Процессы, идущие при повышенном или пониженном давлении

План

1.Роль давления в технологии

2.Давление как фактор интенсификации газообразных процессов

3. Роль давления в жидкофазных процессах

1.Роль давления в технологии

В технологии применение повышенного и пониженного давления позволяет создавать не только принципиально новые материалы, но и методы воздействия на их структуру, свойства и форму. Так, вакуум является основой многих технологических процессов напыления топких пленок, создания электронных приборов, а также производства очень чистых материалов в фармации, химии, металлургии, радиоэлектронике. Повышенное давление, вызывая перестройку электронного состояния, способно кристаллический диэлектрик превратить в металл, а некоторые металлы – в диэлектрик. Сверхвысокие давления (250000 МПа) не исключают возможности получения в будущем металлического водорода и даже придания ему сверхпроводящих свойств. В настоящее время при давлении около 10 000 МПа и 2400ºС изменением электронной структуры углерода графит превращают в алмаз. При давлении 80 000 МПа и температуре 1800ºС из смеси соединений, содержащих бор и азот, синтезируют неизвестный в природе минерал боразон (нитрид бора). По твердости он не уступает алмазу, а по теплостойкости даже превосходит его.

Повышенное давление широко используется для пластической деформации в процессах формообразования и упрочнения, тонкого и сверхтонкого измельчения, пропитки пористых материалов жидкостью, фильтрации и т. д.

В производстве отдельных видов химической продукции (стирола, аммиака, некоторых сверхтвердых материалов) высокое и сверхвысокое давление применяется как один из факторов интенсификации технологического процесса. Однако в большинстве случаев этот фактор оказывается дорогостоящим и часто экономически нецелесообразным из-за неоправданно больших эксплуатационных и энергетических затрат, необходимости установки толстенного оборудования повышенной прочности, надежности и материалоемкости. Поэтому в технологической практике вопрос о целесообразности использования давления решается в каждом конкретном случае в зависимости от ряда факторов, агрегатного состояния взаимодействующих веществ, степени достижения равновесия, влияния режима процесса на выход продукта.

В химической технологии изменение давления обеспечивает повышение или понижение концентрации веществ, изменение их объема и теплофизических свойств. Иногда изменением давления ускоряют или замеляют переход веществ из одного агрегатного состояния в другое. Это позволяет регулированием скорости конденсации, испарения, кристаллизации, абсорбции, адсорбции или десорбции добиваться оптимального выхода продукта и улучшения его качества.

В некоторых процессах повышенное или пониженное давление играет вспомогательную роль и применяется не самостоятельно, а комбинированно, совместно с температурой или катализатором, либо с тем и другим одновременно. Пример тому – термический и каталитический крекинг нефтяных фракций, гидрирование топлив, вулканизация каучука, производство карбамида, полиэтилена высокого давления.

2. Давление как фактор интенсификации газообразных процессов

Для процессов, протекающих в газовой фазе, применение повышенного давления иногда целесообразно по той причине, что при сжатии газов они занимают меньший объём, в результате чего возрастает их концентрация. Скорость же химической реакции пропорциональна концентрации реагентов. Из этого следует, например, что превращение азотоводородной смеси в аммиак либо оксида углерода и водорода в метанол может быть ускорено увлечением концентрации исходных газов компонентов за счет высокого давления.

Для гомогенных газовых реакций, протекающих в состоянии, далеком от равновесия, их скорость оказывается пропорциональной фактическому давлению. Но так как с ростом давления может меняться порядок реакции и уменьшаться константа ее скорости, то в каждом конкретном случае необходима оптимизация условий её протекания. Это особенно относится к производству крупнотоннажных продуктов (аммиаку, метанолу, карбамиду и др.).

