

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ СЕЛЕНОВЫХ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В.А.Шкурпатенко, А.Г.Лавренович, Ю.С.Лавренович*, В.Д.Вирич, С.Г.Руденький,
А.П.Петриченко***

*ИФТТМТ ННЦ ХФТИ г. Харьков, * ХНУ им. В.Н.Каразина, г. Харьков;
** ООО «Технокор», г. Харьков*

Рассмотрены вакуумные методы переработки вторичного селенового сырья, включающие переплав, дистилляцию и ректификацию; рассмотрены технологическая схема и экспериментальные установки рафинирования селена; приведенные данные поэтапного элементного анализа показали высокую эффективность очистки утильного селена вакуумными методами.

ВВЕДЕНИЕ

Электрофотография основана на открытом в 1872 г. В. Смитом необычном свойстве селена – уменьшении электрического сопротивления при освещении. Селен на долгие годы стал одним из основных материалов электрофотографии [1]. В нашей стране продолжают работать широкоформатные электрофотографические аппараты ЭР-300К2, ЭР-420Р, ЭР-420К, ЭР-620К3, ЭР-620Р и др. с фоторецепторами в виде селенированных металлических цилиндров и пластин. Высокая производительность этих аппаратов позволяет выполнять большие объемы работ по копированию чертежей, технической и деловой документации. Несмотря на высокую износостойкость селеновых покрытий, фоточувствительные слои постепенно срабатываются и их приходится восстанавливать. В результате износа слоя выходит из строя менее 20% селенированных цилиндров. В большинстве случаев происходит разрушение электрографического слоя в результате механических и электрических повреждений: от воздействия щеток, уплотняющих прокладок, механических ударов, низких температур, от кристаллизации слоя при неправильной его промывке или повышенной температуры и электрического пробоя. Экономические соображения требуют проведения очистки и повторного использования утильного селена в качестве фотопроводящего материала. На сегодняшний день это самый большой ресурс селенового сырья на Украине. Это сырье содержит примеси, не характерные для традиционного селенового сырья, поступающего с металлургических и целлюлозно-бумажных комбинатов. В связи с этим были созданы экспериментальные установки и проведены исследования поэтапного удаления примесей из селена.

Производство селена марки ОСЧ, которое существовало на предприятии «Красный химик» (г. Санкт-Петербург, Россия), осуществляли в ректификационных кварцевых колоннах при атмосферном давлении в среде чистого инертного газа. По нашему мнению, высокая стоимость такой колонны, низкий ресурс ее работы делают сложным и дорогим использование этой конструкции для процесса полу-

чения высокочистого селена. Нами предложено и использовано производство электрофотографического селена на оборудовании из нержавеющей стали при пониженном давлении без применения инертного газа.

В настоящей работе показана возможность переработки на созданном оборудовании вторичного селенового сырья вакуумными методами (переплав, дистилляция, ректификация) с целью получения электрофотографического селена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Утильный селен в нашем случае содержит значительное количество кадмия, теллура, олова, титана, углерода, мышьяка, меди, серы и других примесных элементов. Как известно, в качестве фоточувствительных материалов в электрофотографии применяют кроме чистого селена, селенид кадмия, триселенид мышьяка, сульфид кадмия и др. Этим объясняется достаточно высокие значения концентрации во вторичном сырье кадмия, мышьяка, серы. Кроме этого, существует целый ряд примесей, наличие которых обусловлено материалами, контактирующими с селеновыми слоями во время их нанесения и в процессе эксплуатации. Так, повышенное содержание алюминия в селене вызвано алюминийсодержащим составом цилиндров и пластин. Углерод в селен приносит тонер, в котором в качестве красителя используется сажа. Загрязняется селеновый слой при его стирании в процессе очистки от проявляющего порошка меховыми и синтетическими щетками, волокнистыми материалами или пластиковыми ракульными скребками. В качестве носителей применяют стеклянные шарики или полимерный бисер, которые изготавливают из отходов стекловолокна и минеральной ваты. Материалы носителей также добавляют примеси в состав вторичного селенового сырья. Таким образом, утильный селен представляет собой весьма сложную, многокомпонентную систему, в которой примеси присутствуют как в элементарном виде, так и в виде селенидов, учитывая значительную активность селена почти ко всем элементам периодической системы. Некоторые примеси,

по-видимому, присутствуют в форме сульфидов, сульфитов и окислов.

