

*С.Р. АРТЕМЬЕВ*, НТУ «ХПИ»

*Д.С. ДВОРЕЦКИЙ*, канд. техн. наук, ТГТУ, г. Тамбов, Россия

## **АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАТРИЯ ИЗ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ. ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА.**

В статті розглянутий процес виробництва металевого натрію електролізом повареної солі. В першу чергу розглянуті основні характеристики проведення даного процесу. Показано, що саме цей спосіб виробництва та отримання металевого натрію має ряд суттєвих переваг в порівнянні з іншими способами. Проведені розрахунки повністю підтверджуються практичними результатами на виробництві.

This paper describes the process receive of the metallic nitrous electrification the salt. The basic principles of characteristics this process were reviewed first. Show, than this process of the receive metallic nitrous have been shown to offer many advantages over. The given setting confirms most of the practical results on the production.

**Постановка проблемы.** Первые опыты по получению натрия электролизом расплавленной поваренной соли были проведены еще Фарадеем в 1833 году [1, с.41]. После этого достаточно большое количество ученых предложили свои варианты получения металлического натрия, которые имели как позитивные, так и негативные стороны проведения процесса.

Поэтому после открытия натрия и изучения его свойств, стали разрабатываться способы его получения путем химического восстановления его соединений (едкого натра, соды, поваренной соли) действием углерода или расплавленного чугуна при высокой температуре. Натрий получался при этом в виде паров, которые отгонялись из печей и конденсировались при охлаждении. Техническое значение получили лишь немногие способы. Так, промышленное производство натрия было начато в 1856 г. Сен – Клэр – Девиллем, когда им стал применяться натрий вместо калия для получения металлического алюминия из двойной соли  $3\text{NaCl} - \text{AlCl}_3$ . Девилль получал натрий химическим путем из солей натрия при взаимодействии их с углеродом. В течение 30 лет по способу Девилля вырабатывалось 5 – 6 тонн натрия в год и было выпущено в общей сложности около 200 тонн натрия.

Химические способы получения натрия оказались неэкономичными вследствие огромного расхода угля, солей и весьма быстрого разрушения аппаратуры. Поэтому с развитием электротехники стали внедряться в производство способы получения натрия электролизом.

В 1890 г. Кастнер разработал и стал применять способ получения натрия электролизом расплавленного едкого натра. Именно Кастнеру с самого начала удалось разработать совершенную, простую и удобную аппаратуру, а также удачно подобрать условия ведения процесса. Вследствие этого предложенный Кастнером щелочной способ с некоторыми усовершенствованиями в течение 30 – 35 лет был единственным способом промышленного получения натрия и до настоящего времени сохранил свое значение в ряде стран. К таковым относится производство натрия в России, Норвегии, Китае, Японии, Франции и др. В Англии щелочной способ существовал с 1902 до 1952 г. и был преобладающим.

Однако основное сырье для щелочного способа – едкий натр, который получают из поваренной соли, является дорогим продуктом. Поэтому, наряду со щелочным способом, с середины XIX в. изучалась возможность получения натрия непосредственно электролизом расплавленной поваренной соли (солевой способ). Этот способ технически гораздо сложнее.

Первые промышленные установки для получения натрия электролизом расплавленной поваренной соли появились в 1910 г., а в период 1915 – 1925 гг. солевой способ постепенно начал получать распространение. Химические способы постепенно стали утрачивать свое значение.

Были попытки применить в качестве сырья для получения натрия селитру (нитрат натрия). Однако электролиз расплавленного  $\text{NaNO}_3$  не получил практического развития вследствие отсутствия каких-либо преимуществ перед щелочным способом и ввиду ряда технических затруднений.

Большое значение в 60 – 90 – е годы прошлого столетия было уделено вакуум – термическим способам восстановления соды или поваренной соли углем, карбидом кальция, кремнием, алюминием и силикоалюминием до натрия. Но ввиду сложности аппаратуры и эти способы практического значения в полной мере на производстве не получили.