Гомогенные газовые реакции, как известно, могут сопровождаться уменьшением или увеличением объёме. Например, в производстве аммиака из азотоводородной смеси по схеме N2 +3N2 →2NH 3 + Q из 1+3 моль исходного вещества получают 2 моль конечного продукта. Здесь процесс идет с уменьшением объёма ( 4 моль→2 моль). В таких реакциях выход продукта и скорость его образования увеличиваются с повышением давления вначале очень быстро, а затем всё медленнее и медленнее. Это объясняется тем, что в результате сжатия происходит своеобразное <<сгущение>>, т. е. концентрирование газа, сдвиг равновесия в сторону конечного продукта при одновременном накоплении балласта в виде нежелательных инертных примесей. В результате этого повышение давления оказывается эффективным лишь до некоторого предела, после которого сжатие становится невыгодным, так как газ, оказавшийся под высоким давлением, приобретает все меньшую и меньшую сжимаемость. В результате энергозатраты начинают возрастать быстрее прироста продукта экономически рациональное давление определяется технико-экономическими исследованиями и обычно колеблются от десятка до нескольких сотен МПа. В производстве аммиака выбор давления обусловливается его содержанием в равновесной смеси, энергетическими затратами на сжатие газа, временем и температурой контактирования на катализаторе, требованиями к аппаратному оформлению и т.д. влияние некоторых из этих факторов отражено в таблице.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Давление, МПа | Расход энергии на сжатие газа, кВт • ч | Объемное содержание аммиака  в равновесной смеси | | |
| 200 ºС | 400 ºС | 600 ºС |
| 10  30  100 | 607  723  976 | 80,6  89,94  98,29 | 25,12  47,0  79,82 | 4,52  13,77  31,43 |

Из таблицы видно, что низкие температуры и высокие давления смещают равновесие в сторону образования аммиака и увеличения его выхода. Содержание аммиака в равновесной смеси указывает на целесообразность проведения процесса при высоком давлении. В этом случае в результате конденсации аммиака облегчается его отделение от непрореагировавшей азотоводородной смеси. Однако значительно увеличивается расход энергии на её сжатие, ужесточаются требования к качеству и надежности оборудования. При понижении же давления упрощается аппаратурное оформление процесса, хотя габариты аппаратов растут. Одновременно снижается расход энергии на сжатие, но увеличиваются энергозатраты на циркуляцию газа и выделения аммиака; повышаются требования к чистоте исходной азотоводородной смеси. Оптимизацией технико-экономических показателей процесса было выявлено, что наивыгоднейшее значение давления равно 32 МПа.

Поиск оптимального давления несколько упрощается в случае обратимых газовых реакций, протекающих с увеличением объема. Примером такой реакции может быть конверсия водяным паром для получения водорода:

СН4 + Н2О→ СО2 + 4Н2 - Q

газ пар газ газ

в этой реакции число молей конечных продуктов ( 1 + 4 = 5) больше числа молей исходных реагентов (1 + 1 = 2), что указывает на ее протекание с увеличением объема.

Рассмотренные газовые реакции часто завершаются переходом газового компонента в жидкую или твердую фазу в результате его конденсации либо улавливания твердым или жидким поглотителем. Скорость процессов адсорбции, растворения, абсорбции и конденсации газового компонента всегда пропорциональна давлению, под которым этот компонент находится. Поэтому в промышленности для ускорения перехода газа в другое агрегатное состояние часто применяют давление выше атмосферного. Так, в холодильных установках сжижение аммиака при плюсовых температурах достигается использованием давления 1,5 – 5 МПа. Обеззараживание воды хлором и насыщение её кислородом также форсируются применением избыточного давления. И наоборот, для перевода компонентов в газообразное состояние после их поглощения жидкостью или твердым телом, а также для ускорения этих процессов применяют вакуум.

Удаление газов и паров из различных материалов при низкой температуре в вакууме позволяет получить особо чистые химические вещества, электротехнические и полупроводниковые материалы, фармацевтические препараты, а также очень чистые от адсорбированных газов поверхности. На такие поверхности напыляются тонкие пленки в производстве микроминиатюрных радиоэлектронных изделий.

В металлургии с помощью вакуума из жидкого металла удаляются растворенные в нем газы (О2, N2, Н2), неметаллические включения, летучие – олово, висмут, сурьму, свинец. Одновременно с этим вакуум повышает плотность слитков. В строительстве вакуумирование провибрированного бетона увеличивает его прочность у поверхности на 20 – 40% повышает морозостойкость и износостойкость за счет снижения водоцементного отношения. Это экономит время бетонирования, так как дает возможность использовать покрытие вскоре после его вакуумной обработки.

