

УДК 544.421.081.7; 54-143; 54-383

К.С. Мерзляков, Н.П. Углев

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ БИНАРНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ, СОДЕРЖАЩЕГО НИТРИТЫ И НИТРАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В химической промышленности в качестве среднетемпературных теплоносителей нашли широкое применение расплавы двойных смесей, содержащих нитриты и нитраты щелочных металлов. Наряду с большим количеством положительных качеств такие теплоносители (низкой коррозионной активностью, хорошей теплопроводностью и пр.) имеют один достаточно существенный недостаток, а именно тенденцию к медленному разложению даже в стандартных условиях эксплуатации (при температурах около 400 °С при доступе кислорода воздуха). Этот процесс изменяет компонентный состав теплоносителя, что приводит не только к изменению его теплофизических характеристик, которое со временем приводит к невозможности дальнейшего использования теплоносителя, но также нарушает нормальный режим работы всего производства. Таким образом, исследование процесса разложения солевого нитрит-нитратного теплоносителя вблизи рабочих температур является достаточно актуальным.

В работе кратко рассмотрены наиболее часто применяемые солевые нитрит-нитратные смеси щелочных металлов, среди которых упоминается сплав СС-4, частично приведены его эксплуатационные характеристики. Представлена общая химическая схема разложения таких теплоносителей, протекающая в основном за счет распада нитрита натрия до оксида натрия (Na_2O), являющегося загрязняющим компонентом. Приведена методика проведения эксперимента, заключающаяся в выдерживании модельного расплава при постоянной температуре в течение определенного периода времени при доступе к смеси воздуха и периодическом извлечении образца с последующим его анализом. Представлены результаты эксперимента.

На основании вышеперечисленного, а также использования некоторых теоретических предпосылок были сделаны выводы, ка-

сающиеся роли инертной удельной поверхности в процессе разложения нитрит-нитратного солевого теплоносителя, оценена кажущаяся константа скорости разложения.

Ключевые слова: *разложение солевого бинарного теплоносителя, расплавы нитритов и нитратов щелочных металлов, солевые теплоносители, константа скорости реакции разложения бинарного теплоносителя, удельная поверхность.*

K.S. Merzlyakov, N.P. Uglev

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

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

Melting binary mixes containing nitrite and nitrates of alkali metals are widely used in chemical technology as medium-temperature heat-transfer agents. In spite of their advantages such heat-transfer agents have one significant disadvantage – tendency to slow decomposition even in standard application conditions (at temperatures about 400 °C and access of air). Decomposition changes heat-transfer agent composition that leads to thermophysical characteristics decreasing and as a result disturbance of technology. Thus researching of the nitrite-nitrate heat-transfer agent decomposition near operating temperatures is actual.

In the article we refer some theoretical information concerning well known nitrite-nitrate alkali metals containing mixtures (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 inert specific surface significance in the decomposition process and estimated apparent decomposition rate constant.

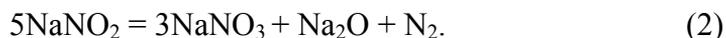
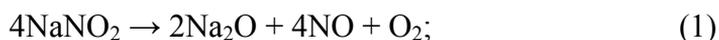
Keywords: *salt binary heat-transfer agent decomposition, melts of alkali metals nitrites and nitrates, salt heat-transfer agents; rate constant of salt binary heat-transfer agent decomposition specific surface.*

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

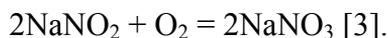
Среди них наибольшее практическое значение имеет сплав СС-4, известный также под названием НТС. Он применяется при атмосферном давлении 150–550 °С. Этот теплоноситель характеризуется тонкостью регулировки степени нагрева, высокой теплоотдачей, хорошей термической стойкостью и до 500 °С практически не оказывает коррозионного воздействия на обыкновенные углеродистые стали. При комнатной температуре сплав СС-4 имеет белый цвет; небольшая примесь влаги значительно снижает температуру его плавления [1].

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 [2].

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 в случае достаточно длительных сроков эксплуатации (несколько лет) при относительно высоких температурах (до 400 °С) в ходе протекания процесса частичного разложения нитрита натрия накопление продуктов разложения может привести к повышению тем-

пературы плавления, ухудшению физико-химических характеристик теплоносителя и их оседанию на более холодных элементах оборудования (рис. 1).



Рис. 1. Пучок внутренних труб парогенератора, покрытых продуктами разложения бинарного теплоносителя

В отличие от сплава СС-4 процесс разложения бинарной солевой смеси мало изучен [4]. Одним из параметров, влияющих на процесс разложения, по-видимому, является наличие в объеме расплава развитой инертной поверхности, например теплообменных труб.

Исследование в условиях, приближенных к промышленным, проводили аналогично методике, описанной в работе [4]: в электронагревательную печь, в которой поддерживалась температура 623 К, поместили керамическую емкость, заполненную расплавом бинарной смеси $\text{NaNO}_2 + \text{KNO}_3$ в мольном соотношении 1:1. При этом к емкости был обеспечен доступ воздуха.

Предполагаемая длительность эксперимента – около 4000 ч. Из емкости регулярно извлекали образцы смеси и анализировали ее на содержание гидроксида натрия методом кислотно-основного потенциометрического титрования.

Стоит отметить, что в первые часы эксперимента на поверхности расплава образовалась черная мелкодисперсная субстанция, рентгенофазовый анализ которой показал наличие не только оксидов натрия и калия, но и чистого натрия. Спустя примерно сутки субстанция полностью растворилась в объеме смеси.

