

УДК 544.016.2; 54-143; 54-383

К.С. Мерзляков, Н.П. УглевПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ $\text{NaNO}_2\text{--KNO}_3$**

В химической промышленности нашли широкое применение расплавы двойных и тройных смесей нитритов и нитратов калия и натрия. Наиболее часто применяются расплавы, содержащие нитрит натрия (NaNO_2) и нитрат калия (KNO_3). В то же время, обладая рядом положительных качеств, такие расплавы имеют и ряд недостатков, среди которых способность к изменению химического состава со временем из-за протекания реакции обмена и необратимого разложения нитритов калия и натрия.

Представлены линейные элементы и характерные точки предварительной диаграммы состояния двухкомпонентной системы $\text{NaNO}_2\text{--KNO}_3$, построенной на основе результатов дифференциально-термического анализа (ДТА). Приведена методика эксперимента, заключающаяся в приготовлении модельных расплавов с их последующим анализом на дериватографе, представлены примеры кривых ДТА нагрева и охлаждения. Даны краткие характеристики элементов диаграммы состояния, в частности линии ликвидуса, линии солидуса, точки эвтектики и др.

На основании вышеперечисленного и использования некоторых теоретических предпосылок сделаны выводы о протекании в расплаве химической реакции обмена, осложняющей выявление фазовых областей вышеупомянутой диаграммы состояния, и в связи с этим необходимости проведения дополнительных исследований.

Ключевые слова: *двухкомпонентная диаграмма состояния, солевые теплоносители, расплавы нитритов и нитратов щелочных металлов, соли азотной и азотистой кислот, разложение солевого бинарного теплоносителя.*

K.S. Merzlyakov, N.P. Uglev

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

CONSTITUTION DIAGRAM $\text{NaNO}_2\text{--KNO}_3$

Binary and triple melting mixes containing nitrite and nitrates of alkali metals, in particularly, sodium nitrite, potassium nitrate and sodium nitrate are widely used in chemical technology. Among such mixtures are often used binary melts containing NaNO_2 and KNO_3 . Having a number of advantages such heat-transfer agents have a tendency to slow alteration composition initiated by sodium nitrate decomposition. Sodium oxide is a product of such reaction. It forms new liquid system with components of binary melt and decrease their thermalphysic characteristics. Thus researching of such systems constitution diagrams is actual no onlyt for practical applications but for general theory.

In the article lineal elements and characteristic points of constitution diagram $\text{NaNO}_2\text{--KNO}_3$ based on differential thermal analysis results are represented. Experimental technique is described. Constitution diagram elements such as liquidus line, solidus line, eutectic point are characterized.

Using above-listed material and some theoretical preconditions we drew a conclusion about availability of exchange reaction in the melt increasing the diagram structure and about some other researching.

Keywords: *two-component constitution diagram, salt heat-transfor agents, salts of nitric and nitrous acid, melts of alkali metals nitrites and nitrates, salt binary heat-transfer agent decomposition.*

Среди высокотемпературных теплоносителей широкое применение нашли ионные высокотемпературные теплоносители, в частности двух- и трехкомпонентные эвтектические сплавы нитрита натрия, нитрата калия и нитрата натрия, относящиеся к анизодесмической подгруппе теплоносителей [1].

Одним из таких теплоносителей является расплавленная смесь $\text{NaNO}_2 + \text{KNO}_3$, используемая 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 [2]. В результате этого процесса в расплаве накапливается окись щелочного металла, что приводит к существенному ухудшению

его теплофизических характеристик, вплоть до невозможности его дальнейшей эксплуатации. При этом образующийся оксид металла, в частности натрия, имея ограниченную растворимость в вышеупомянутом бинарном расплаве [3], становится третьим компонентом системы, в связи с чем изменяются характеристики теплоносителя.

Таким образом, построение диаграммы состояния трехкомпонентной системы $\text{NaNO}_2\text{--Na}_2\text{O--KNO}_3$ является достаточно актуальным. Однако характер тройных и вообще любых многокомпонентных систем во многом определяется взаимодействием компонентов в двойных системах, которые будут являться их своеобразным фундаментом [4]. Ввиду этого первоначальной задачей при построении вышеупомянутой трехкомпонентной системы будет определение двухкомпонентной диаграммы состояния $\text{NaNO}_2\text{--KNO}_3$.