3. Роль давления в жидкофазных процессах

Для процессов, протекающих в жидкой фазе, применение повышенного давления эффективно лишь при его значениях более 200 МПа. Примером может служить жидкофазная гидратация этилена при получении этилового спирта (С2Н4 + Н2О→ С2Н5ОН) либо его полимеризация в производстве полиэтилена высокого давления. В последнем случае уже при давлении 200 МПа и температуре 200 ºС плотность газообразного этилена очень близка к плотности жидкости. В существующих технологических процессах полиэтилена давление достигает 300 МПа. Подобное повышение давления благоприятствует образованию полиэтилена большей плотности, уменьшает разветвленность и количество непредельных групп в структуре макромолекул.

Однако при таком давлении влияние температуры и агрегатного состояния проявляется в очень противоречивой форме. С одной стороны, повышение температуры ускоряет распад инициатора и увеличивает скорость полимеризации, с другой – с повышением температуры уменьшается молекулярная масса и плотность полимера, в результате качество полиэтилена высокого давления как одного из лучших диэлектриков для высокочастотной техники несколько ухудшается. Фазовое состояние реакционной смеси также влияет на эффектность процесса. В гомофазной системе Ж – Ж преобладают процессы роста молекулярной цепи с образованием небольшого числа коротких боковых ответвлений. В гетерофазной системе Г – Ж – Т образуется большое число молекул с длинными боковыми ответвлениями, сильно ухудшающими качество полимера. По этой причине полимеризацию этилена под высоким давлением проводят в гомофазной системе Ж – Ж, а подготовительные и завершающие операции – в гетерофазных системах типа Г – Ж либо Ж – Т.

Другая область применения высокого давления – жидкофазная пропитка пористых материалов и изделии. Применение для этой цели высокого гидростатического давления (3000 МПа) в многих отраслях промышленности сокращает продолжительность пропитки с нескольких суток до 10 – 30 с. В ряде случаев удается совмещением нескольких технологических операций одновременно с пропиткой производить уплотнение и формообразование (профилирование). Например, древесину железнодорожных шпал, мебельных изделий, шахтного крепежного леса обрабатывать антисептиками, консервантами, синтетическими смолами или лаками. Это исключает длительную и энергоемкую сушку, позволяет использовать плохосмазываемые и даже высоковязкие жидкости без подогрева. В настоящее время пропиткой пористых материалов и изделий жидкостью под высоким гиростатическим давлением осуществляют консервирование и гидролиз древесины, изготовление древесных пластиков, изготовление высоковольтных пленочных конденсаторов, антифрикционной металлокерамики и т. д.

Для процессов, протекающих в твердой фазе, визу незначительной сжимаемости твердых тел эффективными являются лишь сверхвысокие давления ~10 000 – 250 000 МПа. При таких больших сжатиях происходит перестройка электронных оболочек атомов, деформация молекул и сдвиг фазового равновесия. Как правило, это заканчивается образованием новых химических связей, которые обладают большой прочностью. Подобный принцип воздействия на вещество положен в основу создания новых материалов с необходимыми свойствами. Сейчас сверхтвердые материалы типа эльбера, боразона и синтетических алмазов получают при температурах 1600 - 2400ºС целенаправленными полиморфными превращениями в кристаллической структуре. Так, графит в результате перегруппировки атомов углерода в кристаллической решетке переходит в синтетический алмаз. Гексагональная структура нитрида бора трансформируется до кубической, что придает полученным кристаллам твердость, превышающую твердость алмаза.

Техника получения сверхвысоких давлений уже сейчас обеспечивает возможность сжатия материалов до 106 – 108 МПа. Это открывает большие возможности получения совершенно новых сплавов большой твердости, прочности и жестокости либо создания неметаллических материалов с металлическими свойствами. Например, серый чугун после его обработки высоким давлением напоминает по механическим характеристикам высокосортную сталь, а не металлы (сера, йод) и металлоиды (например, селен) приобретают ярко выраженные металлические свойства.

Таким образом, сверхвысокие давления значительно расширяют диапазон возможностей в создании новых материалов и прогрессивной технологии их переработки.

Литература

1. Гинберг А.М., Хохлов Б.А., Дрякина И.П. и др. Технология важнейших отраслей промышленности. — М.: Высшая школа, 1985.