Результаты представлены на рис. 2.

Как видим, содержание гидроксида натрия постепенно повышается, стремясь к некоторому равновесному значению. Однако, учитывая негерметичность реактора и принимая во внимание при этом необратимый характер реакций разложения (1) и (2), процесс декомпозиции расплава должен теоретически протекать до полного перехода нитрита натрия (NaNO_2) в оксид натрия (Na_2O) и ее содержание в объеме расплава должно постепенно увеличиться до 100 мас. %. Практически же концентрация оксида натрия в объеме бинарной смеси ограничивается его растворимостью в нитрит-нитратном теплоносителе, когда излишнее количество оксида начинает оседать на инертной поверхности.

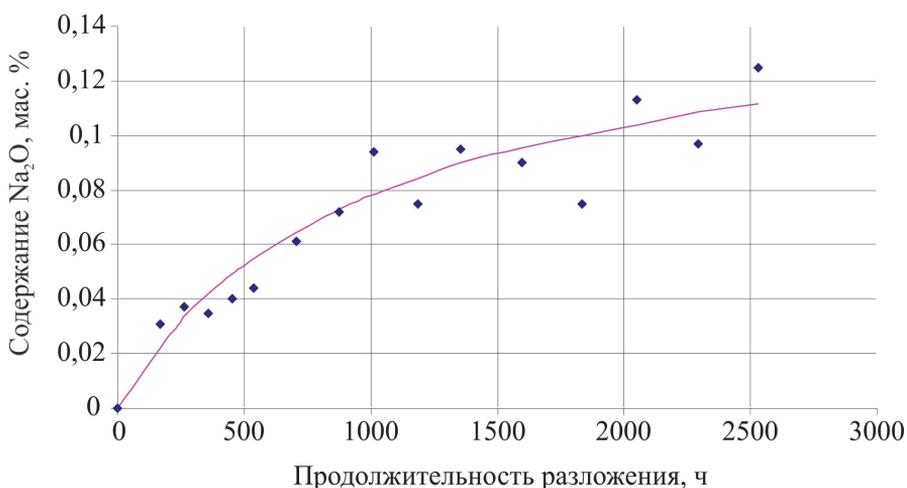


Рис. 2. Зависимость содержания Na_2O от продолжительности разложения при 623 К

По предварительным косвенным данным предельная растворимость Na_2O в расплаве солей при эксплуатационных температурах близка к 1 мас. %. Но при пониженной температуре теплообменной поверхности в слоях, находящихся вблизи нее, предельная растворимость еще ниже. Поскольку процесс разложения соли протекает в объеме, при достижении предельной растворимости начинается процесс коагуляции отдельных молекул окиси натрия, в связи с чем жидкий теплоноситель становится мутным.

В работе [4] процесс разложения соли исследовали в отдельных капсулах, характеризующихся высоким отношением поверхности к объему расплава. В этих условиях нами зафиксировано резкое падение

концентрации Na_2O после первоначального роста, что можно объяснить развитой удельной поверхностью капсул и осаждением коагулированных частиц на их внутреннюю поверхность. В настоящем эксперименте отношение поверхности емкости к объему содержащейся соли минимально, поэтому характер кривой разложения значительно изменился (см. рис. 2).

Предполагая нулевой порядок реакции разложения соли, можно оценить кажущуюся константу скорости этой реакции: $k = 4 \cdot 10^{-5}$ мас. %/ч, что адекватно описывает весьма медленный процесс разложения теплоносителя.

Полученные теоретические результаты соотносятся с практикой промышленного применения теплоносителя в течение двадцатилетнего периода эксплуатации, в частности с критическими концентрациями продуктов его разложения, вызывающими неизбежную блокировку теплоотводящих поверхностей парогенераторов тугоплавкими соединениями (Na_2O).

Список литературы

1. Лукомский С.М. Высокотемпературные теплоносители и их применение. – М.: Госэнергоиздат, 1956. – 58 с.
2. Чечеткин А.В. Высокотемпературные теплоносители. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергия, 1971. – 496 с.
3. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 3. Медисульфиды – Полимерные красители / под ред. И.Л. Кнунянц [и др.]. – М.: Большая российская энциклопедия, 1992. – 639 с.
4. Исследование кинетики разложения солевого бинарного теплоносителя, содержащего нитриты и нитраты щелочных металлов / Н.П. Углев [и др.] // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2013. – № 2. – С. 21–26.

References

1. Lukomskiy S.M. Vysokotemperaturnye teplonositeli i ikh primeneniye [High-temperature heat-transfer agent and its application]. Moscow: Gosenergoizdat, 1956. 58 p.
2. Chechetkin A.V. Vysokotemperaturnye teplonositeli [High-temperature heat-transfer agents]. Moscow: Energiya, 1971. 496 p.
3. Khimicheskaya entsiklopediya: v 3 tomakh. Tom 3. Medisulfidy – Polimernye krasiteli [Chemical encyclopedia: in 3 volumes. Vol. 3. Copper sulfides – Polymeric dyes]. Ed. by I.L. Knunyants [et al.]. Moscow: Bolshaya rossiy-skaya entsyklopediya, 1992. 639 p.

4. Uglev N.P. [et al.] Issledovanie kinetiki razlozheniya solevogo binarnogo teplonositelya, soderzhashego nitrity i nitraty schelochnykh 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.

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 09.07.2014