

金属钠提纯进展及难点分析*

张建刚^{1,2}, 高文龙¹, 曹旭³, 陈学航³, 刘振东⁴

(1.贵州省产品质量监督检验院, 贵州贵阳 550004; 2.中国科学院地球化学研究所;
3.贵州大学; 4.中国航天建设集团有限公司)

摘要:高纯度金属钠在工业中具有多种用途。工业钠中含有大量氧、碳、氢、氮、钙、铁、硅等杂质, 要得到高纯度金属钠需要将这些杂质除去。概述了金属钠的提纯方法, 包括真空蒸馏法、固体电解质电解法、过滤法、沉降法、冷阱法、化学法等。由于钠的性质活泼, 长期以来钠的提纯存在周期长和效率低的问题。对金属钠提纯的难点进行分析, 指出工业钠中钙和钾杂质是提纯的难点。对现有金属钠提纯方法的改进与新方法的应用提出建议; 在沉降法中, 通过对沉降装置施以离心等方式以提高颗粒沉降的加速度, 将能大大加快钙等杂质的沉降速度; 对叠氮化钠等可以制备金属钠的化合物进行提纯然后再分解制备高纯度金属钠的方法是值得探索的方法。

关键词:金属钠; 提纯; 进展; 难点分析

中图分类号: TQ131.12 文献标识码: A 文章编号: 1006-4990(2015)09-0010-03

Progress in purification of sodium metal and analysis on difficulties thereof

Zhang Jiangan^{1,2}, Gao Wenlong¹, Cao Xu³, Chen Xuehang³, Liu Zhendong⁴

(1. Guizhou Province Product Quality Supervision and Inspection Institute, Guiyang 550004, China; 2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences; 3. Guizhou University; 4. China Aerospace Construction Group Co., Ltd.)

Abstract: High purity metal sodium has many uses in industry. Industrial sodium contained a large number of impurities, such as oxygen, carbon, hydrogen, nitrogen, calcium, iron, silicon and so on. In order to get high purity sodium metal, these impurities must to be removed. Purification methods of sodium metal including vacuum distillation, solid electrolyte electrolysis method, filtration method, sedimentation method, cold trap method, and chemical method etc. were summarized. Due to the nature of sodium lively, there were problems of a long period and low efficiency in sodium purification. Calcium and potassium removal was the key problem for purification sodium by analyzing the purification process. Two suggestions were proposed to improve traditional method and apply a new method. Firstly, in the sedimentation method, acceleration of particle sedimentation, such as calcium impurity will be greatly increased by improving the mode of settlement with using centrifugal method. Secondly, a method for purifying metallic sodium compounds, such as sodium azide before being decomposed to high purity sodium was worth for exploring.

Key words: metal sodium; purification; progress; analysis of difficulties

高纯度钠具有多种用途, 在冶金工业可用于生产高纯钛、钽、铌、锆等难熔稀有金属; 在核工业领域可作为快中子增殖反应堆冷却剂; 在电力工业可用作“钠电缆”; 在能源工业可用于制备钠硫二次电池负极材料, 以及作为还原剂制备太阳能级多晶硅^[1]。随着化石能源日益枯竭以及对环境的影响, 高纯钠在能源领域的应用受到关注。目前多晶硅的主流生产技术改良西门子法因能耗较高导致生产成本高, 因而限制了太阳光伏电池的应用。金属钠可作为还原剂还原磷肥副产物氟硅酸钠制备太阳能级多晶硅, 由于工序短、能耗低, 其成本仅为改良西门子法的 1/3^[2-3], 有望成为太阳能级多晶硅的主流生产技术。20 世纪 80 年代, 美国能源部^[4]和斯坦福研究

院^[2]开展了使用碱金属和碱土金属作为还原剂, 利用磷肥副产物氟硅酸钠制备太阳能级多晶硅的研究。研究认为, 钠由于兼具成本低、加热易挥发而易与硅分离等优点, 因而是最佳的还原剂^[2,4]。由于太阳能级多晶硅对纯度要求高, 即使是作为最低等级的三级品也要求总的金属杂质质量分数 $\leq 0.2 \times 10^{-6}$ ^[5], 因此作为还原剂的钠需要很高的纯度。

