

DOI: 10.15593/2224-9400/2016.4.03

УДК 544.422

**К.С. Мерзляков, Н.П. Углев**Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет, Пермь, Россия**КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИДА  
НАТРИЯ С НИТРАТОМ АММОНИЯ**

*В работе представлены результаты исследования кинетики взаимодействия нитрата аммония с гидроксидом натрия в воде и насыщенном водном растворе нитрата калия и нитрита натрия.*

*Нитриты и нитраты щелочных металлов используют в качестве компонентов среднетемпературных теплоносителей. Эти теплоносители со временем изменяют свой состав из-за накопления гидроксида натрия, что приводит к ухудшению их свойств и невозможности их дальнейшего применения. Одним из способов очистки таких загрязненных теплоносителей является химическая регенерация, заключающаяся во взаимодействии гидроксида натрия с нитратом аммония в водных насыщенных растворах. Знание кинетических параметров реакции регенерации позволит вычислить характеристики оборудования для проведения очистки. В литературе данные о кинетике отсутствуют.*

*Изучение кинетики проводили в реакторе с перемешивающим устройством по методу избытка. Реакцию проводили в двух средах – дистиллированной воде и совместном растворе нитрита натрия и нитрата калия, близком к насыщенному. Концентрацию непрореагировавшего гидроксида натрия определяли посредством кислотно-основного потенциометрического титрования. Порядок реакции при этом определяли по гидроксиду натрия.*

*В результате исследования были получены численные значения кинетических параметров реакции регенерации: порядок реакции в установленных средах, константы скорости, а также активационные характеристики – энергию активации и предэкспоненциальный множитель. При переходе к раствору солей наблюдается понижение порядка реакции. Также сделан вывод о том, что как в воде, так и в почти насыщенном совместном растворе солей, реакция протекает в диффузионной области.*

**Ключевые слова:** кинетика, кинетические параметры, химическая регенерация, расплавы, солевые теплоносители, гидроксид натрия, нитрат аммония.

## K.S. Merzlyakov, N.P. Uglev

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

### INTERACTION KINETICS OF NaOH AND NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

*Results of NaOH and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> interaction kinetics research in water solution and NaNO<sub>2</sub>+KNO<sub>3</sub> combined saturated solution are represented.*

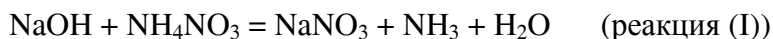
*Alkali metal nitrates and nitrates are used as mid-temperature heat-transfers components. Composition of such heat-transfers is changed in time because of NaOH accumulation and this process can cause its properties degradation. There is a chemical regeneration method of polluted heat-transfers that is consisted in NaOH and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> interaction in saturated water solution. Researching of the interaction kinetics parameters allows to calculate regeneration equipment parameters.*

*Experiments were realized in reactor (ideal stirring reactor type) with stirrer according to isolation method. Reactions were realized in saturated water solution and NaNO<sub>2</sub>+KNO<sub>3</sub> combined solution. As analysis method of residual NaOH concentration determination use potentiometry with HCl as titrant.*

*As the results numerical values of both reaction orders, rate constants, activation energy and pre-exponential factor were obtained.*

**Keywords:** *kinetics, kinetic parameters, chemical regeneration, melts, salt heat-transfers, sodium hydroxide, ammonium nitrate.*

Кинетика взаимодействия гидроксида натрия с аммиачной селитрой



в растворе представляет интерес не только для теории, так как данные о кинетических параметрах в литературе отсутствуют, но и с точки зрения практического применения, поскольку реакция (I) является основной при очистке загрязненных солевых среднетемпературных теплоносителей [1], содержащих нитриты и нитраты щелочных металлов, жидкостным методом и ее проводят в насыщенном растворе этих теплоносителей [2, 3]. Знание кинетических параметров, в частности константы скорости и энергии активации, позволяет рассчитать линейные характеристики реактора регенерации [4]. Поэтому исследование кинетики реакции (I) является достаточно актуальным.

Особенность проведения регенерации – наличие в растворе загрязненного теплоносителя примесных компонентов, состав которых

зачастую неизвестен и влияние которых на кинетику реакции (I) сложно оценить [5, 6]. Таким образом, параметры, полученные в результате исследования, будут иметь оценочный характер.

### Методика эксперимента

Реакцию проводили в термостатируемом стеклянном реакторе периодического типа с мешалкой. Через заданные промежутки времени из реактора отбирали образцы смеси и подвергали анализу на содержание гидроксида натрия [7]. При этом скорость перемешивания устанавливали такой, выше которой константа скорости реакции (I) имеет постоянную величину, что свидетельствует об устранении влияния внешнего переноса в реакционном объеме.

Реакцию проводили как в дистиллированной воде, так и в совместном растворе нитрита натрия и нитрата калия, близком к насыщенному.