Переработку утильного селена проводили в два этапа: вначале осуществляли переплав и дистилляцию, а затем ректификацию. Для этого были сконструированы и изготовлены установка по вакуумному переплаву и дистилляции и установка для проведения ректификации. Для обеспечения безмасляного вакуума установки снабдили сорбционными и специально изготовленными азотными ловушками, благодаря которым происходит охлаждение всех стенок вакуумпровода. Жидкий селен отличается повышенной реакционной способностью. Поэтому необходимо в качестве конструкционного материала выбрать такой материал, который не будет загрязнять селен в процессе его очистки в рабочем диапазоне температур. Учитывая это, а также стоимость и удобство работы с материалом, все детали конструкции дистилляционного устройства и ректификационной колонны были изготовлены из нержавеющей стали марки Х18Н10Т. Дистилляционная установка представляет собой вакуумную емкость с водоохлаждаемым конденсатором, снабженную системой вакуумной откачки. Для предотвращения возможности попадания веществ нагревателей в конденсат нагревательные элементы помещены вне дистилляционного устройства. Установка по ректификации селена состоит из ректификационной колонны, испарителя, водоохлаждаемого конденсатора и системы откачки на вакуум [2]. Управление технологическим режимом работы ректификационной колонны осуществляется изменением питающего напряжения нагревателей колонны и испарителя.

После каждой стадии очистки селена проводили анализ на содержание примесей. Этот анализ по большому набору примесей выполняли на лазерном масс-спектрометре высокого разрешения ЭМАЛ-2 с двойной фокусировкой. Погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения - 0,15...0,30.

В качестве исходного материала использовали утильный селен, полученный после механической обдирки цилиндров и пластин электрокопировальных машин. Химический состав такого сырья приведен в табл. 1. Видно, что концентрация определенных примесей достаточно высокая. Поэтому первоначальная задача состояла в снижении содержания таких примесей, как кадмий, теллур, олово, углерод, мышьяк и т.д.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Переплав в вакууме и первая дистилляция селена при низком вакууме ($\sim 6 \cdot 10^{-1}$ мм. рт. ст.) уменьшили почти на порядок содержание хлора, брома, титана и в 3...5 раз содержание углерода, натрия, серы, мышьяка. При этом увеличилась концентрация железа, хрома, никеля, фосфора, что вызвано взаимодействием рафинируемого селена со сталью, из которой изготовлен испаритель. Анализ конденсата (табл. 2) и остатка в тигле (табл. 3) после первой дистилляции указывает на наличие значительного количества таких примесей (Cu, Al, Mg, Co, N), которые имели в исходном сырье низкие концентрации, и их увеличение не может быть объяснено взаимодействием с материалом аппаратуры для дистилляции. По-видимому, эти примеси находились в селене в виде микровключений. При нагреве металла и последующей перегонке эти микровключения растворяются в селене, частично испаряются, что и приводит к повышению их концентрации как в дистилляте, так и в остатке в тигле.

В табл. 2 приведены результаты анализа конденсатов после однократной и двукратной дистилляции селена. Заметно различное поведение при очистке примесей (сера, теллур, мышьяк), наиболее близких по своей природе к селену. Коэффициенты разделения этих примесей ($K_S = 2,12$; $K_{Te} = 0,43...0,28$; $K_{As} = 0,015$) отличаются от единицы как в большую, так и в меньшую сторону [3]. Видно (рис. 1), что происходит очень незначительное удаление примеси теллура, так как его коэффициент разделения сравнительно

Таблица

1

Содержание примесей в исходном селене. Концентрация $\times 10^{-4}$ мас. %

Элемент	Cd	Te	Sn	C	Ti	As	Cu	O	Al	Fe	Cl	Br	Si
Концентрация	3700	1200	630	90	80	50	20	15	7	6	4	4	3,6
Элемент	Cr	S	Na	Hg	Gd	W	Ni	Pb	P	Tl	Mn	Bi	Mo
Концентрация	2,7	2,5	1,4	<0,9	<0,9	<0,8	0,7	<0,6	0,5	<0,5	0,4	<0,4	<0,4
Элемент	Ag	Sb	Ba	Ca	Zr	Mg	K	N	V	Y	Zn	Ga	Co
Концентрация	<0,3	<0,3	<0,3	0,2	<0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,04

Таблица

2.

