

К.С. Мерзляков, В.С. Попов, Н.П. Углев

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

РАВНОВЕСИЕ В СОЛЕВОЙ СИСТЕМЕ НИТРИТ-НИТРАТНЫХ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В химической технологии широко применяются теплоносители, представляющие собой двойные расплавленные смеси нитритов и нитратов щелочных металлов. Наряду с большим количеством положительных качеств данных теплоносителей они имеют один достаточно существенный недостаток – тенденцию к медленному разложению даже в стандартных условиях эксплуатации, что со временем приводит их к невозможности дальнейшего использования. Решением данной проблемы помимо замены всего объема теплоносителя явилась реагентная регенерация, предполагающая приготовление водного насыщенного раствора бинарного теплоносителя. Очевидно, что в этом случае будет образовываться четырехкомпонентная система солей, свойства которой не изучены.

Таким образом, проведено исследование равновесия реакции ионного обмена в водном растворе с применением современных методов физического анализа. Приведена методика эксперимента, заключающаяся в приготовлении модельных расплавов бинарного солевого теплоносителя различными способами. Представлены и объяснены результаты примененных методов анализа: сканирующего электронного микроскопа, дифференциально-термического анализа (ДТА), ИК-Фурье спектроскопии и рентгенографического анализа, – наиболее эффективными из которых оказались ИК-Фурье спектроскопия и ДТА. Проведено сравнение результатов термического анализа одного из модельных расплавов и реального теплоносителя, взятого из ректора синтеза фталевого ангидрида одного из пермских заводов.

На основании всего вышеперечисленного, а также использования некоторых теоретических предпосылок были сделаны выводы, касающиеся существования четырехкомпонентной солевой системы, содержащей соли нитритов и нитратов щелочных металлов, в водных растворах и в расплавленном состоянии, а также возможности практического применения технологии реагентной регенерации бинарного солевого теплоносителя.

Ключевые слова: нитрит-нитратные солевые теплоносители, расплавленные соли нитритов и нитратов щелочных металлов, технология реагентной регенерации.

K.S. Merzlyakov, V.S. Popov, N.P. Ouglev

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

EQUILIBRIUM OF ALKALI METALS NITRITES-NITRATES SALINE SYSTEM

Heat-transfer agents included of melted alkali metals nitrites-nitrates binary mixtures are widely used in chemical technology. Along with number of advantages it has one important disadvantage that is tendency to slow degradation of composition. And decomposed melt is useless for technology. There is method of reagent regeneration (besides constitution for whole decomposed heat-transfer agent volume) that includes melt solution and four-component system can occur as a result. Properties of the four-component melt are not examined.

Thus equilibrium of ion exchange reaction in water was researched. In the article we lead experiment method that includes preparation of model melts by different ways. We lead and explain analysis results that were provided by follow physicochemical methods: electron microscopy, thermogravimetric analysis (TGA), radiography, FT-IR. In the article we represent comparison TGA results of model melt and real melt sampled from phthalic anhydride synthesis reactor one of the Perm factory.

Using above-listed material and some theoretical preconditions we drew a conclusion about four-component system existence in water solutions and melts and application of binary saline heat-transfer agent reagent regeneration technology.

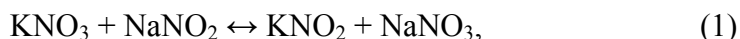
Keywords: nitrites-nitrates heat-transfer agents, melted alkali metals nitrites-nitrates, reagent regeneration technology.

Расплавленные смеси нитритов и нитратов щелочных металлов достаточно широко применяются в химической технологии в качестве среднетемпературных теплоносителей. Одним из таких теплоносителей является смесь $\text{NaNO}_2 + \text{KNO}_3$, используемая, в частности, для отвода тепла реакции из реакторов синтеза фталевого ангидрида.

Основным недостатком теплоносителей такого типа является их способность к медленному разложению нитритов с выделением окислов азота [1]. В результате этого процесса в расплаве накапливается

окись щелочного металла, переходящая в гидроокись или карбонат при ее взаимодействии с водяными парами либо углекислым газом, содержащимся в атмосферном воздухе, с которым контактирует расплав. Изменение состава теплоносителя приводит к существенному ухудшению его теплофизических характеристик, вплоть до невозможности дальнейшей эксплуатации.

