

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

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ СОЛЕВОГО БИНАРНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ, СОДЕРЖАЩЕГО НИТРИТЫ И НИТРАТЫ 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, а именно – тенденцию к медленному разложению даже в стандартных условиях эксплуатации. Этот процесс изменяет компонентный состав теплоносителя, что вызывает изменение его теплофизических характеристик, которое со временем приводит к невозможности дальнейшего использования теплоносителя, а также нарушает нормальный режим работы всего производства. Таким образом, исследование кинетики разложения солевого нитрит-нитратного теплоносителя является достаточно актуальным.

Исходя из целей исследования изучена кинетика разложения солевого модельного нитрит-нитратного теплоносителя. Кратко рассмотрены наиболее часто применяемые солевые нитрит-нитратные смеси щелочных металлов, в частности сплав СС-4, частично приведены его эксплуатационные характеристики. Представлена общая химическая схема деградации таких теплоносителей, протекающая в основном за счет разложения нитрита натрия. Приведена методика проведения эксперимента, заключающаяся в выдерживании модельного расплава при постоянной температуре в течение определенного периода времени при периодическом извлечении пробы и ее последующем анализе. Представлены результаты эксперимента, которые описываются наиболее адекватно интегральной переходной кривой.

На основании всего вышеперечисленного, а также использования некоторых теоретических предпосылок, были сделаны выводы, касающиеся процесса разложения нитрит-нитратного солевого

теплоносителя, а именно – подтверждения процесса деградации теплоносителя, ее качественной и количественной оценки, а также проведения дополнительных исследований с другими параметрами.

Ключевые слова: кинетика разложения, солевой бинарный теплоноситель, расплавы нитритов и нитратов щелочных металлов.

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

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

RESEARCH OF SOLT BINARY HEAT-TRANSFER AGENT CONTAINING ALKALI METALS NITRITES-NITRATES DECOMPOSITION KINETICS

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. The degradation is able to provoke decreasing of thermalphysic characteristics and as a result to disturb the technology. Thus researching of the heat-transfer agent decomposition kinetics has very high significance for chemical technology.

In the article we refer some theoretical information concerning well known heat-transfer agents (such as HTS and other), lead experiment method and results of its analysis.

Using above-listed material and some theoretical preconditions we drew a conclusion about decomposition evidence, its quantitative and qualitative assessment and other study.

Keywords: decomposition kinetics, salt binary heat-transfer agent, melts of alkali metal nitrites and nitrates.

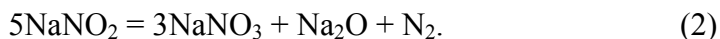
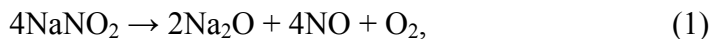
Среди высокотемпературных теплоносителей широкое применение нашли ионные высокотемпературные теплоносители, в частности: двух- и трехкомпонентные эвтектические сплавы нитрита натрия, нитрата калия и нитрата натрия, относящиеся к анизодесмической подгруппе теплоносителей.

Среди них наибольшее практическое значение имеет сплав СС-4, известный также под названием HTS. Он применяется при атмосферном давлении в интервале 150–550 °С. Этот теплоноситель характеризуется тонкостью регулировки степени нагрева, высокой теплоотдачей, хорошей термической стойкостью и до 500 °С практически не оказы-

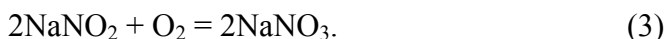
вает коррозионного воздействия на обыкновенные углеродистые стали. При комнатной температуре сплав СС-4 имеет белый цвет; небольшая примесь влаги значительно снижает температуру его плавления.

Опыт эксплуатации сплава СС-4 показывает, что практическое применение его в качестве высокотемпературного теплоносителя ограничивается 550 °С. Однако уже при 460–500 °С и выше сплав подвергается слабому разложению, сопровождающемуся ростом температуры плавления. Это происходит вследствие разложения нитритов с переходом их в нитраты, что изменяет состав смеси и, следовательно, повышает ее температуру плавления. Поэтому при работе сплава в интервале 450–550 °С рекомендуется время от времени частично заменять его новым.

Заметное термическое разложение сплава СС-4 начинается при 550–600 °С: из янтарно-прозрачной жидкости он превращается в темно-коричневую, в которой наблюдается образование твердой фазы в виде взвешенных хлопьев. Процесс разложения протекает в основном вследствие термического распада нитритов по реакциям:



В случае контакта сплава с воздухом при 530–590 °С протекает дополнительная реакция:



Наряду с расплавом СС-4 в промышленности, в частности в ядерной энергетике и производстве фталевого ангидрида, применяется расплавленная бинарная смесь нитрита натрия с нитратом калия ($\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$). Эта смесь обладает хорошими эксплуатационными качествами, теплофизическими свойствами и термической устойчивостью. Однако при достаточно длительных сроках эксплуатации (несколько лет) при относительно высоких температурах (до 400 °С) возможен процесс частичного разложения нитрита натрия, которое может привести к повышению температуры плавления и ухудшению физико-химических характеристик теплоносителя. В отличие от сплава СС-4 процесс разложения бинарной смеси не изучен, что делает настоящее исследование актуальным как для оценки допустимого срока эксплуатации теплоносителя, так и для теории солевых расплавов [1, 2, 3].