Результаты однократной и двукратной вакуумной дистилляции селена. Концентрация $\times 10^{-4}$ мас. %

Элемент	Cd	Te	Sn	C	Ti	As	Cu	O	Al	Fe	Cl	Br	Si
Концентр. 1 дист.	2600	1000	210	30	10	14	36	8	11	10	0,7	0,7	2,3
Концентр. 2 дист.	800	950	26	40	0,9	6	6,3	8	0,8	2	0,1	0,1	0,2
Элемент	Cr	S	Na	Hg	Gd	W	Ni	Pb	P	Tl	Mn	Bi	Mo
Концентр. 1 дист.	7	0,7	0,5	<0,9	<0,9	<0,8	2	<0,6	1,2	<0,5	0,5	<0,4	<0,4

Концентр. 2 дист.	4,5	0,7	0,15	<0,9	<0,9	<0,8	0,7	<0,6	<0,02	<0,5	0,1	<0,4	<0,4
Элемент	Ag	Sb	Ba	Ca	Zr	Mg	K	N	V	Y	Zn	Ga	Co
Концентр. 1 дист.	<0,3	<0,3	<0,3	0,8	<0,2	0,7	0,15	0,8	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Концентр. 2 дист.	<0,3	<0,3	<0,3	0,7	<0,2	0,5	0,3	0,8	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,05

Таблица 3.

Содержание примесей в остатке в тигле после двукратной дистилляции. Концентрация $\times 10^{-4}$ мас. %

Элемент	Cd	Te	Sn	C	Ti	As	Cu	O	Al	Fe	Cl	Br	Si
Концентрация	515700	50	4500	1800	200	70	32600	1300	840	1500	10,2	10,2	70
Элемент	Cr	S	Na	Hg	Gd	W	Ni	Pb	P	Tl	Mn	Bi	Mo
Концентрация	2000	6	20	<0,9	30	40	1500	60	20	<0,5	15	3	110
Элемент	Ag	Sb	Ba	Ca	Zr	Mg	K	N	V	Y	Zn	Ga	Co
Концентрация	14	7	70	380	3	70	16	20	6	<0,1	250	4	30

близок к единице. Теллур образует прочные связи с селеном как в жидкой, так и, возможно, в паровой фазе. Поэтому он попадает вместе с селеном в конденсат и практически не остается в тигле. Напротив, очистка селена переплавом и дистилляцией в вакууме от примесей мышьяка и серы осуществляется достаточно успешно. Содержание мышьяка после первой дистилляции снижается более чем в 3,5 раза, а после второй – более чем в 2 раза. Содержание серы после первой дистилляции также снижается более чем в 3,5 раза, но после второй остается на прежнем уровне. Проведение процессов дистилляции при низком вакууме позволяет «подкислять» сырье. В результате происходит более интенсивное образование окислов примесей с последующим их удалением.

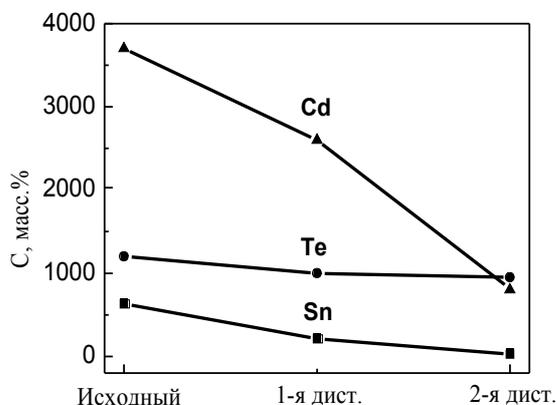


Рис. 1. Содержание Cd, Te, Sn в исходном селене и после одно- и двукратной дистилляции

Уменьшение содержания кислорода в селене происходит благодаря удалению его при вакуумном переплаве и дистилляции как в чистом виде, так и в виде окислов металлов. При этом кислород расходуется на образование легколетучих соединений (H_2O , SO_2 , SO_3 , CO , CO_2), удаляемых средствами откачки, и на образование труднолетучих окислов металлов, большей частью которых остаются на дне тигля, на что указывает повышенное содержание кислорода в остатке (см. табл.3). Видно, что после двукратной дистилляции в остатке в значительной степени концентрируются такие примеси, как Cd, Cu, Sn, Cr, C,

Ni, Fe, Al, Ti, W. Заметно уменьшилось в результате двух дистилляций содержание таких примесей, которые имели в исходном сырье максимальные значения: кадмий, олово, титан, медь, мышьяк (см. рис1, 2). Содержание теллура после двух дистилляций уменьшилось на небольшую величину.