До настоящего времени единственным способом решения данной проблемы являлась полная замена всего объема теплоносителя. Однако в 2012 г. нами была разработана технология реагентной регенерации, одна из стадий которой заключается в приготовлении насыщенного раствора теплоносителя в воде при температуре около 100 °С. Очевидно, что в этом случае будет протекать обменная реакция



приводящая к образованию в конечном итоге четырехкомпонентной смеси солей, свойства которой не изучены. Таким образом, целью настоящего исследования является изучение возможности образования четырехкомпонентной солевой смеси в условиях реализации технологии реагентной регенерации теплоносителя.

В соответствии с эмпирическим правилом Гиббса произведение растворимостей солей в воде (г/100 мл при 100 °С) в левой части уравнения (1) равно примерно 39 000, а в правой – примерно 72 000 [2, 3], что указывает на смещение равновесия влево. Однако разница произведений не столь высока, чтобы гарантировать желаемый результат. В то же время термодинамический расчет приводит к оценке константы равновесия реакции (1), близкой к единице.

Нами был проведен ряд исследований, позволивших в некоторой степени прояснить вопрос о химическом равновесии в вышеупомянутой системе. Исследование было основано на идее использования разных механизмов образования равновесной смеси.

Методика проведения эксперимента

Одну из двух одинаковых навесок из смесей чистых солей NaNO_2 и KNO_3 (50 мас. %) растворили в дистиллированной воде, выдержали 72 ч, высушили и расплавили при 180 °С, после чего быстро вылили на холодную керамическую подложку для закалки структуры и состава кристаллов (образец № 2).

Вторую навеску расплавили и выдержали при температуре 300 °С в течение 40 мин, после чего расплав также закалили (образец № 1).

Образцы расплавов исследовали с помощью:

- 1) электронной микроскопии;
- 2) дифференциально-термического анализа (ДТА), в частности дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК);
- 3) ИК-Фурье спектроскопии;
- 4) рентгеноскопического анализа.

При резком охлаждении многокомпонентного расплава получается близкая к аморфной твердая фаза с неравновесной структурой и мелкими кристаллами [4]. В связи с этим не все физические методы анализа способны почувствовать разницу в составе фаз подобного вещества. В частности, электронно-микроскопический и рентгенографический методы анализа по разным причинам не смогли зафиксировать разницу в структуре и составе образцов.

Результаты исследования

Значительно более информативными оказались ИК-Фурье спектроскопия и ДТА.

Незначительная разница в колебательном ИК-Фурье спектре (2400 см^{-1} , 2200 см^{-1} , 900 см^{-1} , 700 см^{-1}) [5] (рис. 1) позволяет сделать предположение о том, что образец № 1, полученный прямым сплавлением компонентов, за 40 мин выдержки в расплавленном состоянии при $300\text{ }^\circ\text{C}$ частично разложился с образованием Na_2O . Взаимодействие окиси натрия с водяными парами и углекислым газом, содержащимся в атмосферном воздухе, привело к образованию гидроокиси натрия (группа OH^-) и карбоната натрия (группа CO_3^{2-}), колебания которых обусловили некоторую разницу в спектрах. На всех остальных частотах группы NO_2^- и NO_3^- , принадлежащие различным катионам, не различаются.

Наиболее интересным в этом отношении явилось исследование сплавов методом ДСК на приборе фирмы NETZSCH. Кривые нагрева образцов оказались идентичны, однако кривые охлаждения, охватывающие области кристаллизации, выявили существенную разницу в поведении расплавов (рис. 2) Дополнительный пик при $140\text{ }^\circ\text{C}$, выявленный для образца № 1, указывает на то, что из расплава, по видимому, кристаллизуется две различные кристаллические фазы, в то время как для образца № 2, полученного через водную фазу, этот эффект скрыт, но искажение правого склона основного пика при $140\text{ }^\circ\text{C}$ все же наблюдается. Существенно отличаются и тепловые эффекты кристаллизации: $21,162\text{ Дж/г}$ навески – для образца № 1 и $18,753\text{ Дж/г}$

навески – для образца № 2. Это говорит о том, что в образце № 1 реакция (1) или вообще не идет из-за кинетических затруднений, или просто не успела дойти до равновесия.