Следует отметить, что изучение упомянутых в статье диаграмм имеет значение не только для практического применения, но также и для общей теории расплавов.

Методика проведения эксперимента

Принимая во внимание работы [5, 6], в качестве метода построения предварительной диаграммы состояния выбрали дифференциально-термический анализ (ДТА). Исследование проводили на высокоточном дериватографе фирмы NETZSCH.

Все используемые вещества имели класс чистоты «ч.д.а.». Образцы получали путем расплавления исходных веществ при минимальной температуре плавления (около 200 °С), с учетом постоянного перемешивания с последующей закалкой малой порции расплава и ее измельчением до пудры с целью усреднения состава.

ДТА проводили при нагревании до 350 °С в атмосфере аргона при скорости нагрева 3 °С/мин с последующим охлаждением до комнатной температуры. Образцы, содержащие большее количество калиевой селитры, подвергали двойному циклу нагрева/охлаждения для получения более точного результата. При этом потеря массы образца составляла не более 0,1 %, что связано с погрешностью установления стационарного температурного режима прибора, а не с разложением нитрита натрия. На рис. 1 представлен пример кривой охлаждения ДТА образца № 1.

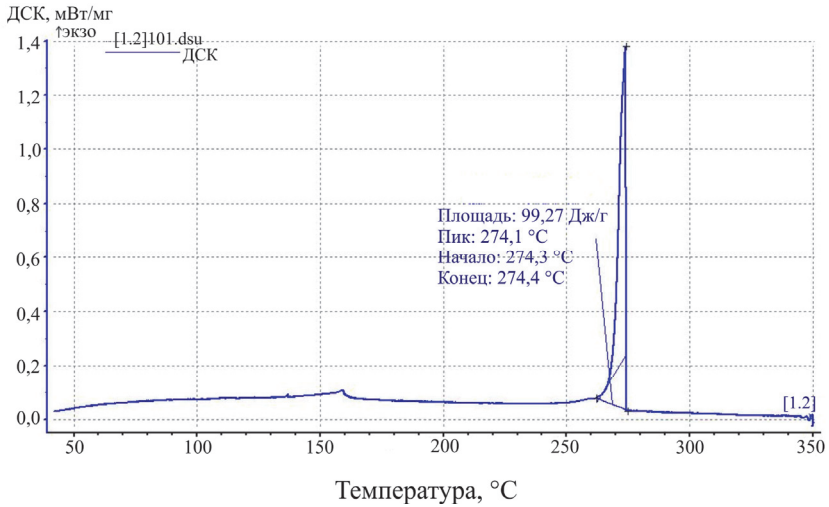


Рис. 1. Кривая охлаждения ДТА образца № 1 (чистый KNO_3)

Результаты исследования

Предварительная диаграмма состояния $\text{NaNO}_2\text{--KNO}_3$ представлена на рис. 2.

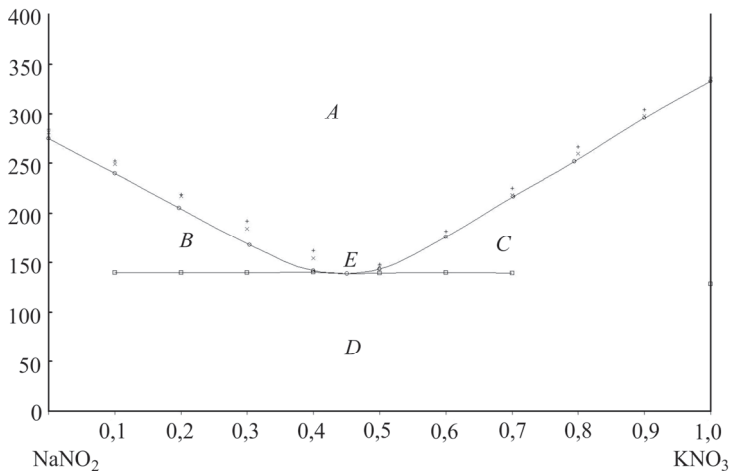
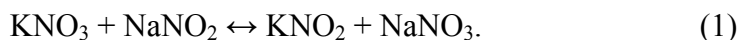


