А. А. Расчёт параметров течения плёнки жидкости по рабочей поверхности центробежного массообменного аппарата / А. А. Кухленко, С. Е. Орлов, М. С. Василишин // Ползуновский вестник. – 2017. – №4. – С. 145–150.
8. А.с. 997771 СССР. МКИ В01F5/18. Аппарат для контактирования сред / Н. В. Беловолов, М. А. Борц, В. Ю. Буров, Ю. П. Гупало, Ю. В. Мартынов, Ю. С. Рязанцев; заявл. 07.08.1981, опубл. 23.02.1983, б.и. № 7.
9. Пат. 91717 на полезную модель Российская Федерация. МПК С07С201/02. Устройство для нитрования спиртов / К.Ш. Валиуллин, В. П. Ильин, С. И. Валешный, Е. В. Колганов; заявл. 13.10.2009, опубл. 27.02.2010, б.и. № 6.
10. Пат. 2603773 Российская Федерация. МПК С07С201/02, В01J19/00, В01F5/00. Нитратор для получения жидких нитроэфиров / В. М. Загородни-

ков, Р. Н. Питеркин, Р. Ш. Просвирнин, А. С. Савицкий; заявл. 12.10.2015, опубл. 27.11.2016, б.и. № 33.

11. Пат. 2663038 Российская Федерация СПК В01J8/10, В01J14/00, В01F5/00; В01F7/16. Центробежный массообменный аппарат для систем «жидкость–жидкость» / Г. В. Сакович, М. С. Василишин, А. А. Кухленко, О. С. Иванов, А. Г. Карпов, Д. Б. Иванова, С. Е. Орлов; заявл. 01.12.2017, опубл. 01.08.2018, б.и. № 22.

**Василишин Михаил Степанович**, д.т.н., доцент, заведующий лабораторией ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, e-mail: [ipcet@mail.ru](mailto:ipcet@mail.ru).

**Кухленко Алексей Анатольевич**, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, e-mail: [ipcet@mail.ru](mailto:ipcet@mail.ru).

**Овчаренко Александр Григорьевич**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой БТИ АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Бийск, ул. Трофимова, 27, 659305, e-mail: [tmk@bti.secna.ru](mailto:tmk@bti.secna.ru).

**Иванов Олег Сергеевич**, к.т.н., старший научный сотрудник ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, e-mail: [ipcet@mail.ru](mailto:ipcet@mail.ru).

**Карпов Анатолий Геннадьевич**, научный сотрудник ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, e-mail: [ipcet@mail.ru](mailto:ipcet@mail.ru).

**Иванова Дарья Борисовна**, к.т.н., научный сотрудник ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, e-mail: [ipcet@mail.ru](mailto:ipcet@mail.ru).

**Орлов Сергей Евгеньевич**, к.т.н., научный сотрудник ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, e-mail: [ipcet@mail.ru](mailto:ipcet@mail.ru).