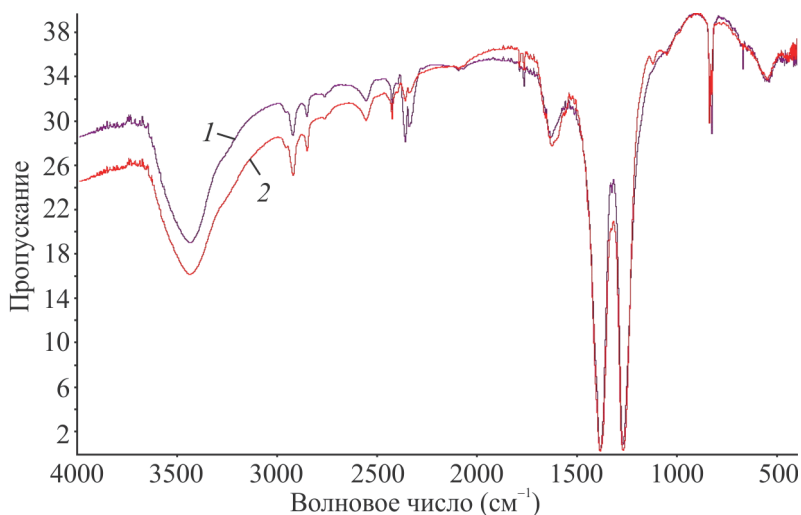


Рис. 1. ИК – спектрограммы образцов № 1 и 2:
1 – образец № 1 (безводный); 2 – образец № 2 (с водой)

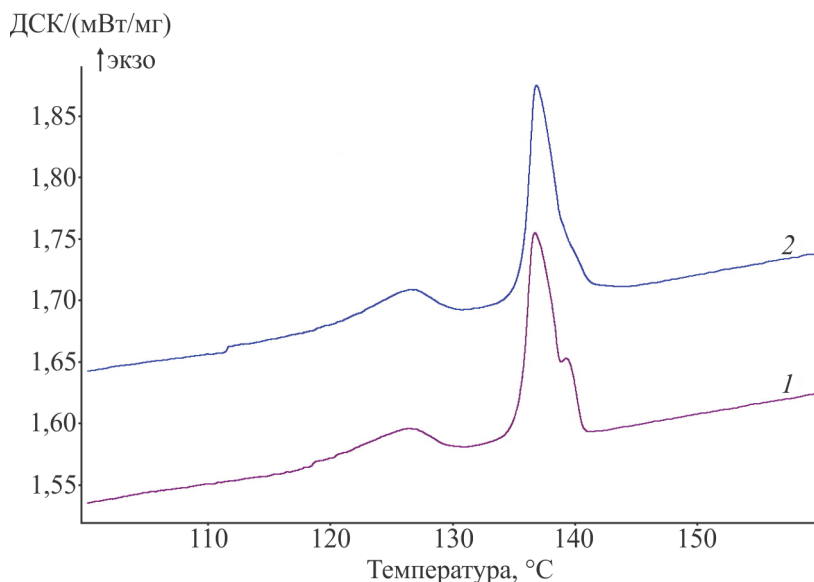


Рис. 2. Кривые ДСК кристаллизации образцов № 1 и 2:
1 – образец № 1 (безводный); 2 – образец № 2 (с водой)

На рис. 3 приведена кривая охлаждения промышленного сплава, проработавшего в реакторе фталевого ангидрида около 20 лет (ДТА, прибор Derivatograph Q-1500D). В пределах разрешающей способности

прибора можно утверждать, что этот сплав однороден и близок по составу к образцу № 2.