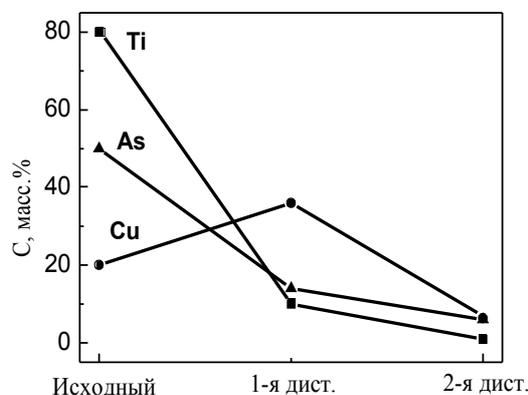


Рис. 2. Содержание Ti, As, Cu в исходном селене и после одно- и двукратной дистилляции

Содержание углерода при дистилляции меняется незначительно: с 0,009 мас.% в исходном селене снижается до 0,003 мас.% после первой дистилляции и повышается до 0,004 мас.% после второй дистилляции. Очистке селена и его соединений от углерода посвящен ряд работ [4,5]. Установлено, что эффективность очистки селена от субмикронных углеродных частиц путем вакуумной дистилляции зависит от скорости испарения селена. При переработке значительных количеств вторичного селенового сырья мы использовали большие скорости испарения. Проведение дистилляции при высоких скоростях сопровождается брызгоуносом, что понижает эффективность очистки этим методом. Источником углеродсодержащих частиц во вторичном селене могут быть также углеводороды. Часть углерода, образуя оксиды и диоксиды углерода, удаляется откачкой, часть остается в тигле (см. табл.3) и некоторая часть попадает в конденсат.

Вакуумный переплав и двукратная дистилляция снизила содержание большинства примесей до уровня $10^{-4} \dots 10^{-5}$ мас.%, кроме теллура, кадмия, олова и

углерода. Динамика снижения содержания кадмия, олова, мышьяка и других примесей в селене указывает на возможность очистки от данных примесей увеличением числа дистилляций. Одним из путей увеличения эффективности очистки путем дистилляции может быть применение различного вида фильтров. Так, ранее было установлено, что фильтрацией расплава селена можно снизить содержание примесей алюминия, железа, никеля и магния в 10...40 раз, а кремния и олова – в 2...5 раз [6]. Однако, чтобы удалить такие примеси селена, как теллур, мышьяк, сера, углерод, необходимо перейти к другому методу рафинирования – ректификации.

В литературе [6,7] ректификация рассматривается как наиболее целесообразный метод глубокой очистки селена. Ректификация представляет собой процесс многократного испарения и конденсации смесей, причем в ректификационных колоннах осуществляется противоток контактирующих жидкой и паровой фаз, в результате чего происходит более полное разделение примесей по сравнению с обычной дистилляцией. Показатели процесса ректификации зависят от таких физико-технических свойств металла, как плотность, вязкость, поверхностное натяжение и коэффициент диффузии примеси в жидкости и паре. Ректификацию селена проводили при температуре 650°C и давлении $\sim 8 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст. Исходным сырьем для ректификации служил селен после двукратной дистилляции (см. табл.2). Элементный анализ показал, что после первой ректификации содержание кадмия уменьшилось в 800 раз, хрома – в 90 раз, меди – более чем в 78 раз, железа – более чем в 40 раз, титана – более чем в 18 раз (табл. 4).