Динамика перехода к способу получения натрия электролизом из поваренной соли следующая:

– середина 19 века – в основе производств применяется исключительно щелочной способ, получение натрия непосредственно электролизом расплавленного хлорида натрия считается в то время технически сложным;

– 1910 г.– появляются первые промышленные установки для получения натрия электролизом из поваренной соли [2, с.268];

– до 1925 г.– получение натрия проводится исключительно электролизом расплавленной каустической соды [2, с.268];

– 1930 г.– применяются оба способа приблизительно в равных пропорциях;

– 1952 г. – на 90 – 95% применяется способ получения натрия электролизом из поваренной соли [2, с.269];

**Анализ исследований.** Следует отметить, что достаточно широко рассматривался вопрос производства и получения металлического натрия в СССР в 40 – 80 – е годы прошлого столетия, что отражено в [1–5]. На Украине, в современных условиях, ввиду отсутствия подобного рода производств данная проблема является нерешенной и характеризуется рядом существенных экологических проблем.

**Целью данной статьи** есть рассмотрение процесса получения натрия из поваренной соли, сравнение его с соответствующими показателями, которые характеризуют другие способы получения натрия. При этом следует обратить внимание на актуальность вопроса, касающегося утилизации отходов производства металлического натрия.

**Основной материал.** Главная сложность проведения процесса получения металлического натрия электролизом поваренной соли заключается в том, что хлористый натрий плавится при 800°C, а металлический натрий имеет температуру кипения около 883°C, и при температуре выше 800°C упругость паров натрия настолько высока, что он практически полностью испаряется. Кроме того, при этих температурах натрий энергично растворяется в расплаве и начинает бурно реагировать с кислородом воздуха и с веществами, входящими в состав футеровки ванн. Поэтому при 800°C и выше натрий практически получить невозможно [1, с. 276].

Большие затруднения имеют место при выборе материала для аппаратуры, который должен быть стоек при высоких температурах к таким химически активным веществам, как хлор и натрий.

Хороший выход по току можно получить только при снижении температуры электролиза. Этого можно достигнуть добавкой к поваренной соли других соединений, образующих с NaCl низкоплавкие смеси.

Добавляемые соединения при этом не должны резко увеличивать растворимость натрия в расплаве и снижать электропроводность электролита.

Анализ изучения [2 – 4] физико-химических свойств смесей различных соединений (плавкость, растворимость металла в них, электропроводность и т. д.) указывает, что для практики проведения процесса наиболее пригодны два типа электролитов:

1. Фтористый электролит, состоящий из 62,5% NaCl, 25% NaF и 12,5% KCl. Температура плавления такого электролита около 570°C, что позволяет проводить процесс при температуре 610 – 650°C [2 – 3].

2. Хлористый электролит, состоящий из смеси хлоридов, в основном – из NaCl и CaCl<sub>2</sub>. Применяя его, электролиз можно проводить при температуре 530 – 600 °C [2 – 3].

Растворимость натрия при 600°C в обоих электролитах невелика, и выход по току при подходящих условиях может достигать до 75%. Фтористый электролит имеет более высокую электропроводность, чем хлористый. Однако фтористые добавки расходуются в значительных количествах (около 250 – 300 кг на тонну натрия), так как они, вступают во взаимодействие с материалами футеровки ванны и графитовым анодом. Кроме того, в этом случае труднее подобрать достаточно стойкие материалы для ванны и анодов.

Основным недостатком проведения процесса с хлористым электролитом есть гигроскопичность хлористого кальция, требующая предварительного его обезвоживания и увеличивающая расход на образование шлама в ванне. Однако при хлористых добавках возможно получение более низкой температуры электролиза, вследствие чего возрастает выход по току и увеличивается срок службы материалов ванны.

Существенной задачей является поддержание постоянства состава электролита в процессе электролиза, что значительно легче осуществлять именно при хлористых добавках.

Вредными примесями в электролите при получении натрия являются сульфаты и соли железа, приводящие к снижению выхода по току, что

подробно описывается в [1, 4, 5]. Особенно вредно присутствие влаги в электролите и образование окислов натрия вследствие окисления металла кислородом воздуха на поверхности плава. В ванне в этом случае образуется много шлама, удаление которого является крайне тяжелой операцией. Кроме того, в шламе остается большая часть натрия, что приводит к его существенным потерям.

Основные требования к электролизерам при проведении данного процесса и типы их конструкций подробно рассмотрены в [1 – 5].