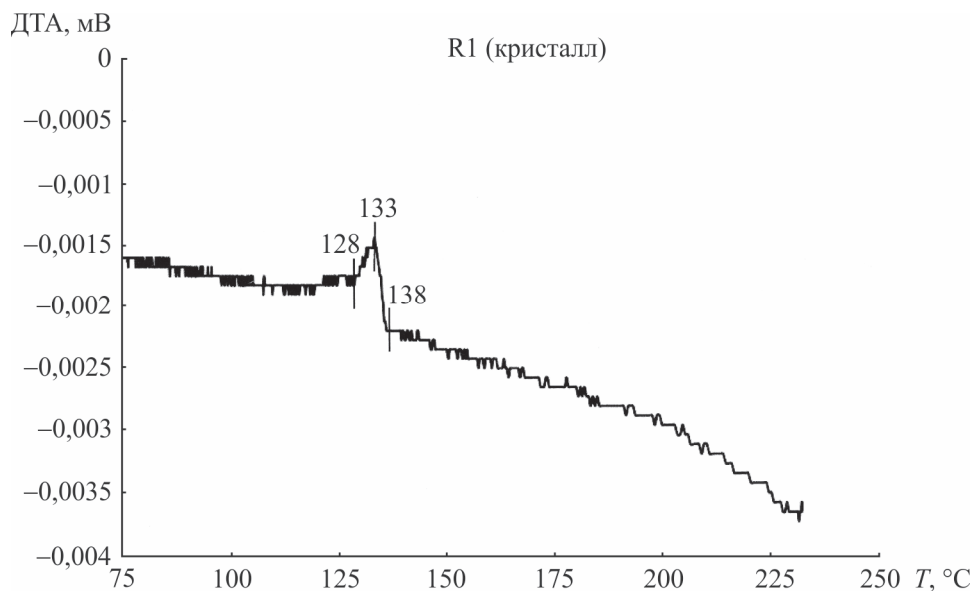


Рис. 3. Кривая ДТА промышленного образца теплоносителя

Следовательно, учитывая также данные электронной микроскопии и рентгеноסקопии, с достаточной степенью достоверности можно утверждать, что реакция (1) протекает и в расплавах. Поэтому реальный теплоноситель фактически является смесью четырёх солей, расплав которых обладает необходимыми и достаточными теплофизическими свойствами.

Таким образом, предложенная нами ранее технология реагентной регенерации отработанного теплоносителя может быть рекомендована к внедрению.

Отдельным вопросом, представляющим большой научный интерес, является изучение кинетики и механизма реакции (1) в солевых расплавах.

В заключение сделаем следующие выводы:

1. На основании проведенных исследований можно утверждать, что реакция ионного обмена (1) протекает не только в водной среде, но и в расплавах.

2. Разработанная нами технология регенерации солевого теплоносителя может быть рекомендована к практическому применению.

Список литературы

1. Чечеткин А.В. Высокотемпературные теплоносители. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергия, 1971. – 496 с.
2. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 2: Даффа-Меди / И.Л. Кнунянц [и др.]. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – 671 с.
3. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 3: Меди-Полимерные / И.Л. Кнунянц [и др.]. – М.: Большая российская энциклопедия, 1992. – 639 с.
4. Эванс Р.К. Введение в кристаллохимию: пер. с англ. – Л.: Госхимиздат, 1948. – 367 с.
5. The NIST Chemistry WebBook. База данных Национального Института стандартов и технологий [Электронный ресурс]. – URL: <http://webbook.nist.gov>.

References

1. Chechetkin A.V. Vysokotempereturnye teplonositeli [High-temperature heat-transfer agent]. Moscow: Energia, 1971, 496 p.
2. Knunians I.L. [et al.]. Khimicheskaya enciklopediya. Tom 2. Daffa-Medi [Chemical encyclopedia. Vol. 2. Duffu copper]. Moscow: Sovietskaia encyclopedia, 1990, 671 p.
3. Knunians I.L. [et al.]. Khimicheskaya enciklopediya. Tom 3. Medi-Polymernye [Chemical encyclopedia. Vol. 3. Copper polymer]. Moscow: Bolshaia rossiiskaia encyclopedia, 1992, 639 p.
4. Evans R.C. Vvedenie v kristallokhimiu [Introduction to crystal chemistry]. Leningrad: Goshimizdat, 1948, 367 p.
5. The NIST Chemistry WebBook. The National Institute of Standards and Technology, available at: <http://webbook.nist.gov>.

Получено 15.06.2013

Об авторах

Мерзляков Константин Сергеевич (Пермь, Россия) – аспирант кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: cs_merzlyakov@list.ru).

Попов Вячеслав Сергеевич (Пермь, Россия) – студент пятого курса кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: poilov@pstu.ru).

Углеv Николай Павлович (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: Ouglev@mail.ru).

About authors

Merzlyakov Konstantin Sergeevich (Perm, Russian Federation) – Graduate Student, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: cs_merzlyakov@list.ru).

Popov Viacheslav Sergeevich (Perm, Russian Federation) – Student, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: poilov@pstu.ru).

Ouglev Nikolai Pavlovich (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Science, Associate Professor, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: Ouglev@mail.ru).