Рис. 2. Предварительная диаграмма состояния $\text{NaNO}_2\text{--KNO}_3$ (знаком «x» обозначены экспериментальные точки, полученные в работе [7], «+» – точки, полученные в работе [8])

Для построения линии ликвидуса диаграммы использовали точки на кривых охлаждения ДТА образцов, соответствующие концам явных пиков, так как именно они отвечают точкам входа системы в двухфазовую область жидкость – твердое.

Для построения элемента линии солидуса использовались точки на кривых нагрева ДТА образцов, соответствующие началам явных пиков, так как они отвечают началу плавления твердой фазы [6].

Полученные кривые ДТА модельных образцов с содержанием нитрата калия от 60 до 90 мол. % имеют несколько сложных по форме пиков (рис. 3), температуры вершин которых при нагреве (фиолетовая кривая) и охлаждении (синяя кривая) не совпадают, что свидетельствует о появлении в системе компонентов, отличных от исходных. В соответствии с этим можно предположить протекание химических обменных реакций, приводящих к изменению внутренней структуры. Одной из таких реакций может послужить реакция ионного обмена, описанная в работе [9]:



При этом время достижения равновесия реакции (1) в расплаве может достигать нескольких лет [9].

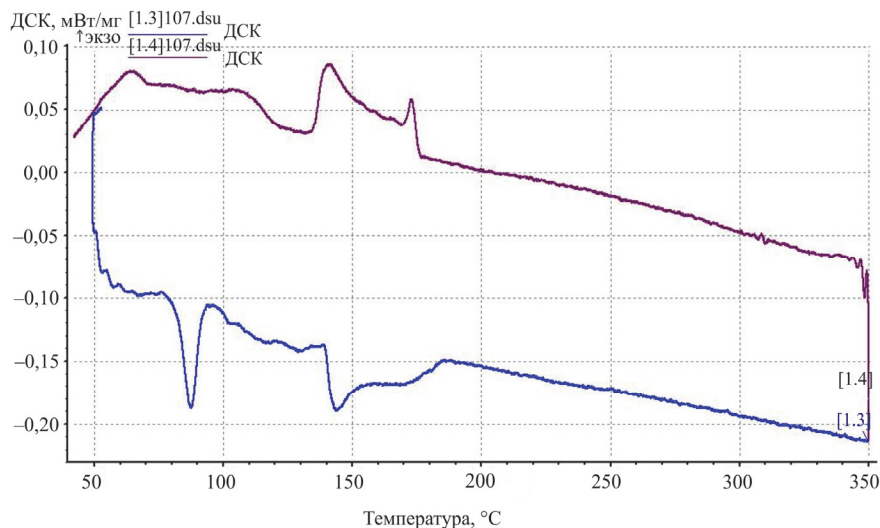


Рис. 3. Пример кривой ДТА со сложной конфигурацией (60 мол.% KNO₃)

Таким образом, фактически мы имеем дело с неравновесной четырехкомпонентной системой, двумерным разрезом которой является рассматриваемая нами двойная система.

Из рис. 2 видно, что линия ликвидуса имеет простую конфигурацию с точкой *E*, соответствующей эвтектическому составу.

Следует отметить, что положение линии солидуса ранее определено не было [7, 8, 10].

Выводы

1. На основании результатов дифференциально-термического анализа построены элементы предварительной диаграммы состояния нитрит натрия – нитрат калия.

2. Результаты находятся в хорошем соответствии с данными других исследователей.

3. Расплавы с высоким содержанием KNO_3 химически неустойчивы из-за протекания реакции обмена и образования четырехкомпонентной системы.

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. 3. Медисульфиды – Полимерные красители / под ред. И.Л. Кнунянц [и др.]. – М.: Большая российская энциклопедия, 1992. – 639 с.