Производство натрия из поваренной соли делится на четыре основные операции:

1. Подготовка электролита;
2. Собственно электролиз;
3. Рафинировка и разливка металла с укупоркой в тару;
4. Использование хлора.

При проведении процесса новые рабочие ванны хорошо высушиваются, затем в подогретые ванны заливается расплавленный электролит (фтористый или хлористый). Электролит готовится в специальных тигельных или подовых печах.

При электролизе хлористый натрий разлагается, и содержание его в электролите уменьшается. Кроме поваренной соли, при электролизе расходуется в небольших количествах на побочные процессы и на замену отработанного электролита солевые добавки к  $\text{NaCl}$ , снижающие температуру плавления электролита, о чем подробно описывается в [1, 3, 4].

Для поддержания постоянного состава электролита в ванну периодически загружают рассчитанные количества хлористого натрия и солевых добавок. Эти добавки готовятся плавкой в подовых печах и применяются либо в виде так называемой тройной смеси  $\text{NaCl} + \text{NaF} + \text{KCl}$ , либо в виде смеси  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ .

Хлористый натрий добавляется в ванну в виде твердой подсушенной и подогретой соли.

Металлический натрий, будучи в два с лишним раза легче электролита, всплывает на его поверхности над катодами и собирается в герметичном колоколе - сборнике, откуда стекает по трубе в приемники, содержащие немного минерального масла с высокой температурой кипения. Из приемников металл разливается в тару, а шлам рафинируется переплавкой.

Иногда весь металл переплавляется в печах под слоем масла для освобождения от захваченного электролита и имеющихся в нем примесей.

Укупорка тары аналогична процессу производства натрия из каустика.

Хлор из ванн отсасывается по керамиковым трубам, охлаждается и, если нужно, высушивается в башнях при помощи крепкой серной кислоты. Сухой охлажденный хлор поступает в другие цеха, где он используется для производства бертолетовой соли, белильной извести, хлорбензола и других продуктов.

Поваренная соль, являющаяся основным сырьем при солевом способе, в зависимости от месторождения и способа обработки, имеет различный состав [6, с. 28 – 29]. При плавке хлористых солей происходит их частичный гидролиз. Вследствие этого, помещение для плавки солей должно иметь хорошую вентиляцию для удаления образующихся паров соляной кислоты.

Если провести сравнительный анализ основных характеристик проведения процесса получения металлического натрия различными способами, то получим следующие результаты:

**Щелочной способ.** Теоретически на 1 тонну натрия должно расходоваться:

$$40:23 = 1,74 \text{ тонны едкого натра}$$

где: 40 – молекулярный вес NaOH; 23 – атомный вес натрия.

Практически этот расход выше по ряду следующих причин. Технический едкий натр содержит 95 – 96% NaOH. В процессе подготовки электролита, при доливке ванн имеют место потери (проливы, разбрызгивание, рассыпание и т. п.). Частично каустик теряется также с вычерпываемым из ванн металлом. Все это увеличивает общий расход каустика на 15 – 25% [1, 4].

Кроме того, на замену электролита в ваннах при их текущем ремонте (в среднем один раз в месяц) расходуется дополнительное количество каустика. Общий его расход на 1 тонну натрия составляет практически 2,7 – 2,9 т. При замене электролита расходуется также сода в количестве до 0,09 – 0,1 т. на тонну металла. Все это теряется практически безвозвратно.

Таким образом, в результате смены электролита в ваннах образуются отходы в количестве 0,8 – 0,9 т. на 1 тонну натрия в виде отработанного электролита, содержащего 66 – 73% NaOH, 17 – 19% соды, 3,5% NaCl и небольшие примеси железа, кремния и т. д.

Для защиты натрия от окисления при его рафинировке, выгрузке из ванн и при разливке в тару применяется минеральное масло, обычно

трансформаторное. При этом дополнительно расходуется от 30 до 40 кг масла на тонну продукта.

**Солевой способ.** Теоретически на 1 тонну натрия необходимо израсходовать около 2,5 тонн хлористого натрия, так как из 58,5 тонн поваренной соли должно получиться около 23 тонн металлического натрия. Но на практике имеют место потери поваренной соли (со шламом из печей и из ванн, на замену электролита, др.), поэтому расход соли на тонну натрия увеличивается до 20 % и составляет около 3 тонн.

