

## РАФИНИРОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО СЕЛЕНА ДИСТИЛЛЯЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

*В.М. Ажажа, И.И. Папиров, В.А. Шкурпатенко, А.Г. Лавренович\*, В.Д.Вирич*

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ  
61108, Харьков, ул. Академическая, 1, Украина;*

*\*Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина, г.Харьков*

Рассмотрены физико-химические особенности очистки вторичного селена дистилляционными методами. Проведена дальнейшая оптимизация параметров очистки при многостадийном процессе рафинирования селена вакуумным переплавом, дистилляцией и ректификацией. Полученный селен успешно применен для нанесения электрофотографических слоев на цилиндры копировальных аппаратов.

Селен до сих пор используется в качестве электрофотографического материала в промышленных широкоформатных копировальных машинах. Для нанесения селеновых слоев на копировальные цилиндры и пластины необходим селен высокой чистоты. Этим обусловлена постоянная необходимость переработки вторичного селенового сырья с целью получения высокочистого селена. Для решения этого вопроса нами были разработаны и созданы вакуумные дистилляционная и ректификационная установки.

Трудность очистки селена от многих примесей обусловлена его высокой реакционной способностью при высоких температурах. В связи с этим существуют повышенные требования к материалам аппаратуры, которые контактируют с селеном. Наиболее подходящим материалом для изготовления дистилляционных устройств для очистки селена является кварцевое стекло, которое обладает достаточной чистотой, термостойкостью и инертностью к агрессивным средам при температурах до 1000...1200°C [1]. Однако при создании рафинировочных установок промышленного и полупромышленного назначения неблагоприятным фактором является хрупкость, а также высокая стоимость кварцевого стекла. Поэтому в качестве конструкционного материала дистилляционной и ректификационной установок нами была выбрана нержавеющая сталь марки X18H10T. Применение стали в качестве конструкционного материала накладывает ограничение на температуру проведения процессов дистилляции и ректификации селена. Определению оптимальных параметров проведения рафинирования вторичного селена методами вакуумной дистилляции и ректификации и изучению физико-химических процессов очистки вторичного селена посвящена настоящая работа.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного сырья использовали вторичный селен, полученный после механической обработки отработавших свой ресурс цилиндров и пла-

стин электрокопировальных аппаратов. Такое сырье содержит значительное количество кадмия, теллура, олова, титана, углерода, мышьяка, меди, серы и других примесных элементов. Контроль примесного состава исходного сырья, а также дистиллята селена после каждой стадии очистки проводили методом лазерной масс-спектрометрии по 78 элементам. Погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0,15...0,30. Чистота исходного вторичного селена ~ 99,4 мас.% (табл. 1). Необходимо отметить, что содержание некоторых примесей может превышать данные локального элементного анализа, так как вторичный селен содержит большое количество микровключений.

Учитывая сильную загрязненность вторичного селена, очистку проводили в два этапа: вначале осуществляли вакуумный переплав и дистилляцию, а затем ректификацию. Именно последовательное применение этих методов позволило осуществить очистку вторичного селена в такой мере, чтобы получить электрофотографический селен.

Дистилляционная установка состоит из вакуумной емкости с водоохлаждаемым конденсатором, нагревателя и системы откачки. Основными элементами установки ректификации являются ректификационная колонна, испаритель, конденсатор и система откачки на вакуум [2]. Дистилляцию селена проводили при температуре испарения ~ 550°C в вакууме ~ 6·10<sup>-1</sup> мм. рт. ст. Проведение дистилляции при низком вакууме имеет определенные преимущества: при этом удается подкислять сырье и происходит более интенсивное образование летучих окислов примесей с последующим их удалением. Одновременно наблюдается уменьшение содержания кислорода в селене. Кислород образует как легколетучие соединения, удаляемые средствами откачки, так и труднолетучие окислы металлов, которые большей частью остаются на дне тигля. Содержание титана после первой дистилляции уменьшается почти на порядок, содержание углерода, натрия, серы, мышьяка - в 3...5 раз (см.табл.1). Однако концентрация таких примесей, как железо, хром, никель,

увеличивается, что связано со взаимодействием рафинируемого металла со сталью, из которой изготовлено дистилляционное устройство. Увеличение концентрации примесей Cu, Al, Mg после первой дистилляции наряду со значительным содержанием их в остатке в тигле, по-видимому, связано с тем, что эти примеси находились в исходном селене в виде микровключений. В процессе нагрева металла эти микровключения растворяются, что приводит к повышению их концентрации как в дистилляте, так и в остатке в тигле.