Исследования кинетики распада компонентов теплоносителя проводили при постоянной температуре 580 К в электронагревательной печи, в которую помещали кассету с одинаковыми капсулами, содержащими по 4 мл расплава бинарной смеси $\text{NaNO}_2 + \text{KNO}_3$ в мольном соотношении 1:1. Для оценки влияния второго компонента на устойчивость нитритов одновременно с этим расплавом в печь были помещены капсулы, содержащие расплавы $\text{KNO}_2 + \text{KNO}_3$ и $\text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3$ в том же мольном соотношении.

Предполагаемая длительность эксперимента – около 4000 ч. Ампулы с расплавом регулярно извлекали из кассеты и проводили анализ на содержание продуктов разложения методом потенциометрического титрования. По предварительным данным распад компонентов расплава нитрита натрия и нитрата калия происходит достаточно интенсивно, и уже через неделю эксперимента степень его разложения составляла примерно 0,16 мас. %.

Стоит отметить, что степень разложения, проходя через максимум, приближается к некой равновесной усреднённой величине (рисунок), что можно объяснить постепенным накоплением окислов азота в расплаве и сдвигом реакции разложения в обратную сторону.

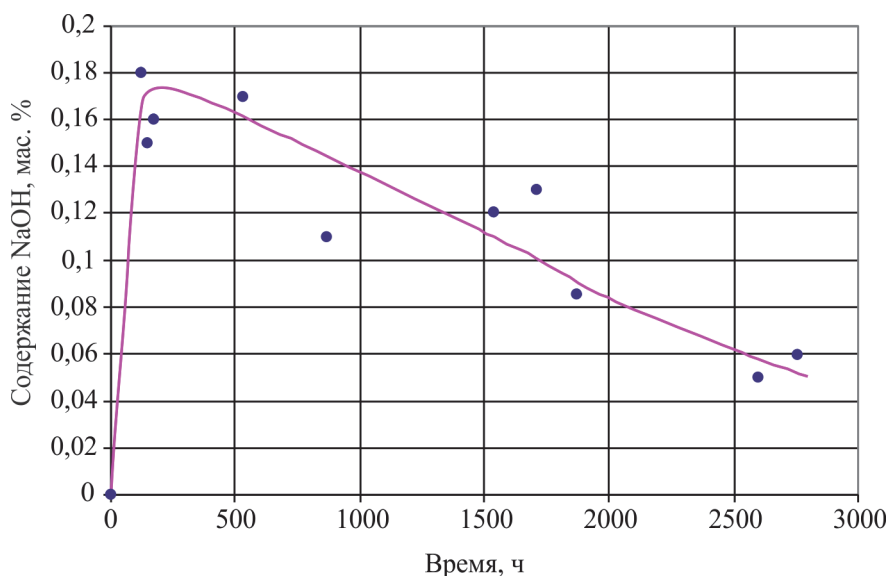


Рис. Зависимость содержания NaOH от времени разложения

Таким образом, можно утверждать, что солевой бинарный теплоноситель действительно постепенно разлагается, однако температуры

580 К недостаточно, чтобы точно количественно оценить степень его разложения. В связи с этим предполагается дальнейшее исследование при температуре, приближенной к промышленным условиям (623 К).

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: Меди-Полимерные / И.Л. Кнунянц [и др.]. – М.: Большая российская энциклопедия, 1992. – 639 с.
3. Лукомский С.М. Высокотемпературные теплоносители и их применение. – М.: Госэнергоиздат, 1956. – 58 с.

References

1. Chechetkin A.V. Vesokotemperaturnye teplonositeli [High-temperature heat-transfer agent]. Moscow: Energia, 1971, 496 p.
2. Knuniants I.L. [et al.]. Khimicheskaya enciklopediya. Tom 3. Medi-Polymernye [Chemical encyclopedia. Vol. 3. Copper polymer]. Moscow: Bolshaia rossiiskaia encyclopedia, 1992, 639 p.
3. Lukomskii S.M. Vesokotemperaturnye teplonositeli i ikh primeneniye [High-temperature heat-transfer agent and its application]. Moscow: Gosenergoizdat, 1956, 58 p.

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 кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: poilov@pstu.ru).

Углев 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 Sciences, Associate Professor, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: Ouglev@mail.ru).