Солевые добавки также теряются в производстве со шламом и расходуются на замену электролита. Для фтористого натрия этот расход может быть принят на основании производственных данных в 250 – 300 кг на 1 тонну натрия [4, 5]. Расход технического расплавленного хлористого кальция (67%  $\text{CaCl}_2$ ) равен 400 – 450 кг на тонну металла. Графитовых анодов расходуется около 30 – 40 на тонну металла.

Расход трансформаторного масла составляет от 30 до 40 кг на тонну натрия. Кроме натрия при солевом способе на 1 тонну металла получают дополнительно около 1,5 тонн хлора (считая на 100% – ный) с концентрацией 40 – 60%, что является немаловажным фактором.

Проведя анализ сравнения характеристик щелочного и солевого способов получения натрия, можно сказать что, не смотря на динамику изменений в пользу солевого способа получения металлического натрия, в последние 15 – 20 лет продолжают применяться оба способа. Их конкуренция заключается, в основном, в вопросах экономики производства, стоимости исходного сырья и стоимости электроэнергии. Капитальные затраты на рабочую силу и организацию производства в обоих случаях приблизительно одинаковы.

Если принять стоимость тонны натрия, получаемого из едкого натра за 100%, а затраты на производственные помещения, оборудование, рабочую силу и организацию производства равными при обоих методах, то сравнительная стоимость металла в процентах при одинаковых масштабах производства будет следующая:

Таблица 1

Сравнительная стоимость натрия, полученного разными способами

	Стоимость натрия	
	при щелочном	при солевом

Расходы	способе (в %)	способе (в %)
1. Сырье	45	15
2. Электроэнергия и топливо	20	25
3. Прочие расходы	35	35
И т о г о :	100	75

Таким образом, после проведения сравнительного анализа видно, что основным недостатком щелочного способа получения натрия является дорогое исходное сырье – едкий натр. Следует напомнить также, что условия производства натрия из едкого натра весьма тяжелы, а каждая ванна в отдельности малопроизводительна.

Достоинствами щелочного способа являются относительная простота технологического процесса, несложность устройства электролизеров и их надежная работа.

Основными препятствиями развития солевого способа получения натрия в свое время были связаны с трудностями, связанными с подбором низкоплавкого электролита, отсутствием материалов, стойких одновременно и к хлору, и к натрию при одинаково высоких температурах.

Однако данные препятствия сейчас в основном преодолены и уже несколько десятков лет металлический натрий получают, в основном, именно из поваренной соли.

Организация производства натрия из едкого натра выгодна только в том случае, когда исходное сырьё, т. е. расплавленный или твердый каустик, производится на том же заводе. Как правило, это не крупные производства, и часть металла потребляется на месте его получения.

Заводы, производящие натрий из поваренной соли, имеют обычно большую производительность и выпускают, в основном, товарный продукт, используя на месте хлор – газ.

**Выводы.** Проведенный анализ литературных источников показал, что в современном производстве существуют различные способы получения металлического натрия. Однако, учитывая основные показатели проведенных расчетов, способ получения металлического натрия электролизом поваренной соли в современных условиях наиболее востребован.

**Список литературы:** 1. Алабышев А.Ф. Производство натрия. М., Госхимиздат, 1943-60 с. 2. Алабышев А.Ф. Прикладная электрохимия (Учебное пособие для хим. технол. специальностей



Вузов). Под ред. проф. А.Л.Ротинян. изд. 3-е перераб. Л., «Химия», Ленинградское отд, 1974-536 с. **3.** Алабышев А.Ф. и др. Натрий и калий. Л.: Госхимиздат (Ленинградское отделение), 1959. **4.** М.П. Федотьев., А.Ф. Алабышев., А.Л. Ротинян., П.М. Вячеславов., и др., Прикладная электрохимия. Л., Госхимиздат. Ленинградское отд.,1962-640 с. **5.** Ситтинг М. Натрий, его производство, свойства и применение. М.:Госатомиздат, 1961. **6.**Химические товары. Справочник. ГОСХИМИЗДАТ, 1954 – 576 с.

*Поступила в редколлегию 30.10.06*