1 金属钠提纯研究进展

工业钠中含有大量氧、碳、氢、氮、钙、铁、硅等金属及非金属杂质。通常工业钠都覆盖在矿物油中以免被氧化, 因此矿物油是钠中碳、氢等杂质的主要来源。另外从生产流程、分装、储存等各个环节引入的

* 基金项目: 贵州省 2013 年度科学技术基金项目(合同编号: 黔科合 J 字[2013]2158 号); 国家质检总局科研项目(合同编号: 2013zjjz053)。

氧、钙、铁等杂质,多以元素或化合物状态溶解在钠中,或以颗粒状态悬浮在钠中。目前制备高纯钠的方法主要有沉降及过滤^[6-7]、冷阱^[7-8]、热阱^[8]、真空蒸馏^[9-10]、化学法^[11]、固体电解质电解^[12-14]等方法。

1.1 真空蒸馏

真空蒸馏是低熔点金属提纯较常使用和有效的方法。它是利用元素间的沸点差异和蒸汽压的差异,在一定温度和真空度条件下,达到主体金属和各杂质组分分离的目的^[14]。真空蒸馏分离的基础是各组分的饱和蒸汽压差,根据纯物质的饱和蒸汽压与温度的关系[式(1)]^[14],计算得到钠和常见金属杂质元素的饱和蒸汽压-温度曲线($\lg p-T$),见图1。

$$\lg p = AT^{-1} + B \lg T + CT + D \quad (1)$$

式中: p 为纯物质的饱和蒸气压; A 、 B 、 C 、 D 分别为蒸发常数。

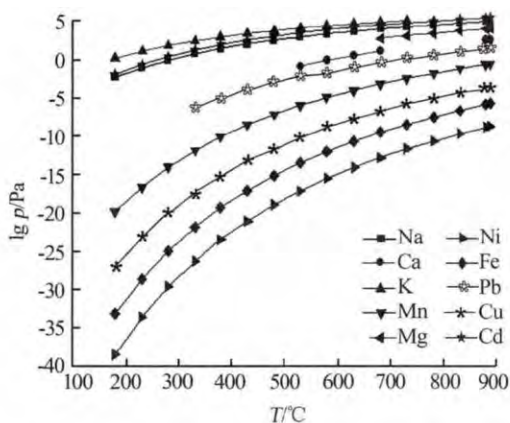


图1 金属钠及常见金属杂质的饱和蒸汽压与温度的关系

由图1可知,除钾和镉的饱和蒸汽压与钠接近外,其他金属在700℃以下时的饱和蒸汽压与钠相差较大,因此控制好真空蒸馏条件能将绝大部分杂质金属去除。由于镉在工业钠中一般含量不高,真空蒸馏提纯钠的难点在于钾的去除。Lokshin^[9]将工业级钠两步提纯得到杂质质量分数低于0.01%的钠。第一步是将工业级钠在250~290℃下真空蒸馏48h,去除钠中的钾和挥发性有机物;第二步是在350~360℃、压力小于5Pa下,蒸馏收集钠以去除难以挥发的杂质(如钙、重金属和氧化钠等)。因此真空蒸馏法提纯钠耗时长、真空度要求高、能耗高。

1.2 固体电解质电解

固体电解质电解法是将待提纯金属作为阳极,失去电子成为阳离子,在电场作用下迁移至阴极获得电子而获得提纯的电解还原方法,也是制备高纯金属的常用方法。利用含有 Na_2O 的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质

为隔膜,以粗钠(工业钠)和精钠(已纯化的钠)分别作阳极和阴极进行电解,控制一定的电流密度和槽电压,在直流电场作用下阳极区的金属钠失去电子变为钠离子,该离子在 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中迁移至阴极区获得电子而重新被还原为金属钠^[15]。通过电解提纯得到的钠中钾及其他金属杂质质量分数普遍低于0.01%,但该方法需要将金属钠恒温在320℃以上^[13],然后进行电解,因此能耗高。此外存在 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 隔膜容易被杂质堵塞而使槽电压升高以及使隔膜损坏的问题。