3. Мерзляков К.С., Попов В.С., Углев Н.П. Исследование кинетики разложения солевого бинарного теплоносителя, содержащего нитриты и нитраты щелочных металлов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2013. – № 2. – С. 21–26

4. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. – М.: Metallurgia, 1975. – 224 с.

5. Чунтунов К.А., Сабирзянов Н.А. Классификация экспериментальных методов построения диаграмм состояния // Расплавы. – 1987. – Т. 1, № 3. – С. 85–90

6. Диаграммы равновесия металлических систем / В. Юм-Розери [и др.]. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черн. и цвет. металлургии, 1956. – 399 с.

7. Каган М., Камышан Н. Система нитрат калия – нитрит натрия // Журнал прикладной химии. – 1932. – № 5. – С. 347.

8. Беруль С.И., Бергман А.Г. О взаимоотношениях нитратов калия и натрия в расплавах // Изв. СФХА. – 1954. – № 25. – С. 218.

9. Мерзляков К.С., Попов В.С., Углев Н.П. Равновесие в солевой системе нитрит-нитратных солей щелочных металлов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2013. – № 2. – С. 13–20.

10. Sakai K. Equilibrium diagramm $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_2$ // Chem. Soc. Japan. – 1954. – № 27. – С. 463.

References

1. Chechetkin A.V. Vysokotemperaturnye teplonositeli [High-temperature heat-transfer agents]. Moscow: Energiya, 1971. 496 p.

2. Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 tomakh. Tom 3. Medisulfidy – Polymernye krasiteli [Chemical encyclopedia: in 3 volumes. Vol. 3. Cooper sulfides – Polymeric dyes]. Ed. by I.L. Knunyants [et al.]. Moscow: Bolshaya rossiyskaya entsyklopediya, 1992. 639 p.

3. Merzlyakov K.S., Popov V.S., Uglev N.P. Issledovanie kinetiki razlozheniya solevogo binarnogo teplonositelya, sodержashego nitrity i nitraty shelochnykh metallov [Researching of salt binary heat-transfer agent containing alkali metals nitrites-nitrates decomposition kinetics]. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*, 2013, no. 2, pp. 21-26.

4. Vozdvizhenskiy V.M. Prognoz dvoynykh diagramm sostoyaniya [Binary constitution diagram prognosis]. Moscow: Metallurgiya, 1975. 224 p.

5. Chuntunov K.A., Sabirzyanov N.A. Klassifikatsiya eksperimentalnykh metodov postroyeniya diagramm sostoyaniya [Classification of constitution diagram construction experimental methods]. *Rasplavy*, 1987, vol. 1, no. 3, pp. 85-90.

6. Yum-Rozery W. [et al.]. Diagrammy ravnesiya metallicheskih sistem [Metallurgical equilibrium diagrams]. Moscow: Gosudarstvennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatel'stvo literatury po chernoy i tsvetnoy metallurgii, 1956. 399 p.

7. Kagan M., Kamyshan N. Sistema nitrat kaliya – nitrit natriya [Potassium nitrate – sodium nitrite]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1932, no. 5, p. 347.

8. Berul S.I., Bergman A.G. O vzaimootnosheniyakh nitratov kaliya i natriya v rasplavakh [About correlations of potassium and sodium nitrates in melts]. *Izvestiya SFkha*, 1954, no. 25, p. 218.

9. Merzlyakov K.S., Popov V.S., Uglev N.P. Ravnesie v solevoy sisteme nitrit-nitratnykh soley shelochnykh metallov [Equilibrium of alkali metals nitrites-nitrates saline system]. *Vestnik Permskogo natsionalnogo*

issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tehnologiya i biotekhnologiya, 2013, no. 2, pp. 13-20.

10. Sakai K. Equilibrium diagramm $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$. *Chem. Soc. Japan.*, 1954, no. 27, p. 463.

Об авторах

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

Углев Николай Павлович (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: ouglev@mail.ru).

About the authors

Konstantin S. Merzlyakov (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).

Nikolay P. Uglev (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).

Получено 15.10.2014