Таблица 1

**Содержание основных примесей в исходном вторичном селене и в селене после однократной и двукратной дистилляции, мас. %**

Элемент	Исходный	Однократный дистиллят	Двукратный дистиллят
Cd	0,37	0,26	0,08
Te	0,12	0,1	0,095
Sn	0,063	0,021	0,0026
C	0,009	0,003	0,004
Ti	0,008	0,001	0,00009
As	0,005	0,0014	0,0006
Cu	0,002	0,0036	0,00063
O	0,0015	0,0008	0,0008
Al	0,0007	0,0011	0,00008
Fe	0,0006	0,001	0,0002
Si	0,00036	0,0023	0,00002
Cr	0,00027	0,0007	0,00045
S	0,00025	0,00007	0,00007
Na	0,00014	0,00005	0,000015
Ni	0,00007	0,0002	0,00007
Mg	0,00001	0,00007	0,00005

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ примесей в селене после первой и второй дистилляции показал, что происходит интенсивное поэтапное удаление таких примесей, как кадмий, олово, титан, алюминий, кремний, которыми наиболее загрязнено вторичное сырье. Можно предположить, что увеличение количества дистилляций позволит в еще большей степени уменьшить концентрацию этих примесей. Напротив, глубина очистки дистилляцией вторичного селена от теллура, серы и углерода, как видно, ограничена.

Чтобы существенно повысить степень очистки селенового сырья, необходимо использовать другой метод рафинирования – ректификацию. Ректификация рассматривается как наиболее эффективный метод глубокой очистки селена. Исходным сырьем для ректификации служил селен после двукратной дистилляции. Как видно из табл. 2, ректификация позволяет снизить содержание кадмия в 800 раз, хрома – в 90 раз, меди – почти в 80 раз, железа – более чем в 40 раз. Достаточно хорошо ректификацией удаляются из селена неметаллические примеси: углерод, кислород и азот. Содержание углерода снижается после двукратной ректификации в 40 раз, кислорода в 10 раз и азота более чем в 6 раз. Следует отметить,

что в отличие от двукратной дистилляции повторная ректификация не дает заметного снижения концентрации основных примесей в селене.

Таблица 2

**Содержание основных примесей в селене после однократной и двукратной ректификации, мас. %**

Элемент	Однократный ректификат	Двукратный ректификат
Cd	0,0001	0,00004
Te	0,093	0,092
Sn	0,00028	0,00008
C	0,0003	0,0001
Ti	0,000005	0,000005
As	0,0008	0,0004
Cu	0,000008	0,000008
O	0,00012	0,00008
Al	0,00004	0,00004
Fe	0,000005	0,000005
Si	0,000017	0,00001
Cr	0,000005	0,000005
S	0,000002	0,000002
Na	0,000008	0,000005
Ni	0,000007	0,000007
Mg	0,000002	0,000002

Обращаем внимание на различие в поведении при очистке вторичного селенового сырья примесей, наиболее близких по своей природе к селену (теллур, сера, мышьяк). Так, при рафинировании селена переплавом и дистилляцией в вакууме содержание серы снижается незначительно – в 3,5 раза, тогда как при ректификации оно уменьшается более чем в 35 раз. Однако двукратная дистилляция позволила снизить содержание мышьяка в 8 раз, в то время как при ректификации его содержание практически не изменилось. Концентрация теллура уменьшилась на небольшую величину при дистилляции и практически не изменилась при ректификации. С целью отбора наиболее чистого селена были проведены измерения содержания примесей в дистилляте и ректификате селена по длине конденсатора. Было установлено, что в верхней части конденсатора при дистилляции вторичного селена происходит увеличение содержания относительно легколетучих примесей мышьяка, олова, цинка. В нижней части водоохлаждаемого конденсатора осаждаются преимущественно примеси кадмия, углерода, серы. Содержание теллура в нижней и верхней части дистиллята практически одинаково. При ректификации содержание кальция, фосфора и калия в нижней части конденсатора снижается на порядок по сравнению с верхней частью. Концентрация серы, кремния, кислорода практически не меняется по длине конденсатора. В верхней части конденсатора при ректификации осаждался селен с минимальным количеством теллура. С учетом этого в дальнейшем отбирали наиболее чистую верхнюю часть ректификата, которую затем использовали как исходное сырье для повторной ректификации. Таким способом удалось понизить содержание теллура в селене на порядок.

Был также проведен элементный анализ ректификата по фракциям для выявления наиболее чистых фракций селена. Анализ показал, что в первой фракции ректификата наблюдается повышенное содержание кадмия, олова, углерода, меди, цинка по сравнению с остальными фракциями. Содержание теллура в различных фракциях полученного селена заметно не отличается.