1.3 过滤、沉降、冷阱等组合方法

1.3.1 过滤法

由于钠性质活泼,易与空气中水、氧气和二氧化碳等反应,生成一些固态杂质化合物;在除油过程中也会有少量油与钠的反应物生成;钠在工业生产中也会混入一些机械杂质。这些颗粒杂质可以使用不锈钢网或者陶瓷膜在钠熔融状态下通过过滤去除^[6]。通常通过过滤的方法可以得到纯度达到99.5%的钠^[13],若需更高纯度的钠还需要使用其他提纯方法。

1.3.2 沉降法

对于工业钠中钙等单体杂质,由于分布均匀、粒度较小因而难以用过滤的方式去除。可以利用钙的存在形态和钠的密度差采用重力沉降法实现钙等单体杂质的净化。通过保持一定的沉降时间和采取一定的措施,工业钠中的钙质量分数可降低至0.01%以下,最低可至0.004%^[16]。

1.3.3 冷阱法

在工业钠提纯领域,冷阱是一种填充金属丝的冷区。由于钠中大部分杂质的溶解度随着液体钠温的降低而呈指数下降,当高温钠流经冷阱时,钠中杂质便在金属丝上析出并沉积,从而使流出冷阱的钠得到净化^[6]。由于冷阱法能耗低、除杂速度快,因此在各种钠的装置和回路上广泛应用冷阱净化方法。

1.3.4 过滤、沉降、冷阱组合方法

过滤、沉降和冷阱均是工业钠提纯常用方法,但是往往某一种方法难以达到所需提纯效果。将几种方法配合使用,普遍能将金属钠提纯至4N(99.99%)水平,存在的主要问题是提纯周期长。邢朝青等^[7]采用除钙反应→沉降→过滤→沉降→过滤→冷阱(备用)的方法提纯钠,可将钙质量分数降至0.001%以下、氧质量分数降至0.003%以下。此工艺除钙需要15~30h,每次沉降需要40~50h,处理周期过长。

1.4 化学法

利用杂质的化学性质,通过添加某些药剂,使杂

质与药剂反应生成易分离物质,是金属冶炼常用的提纯方法。对于钠中的钙,可以通过添加 Na_2O_2 、水蒸气等与之反应生成 CaO 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等颗粒杂质,利于过滤、冷阱或蒸馏等方法去除。

总的来看,现有金属钠提纯方法普遍存在提纯周期长、能耗高的问题。为实现高纯钠在能源领域需求的增加,需要使钠的提纯方法得到突破。

2 金属钠提纯难点分析

钠由于性质活泼,提纯时对设备材质要求高,对设备要求密封和保温好。工业金属钠中的氧化物、盐类及其他机械杂质易于通过过滤、冷阱方法去除。而对于钾、钙等单质金属,是以非常小的颗粒甚至原子状态分散于钠中,过滤、冷阱均难以去除。对于钾,由于难以通过反应生成易于分离的化合物,在对钾杂质含量要求高时,只能通过真空蒸馏的方法去除。工业钠中的钙是由于工业上电解制备金属钠时需要添加氯化钙辅助电解,导致工业钠产品中的钙含量高,其质量分数通常达到 $0.2\% \sim 0.4\%$ ^[16]。将钙与 Na_2O_2 、水蒸气反应后生成不溶物再辅以沉降分离的方法是较为有效且常用的方法,但是由于熔融状态的金属钠黏度较大,要实现反应均匀需要很长时间,随后的沉降分离也是耗时较长,从而效率低、能耗高。因此需要开发针对钾和钙提纯效率高的方法。