Наиболее эффективным способом определения остаточного содержания гидроксида натрия после реакции (I) в данном случае является объемное титрование раствором соляной кислоты [8]. При этом эквивалентный объем фиксировали при помощи стандартного рН-метра Анион-7000.

Все используемые вещества имели квалификацию ч.д.а.

### Результаты и их обсуждение

Исследование кинетических параметров взаимодействия гидроксида натрия с аммиачной селитрой изучали в двух средах: в воде и растворе нитрита натрия и нитрата калия.

Порядок реакции определяли только по расходованию гидроксида натрия.

Удовлетворительная логарифмическая анаморфоза кинетической кривой (рис. 1) расходованию гидроксида натрия (коэффициент корреляции  $R > 0,98$ ) в соответствии с уравнением  $\ln(C_0/C) = k \cdot t$  (где  $C_0$  – начальная концентрация гидроксида натрия, моль/л;  $C$  – концентрация гидроксида натрия в момент времени, моль/л;  $k$  – константа скорости реакции, 1/с;  $t$  – время, с) свидетельствует о первом порядке реакции (I) по гидроксиду натрия в растворе нитрита натрия и нитрата калия. По этим данным найдена константа скорости в дистиллированной воде –  $k \cdot 10^3 = 1,005 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

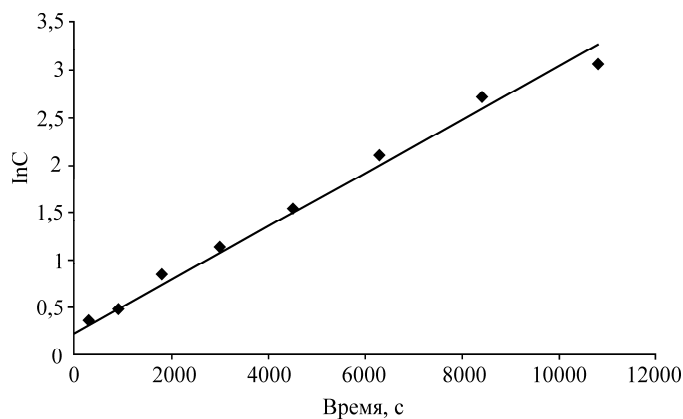


Рис. 1. Логарифмическая анаморфоза кинетической кривой реакции (I)

Удовлетворительная гиперболическая анаморфоза кинетической кривой (рис. 2) расщедования гидроксида натрия (коэффициент корреляции  $R > 0,97$ ) в соответствии с уравнением  $1/C = 1/C_0 + k \cdot t$  (где  $C_0$  – начальная концентрация гидроксида натрия, моль/л;  $C$  – концентрация гидроксида натрия в момент времени, моль/л;  $k$  – константа скорости реакции, л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>;  $t$  – время, с) свидетельствует о втором порядке реакции (I) по гидроксиду натрия в дистиллированной воде. По этим данным найдена константа скорости в растворе нитрита натрия и нитрата калия –  $k \cdot 10^3 = 0,479 \text{ с}^{-1}$ .

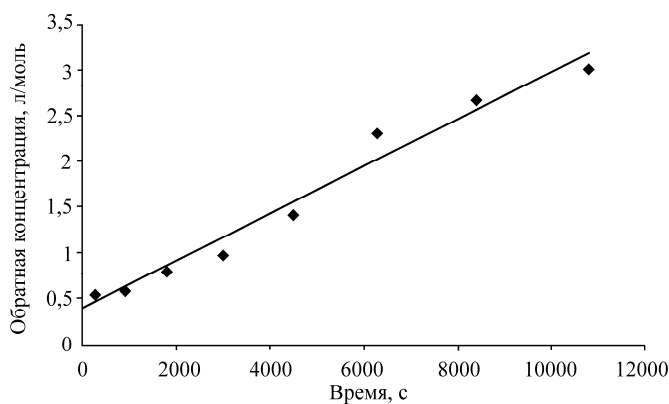


Рис. 2. Гиперболическая анаморфоза кинетической кривой (I)

В интервале температур 313–353 К изучили температурную зависимость константы скорости реакции взаимодействия гидроксида натрия с аммиачной селитрой и получили удовлетворительное согласие с уравнением Аррениуса (рис. 3).

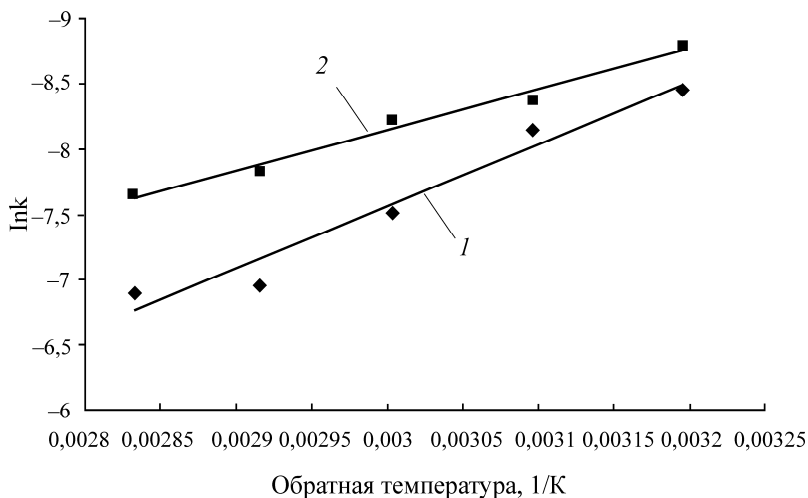


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции (I) от обратной температуры: 1 – в воде; 2 – в совместном растворе нитрита натрия и нитрата калия