Таким образом, мы выяснили, что методом вакуумной дистилляции в сочетании с ректификацией возможна очистка вторичного селенового сырья от большинства примесей, кроме теллура. Известно, что до температуры  $550^{\circ}\text{C}$  селен существует в виде селеновых полимеров  $\text{Se}_8$ . Выше этой температуры начинаются диссоциативные процессы с образованием преимущественно  $\text{Se}_6$ , затем  $\text{Se}_2$  (выше  $900^{\circ}\text{C}$ ) и, наконец, атомарного селена. Теллур образует с селеном прочные связи. В работе [3] показано, что в масс-спектре селена, содержащего теллур, присутствуют ионы  $\text{SeTe}^+$ ,  $\text{Se}_3\text{Te}^+$ ,  $\text{Se}_4\text{Te}^+$ ,  $\text{Se}_5\text{Te}^+$  и  $\text{Se}_6\text{Te}^+$ . Поэтому избавиться от теллура методом дистилляции и ректификации при относительно невысоких температурах ( $T_{\text{дист.}} \sim 550^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{рект.}} \sim 450^{\circ}\text{C}$ ), когда в расплаве присутствуют смешанные молекулы селена и теллура, а диссоциативные процессы еще замедлены, является достаточно сложной задачей. Одним из путей ее решения, по-видимому, является существенное повышение температуры проведения ректификации, однако при этом селен будет достаточно интенсивно загрязняться примесями материала конструкции ректификационной колонны (сталь X18H10T). Еще одна возможность очистки состоит в связывании теллура специальными добавками в легкоотделимые соединения.

Ранее показано, что при использовании селена в качестве электрофотографического материала содержание отдельных примесей, в том числе теллура, может составлять до 1% [4]. Поэтому последовательное рафинирование селена методами вакуумной дистилляции и ректификации позволяет получить

селен достаточной чистоты для повторного его использования в электрофотографии.

## ВЫВОДЫ

1. Разработано и использовано вакуумное дистилляционное оборудование из нержавеющей стали для переработки вторичного селена.
2. Определены оптимальные параметры проведения вакуумной дистилляции и ректификации с целью получения электрофотографического селена.
3. Показано, что эффективность очистки вторичного селенового сырья методом вакуумной ректификации выше, чем методом дистилляции.
4. Применение описанной схемы очистки вторичного селена позволило получить селен с содержанием примесей на уровне  $10^{-4} \dots 10^{-5}$  мас.% (за исключением теллура).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л.А.Нисельсон, Г.П.Устюгов, В.В.Тараскин. Очистка селена и теллура методами, основанными на их летучести // *Цветные металлы*, 1971, №2, 1971, с.40-44.
2. А.Г. Лавренович, В.А. Шкуропатенко, А.П.Петриченко, А.П.Новицкий, С.Г.Руденький. Металлическая вакуумная ректификационная колонна для получения селена высокой чистоты // *Высококачественные металлические и полупроводниковые материалы: Харьковская научная ассамблея, ISPM-8*. Харьков, 2002, с.197.
3. М.Ф. Чурбанов, И.В. Скрипачев. Получение высокочистого селена // *Высококачественные вещества*, 1988, № 5, 1988, с.20-31.
4. Р.Шафферт. *Электрофотография*. М.: «Мир», 1968, с. 224.

## РАФІНУВАННЯ ВТОРИННОГО СЕЛЕНУ ДИСТИЛЯЦІЙНИМИ МЕТОДАМИ

*В.М. Ажжжа, І.І. Папіров, В.А. Шкуропатенко, А.Г. Лавренович\*, В.Д. Вірич*

Розглянуті фізико-хімічні особливості очищення вторинного селену дистилляційними методами. Проведена подальша оптимізація параметрів очищення за багатостадійним процесом рафінування селену вакуумним переплавом, дистилляцією та ректифікацією. Отриманий селен успішно використано при нанесенні електрофотографічних шарів на циліндри копіювальних апаратів.

## REFINING OF WASTE SELENIUM BY DISTILLATION METHODS

*V.M.Azhazha, I.I.Papirov, V.A.Shkuropatenko, A.G.Lavrenovich\*, V.D.Virich*

In operation physic-chemical particularities of clearing waste selenium by distillation methods. The most further optimization parameter of clearing is organized at multistage process refining the selenium by vacuum melt down, distillation and rectification. Received selenium is successfully used for fixing electrophotographic layers on cylinders copying devices.