3 现有提纯方法改进及新方法应用

3.1 沉降法改进

沉降法是利用钙或其他某些杂质的密度大于液态钠的密度,通过控制适当的温度和时间,钙和其他杂质微粒将在重力的作用下沉入液态钠底部,达到提纯的目的。根据液体中重力沉降的 Stokes 沉降速度公式[式(2)]可以计算杂质的沉降时间^[16]。

$$U_i = d^2(\rho_s - \rho)g / (18\eta) \quad (2)$$

式中: U_i 为沉降速度(m/s); d 为沉降物的粒径(m); ρ_s 为沉降物的密度; ρ 为液体的密度; η 为液体的黏度($\text{Pa}\cdot\text{s}$); g 为重力加速度(m/s^2)。

由式(2)可知,通过提高加速度 g ,可以提高钙等杂质沉降速度。因此通过对沉降装置施以离心等方式提高颗粒沉降加速度,将能大大加快杂质沉降速度。

3.2 叠氮化钠分解法

叠氮化钠(NaN_3)为无色、无臭六方晶体,20℃在 100 g 水中溶解度为 29 g^[17]。将叠氮化钠加热至 410℃可分解成氮和金属钠。由于叠氮化钠在水中溶解度较大,可以通过重结晶提纯使叠氮化钠达到较高纯

度,然后再加热分解高纯叠氮化钠而获得高纯钠。

4 结论

金属钠性质活泼,对设备材质及设计要求高。工业钠中的钾和钙杂质是提纯的难点。现有的提纯技术普遍存在提纯周期长、效率低和能耗高的不足。通过对现有沉降法的改进,将能缩短提纯时间,提高提纯效率。对叠氮化钠等可以分解制备金属钠的化合物提纯然后再分解制备高纯钠的方法,是值得探索的方法。

参考文献:

- [1] 师晓光.金属钠市场分析[J].无机盐工业,2006,38(6):5-7.
- [2] SRI International.Process for obtaining silicon from fluosilicic acid: US,4442082[P].1984-04-10.
- [3] 张建刚,黄春银,黄海英,等.太阳能级多晶硅制备进展[J].无机盐工业,2013,45(12):6-8.
- [4] The United States of America as represented by the United States Department of Energy.Method of preparing silicon from sodium fluosilicate: US,4446120[P].1984-05-01.
- [5] GB/T 25074-2010 太阳能级多晶硅[S].
- [6] 张蓓.一种金属钠高纯提纯装置:中国,202682925U[P].2013-01-23.
- [7] 中国原子能科学研究院.一种钠净化工艺及其净化系统:中国,1594615A[P].2005-03-16.
- [8] 洪顺章,文希孟,李中平,等.金属钠的净化和净化装置[J].核动力工程,1983,4(4):60-65.
- [9] Lokshin E P.Manufacture of high-purity sodium by distillation[J].Russian Journal of Applied Chemistry,2001,74(4):555-559.
- [10] Olson W H.In-line vacuum-distillation sodium sampler[J].Nuclear Technology,1971,12(1):7-11.
- [11] MSSA 公司.钠纯化方法:中国,1389585A[P].2003-01-08.
- [12] 中国东方电气集团有限公司.一种用于提纯金属钠的熔融电解装置:中国,202755066U[P].2013-02-27.
- [13] 陈宗璋.关于用 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为隔膜电解熔融氯化钠或粗钠制取高纯金属钠和烧碱的初步研究[J].湖南大学学报,1979(3):97-102.
- [14] 夏雯,刘淑凤,张丽民.真空蒸馏技术在低熔点金属提纯中的应用[J].有色金属科学与工程,2013,4(4):36-40.
- [15] 陈昭宜,陈宗璋,黄吉东.用 $\text{Na}\cdot\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 隔膜提纯金属钠的研究[J].无机盐工业,1979(3):1-6.
- [16] 聂建宙.金属钠中杂质钙的形成原因及净化方法[J].宁夏化工,1994(3):12-14.
- [17] 冯渐超,吴强.叠氮化钠的生产与应用[J].黎明化工,1995(5):27-30.

收稿日期:2015-03-11

作者简介:张建刚(1977—),男,博士,高级工程师,从事无机精细化工产品的研发与检测,已发表论文 10 余篇。

联系方式:zhangjg009@126.com