Полученные зависимости позволили определить активационные параметры реакции (I): энергию активации ( $E_{\text{акт}}$ ) и предэкспоненциальный множитель ( $k_0$ ) (таблица).

#### Активационные параметры реакции (I)

Среда	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	$\text{Ln}k_0$
Дистиллированная вода	40,644	6,806
Совместный раствор нитрита натрия и нитрата калия	25,956	1,218

Низкие значения энергии активации говорят о диффузионной области протекания рассматриваемой реакции в обеих средах, что в общем случае характерно для ионных реакций [9].

В дистиллированной воде наблюдается увеличение энергии активации, что может быть связано с гидратацией ионов в растворе. При этом понижение порядка реакции при переходе к совместному раствору нитрита натрия и нитрата калия, вероятнее всего, обуславливается влиянием на реакцию (I) родственных ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

## Выводы

1. Определены константы скорости реакции взаимодействия гидроксида натрия с нитратом аммония при 353 К, которые равны в дистиллированной воде:  $k \cdot 10^3 = 1,005 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ; в совместном растворе нитрита натрия и нитрата калия:  $k \cdot 10^3 = 0,479 \text{ с}^{-1}$ ;

2. Определена температурная зависимость константы скорости реакции взаимодействия натрия с нитратом аммония в воде и в совместном растворе нитрита натрия и нитрата калия:

$$\ln k = 1,218 - 25,956 \cdot (R \cdot T)^{-1},$$

$$\ln k = 6,806 - 40,644 \cdot (R \cdot T)^{-1},$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

## Список литературы

1. Чечеткин А.В. Высокотемпературные теплоносители. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергия, 1971. – 496 с.

2. 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.

3. Способ реагентной регенерации жидкосолевого нитрит-нитратного теплоносителя: пат. № 2526547 РФ, МПК С09К 5/12, С01В 21/50 / Углев Н.П., Мерзляков К.С., Бортников Д.А. – № 2013120697/05; заявл. 06.05.2013; опубл. 27.08.2014.

4. Углев Н.П. Теория реакторов. Введение в основные разделы курса: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2006. – 119 с.

5. 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.

6. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1974. – 592 с.

7. Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2 ч. – Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. – М.: Высшая школа, 1989. – 320 с.

8. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах / пер. с англ. под ред. д-ра хим. наук И.П. Белецкой. – М.: Химия, 1975. – 472 с.

### References

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

2. Merzlyakov K.S., Popov V.S., Uglev N.P. Issledovanie kinetiki razlozheniya solevogo binarnogo teplonositelya, sodержashchego nitrity i nitraty shchelochnykh 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.

3. Uglev N.P., Merzlyakov K.S., Bortnikov D.A. Sposob reagentnoj regeneratsii zhidkosolevogo nitrit-nitratnogo teplonositelya [Reagent regeneration method of liquidsalt nitrite-nitrate heat-transfer agent]. Patent No. 2526547 RF. 2014.

4. Uglev N.P. Teoriya reaktorov. Vvedenie v osnovnye razdely kursa [Reactors theory]. Perm, 2006. 119 p.

5. Merzlyakov K.S., Popov V.S., Uglev N.P. Ravnovesie v solevoy sisteme nitrit-nitratnykh solej shchelochnykh metallov [Equilibrium of alkali metals nitrites-nitrates saline system]. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*, 2013, no. 2, pp. 13–20.

6. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. Khimicheskaya kinetika i kataliz [Chemical kinetics and catalysis]. Moscow: Khimiya, 1974. 592 p.

7. Vasilyev V.P. Analiticheskaya khimiya. Chast 1. Gravimetricheskij i titrimetricheskij metody analiza [Analytical chemistry. Part 1. Gravimetric and titrimetric analysis methods]. Moscow: Vyshaya shkola, 1989. 320 p.

8. Melvin-Khyuz E.A. Ravnovesie i kinetika reaktсий v rastvorakh [The chemical statics and kinetics of solutions]. Moscow: Khimiya, 1975. 472 p.

Получено 19.10.2016

### **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) – Postgraduate student, Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: cs\_merzlyakov@list.ru).

**Nikolaj P. Uglev** (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Chemical sciences, Associate professor, Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: ouglev@mail.ru).