Обращает внимание различие в очистке селена от таких близких примесей, как сера и мышьяк. При повторной дистилляции содержание серы снизилось незначительно в 3,5 раза, тогда как при ректификации оно упало более чем в 35 раз. Напротив, двукратная дистилляция селена позволила снизить содержание мышьяка в 8 раз, а ректификация практически не изменила его содержание. Не уменьшила ректификация и содержание теллура. В работе [7] приведены данные об очистке селена и теллура в колонне периодического действия с 10 тарелками при ректификации искусственно приготовленной смеси селена с 1,75 мас.% теллура. В результате ректификации была получена фракция селена с содержанием примесного компонента 0,04 мас.%. Ректификацию проводили при атмосферном давлении, приготовленную смесь селена с теллуром расплавляли и доводили до кипения. Анализ продуктов ректификации установил, что первые и последние фракции ректификата содержали повышенное количество теллура. Наиболее чистый селен конденсировался в

средних фракциях. Анализ различных фракций после проведения ректификации в нашем случае не выявил заметного различия по содержанию теллура. Возможно, это связано с несовершенством конструкции конденсатора, когда селен с повышенным содержанием теллура смешивается с более чистым селеном. Второй причиной может быть отсутствие оптимальных режимов ректификационной отгонки.

Неметаллические примеси углерод, кислород и азот достаточно хорошо удаляются при ректификации селена. Содержание азота, которое несколько повысилось после дистилляции, снизилось после ректификации более чем в 6 раз. Динамика уменьшения концентрации углерода и кислорода при проведении двукратной дистилляции и двукратной ректификации показана на рис.3, 4. Достаточно хорошо видно преимущество рафинирования селена методом ректификации по сравнению с дистилляцией для удаления этих примесей.

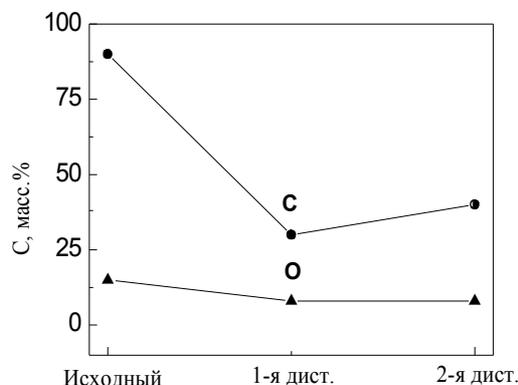


Рис. 3. Содержание C, O в исходном селене после одно- и двукратной ректификации

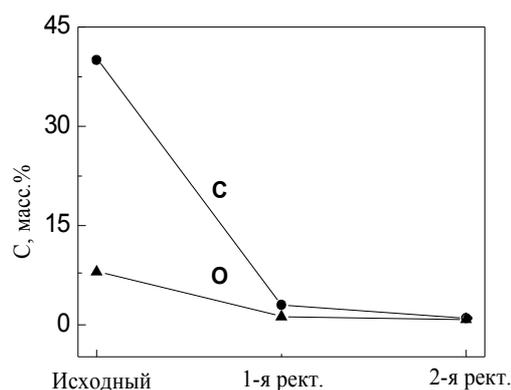


Рис. 4. Содержание C, O в исходном селене и после одно- и двукратной дистилляции

Таблица

4.

Результаты однократной и двукратной вакуумной ректификации селена. Концентрация $\times 10^{-4}$ мас.%

Элемент	Cd	Te	Sn	C	Ti	As	Cu	O	Al	Fe	Cl	Br	Si
Концентр. 1 рект.	1	930	2,8	3	<0,05	8	<0,08	1,2	0,4	<0,05	<0,03	<0,03	0,17
Концентр. 2 рект.	0,4	920	0,8	1	<0,05	4	<0,08	0,8	0,4	<0,05	<0,03	<0,03	0,1

Элемент	Cr	S	Na	Hg	Gd	W	Ni	Pb	P	Tl	Mn	Bi	Mo
Концентр. 1 рект.	<0,05	<0,02	0,08	<0,9	<0,9	<0,8	<0,07	<0,6	0,26	<0,5	<0,05	<0,4	<0,4
Концентр. 2 рект.	<0,05	<0,02	0,05	<0,9	<0,9	<0,8	<0,07	<0,6	0,1	<0,5	<0,05	<0,4	<0,4
Элемент	Ag	Sb	Ba	Ca	Zr	Mg	K	N	V	Y	Zn	Ga	Co
Концентр. 1 рект.	<0,3	<0,3	<0,3	0,3	<0,2	<0,02	0,06	0,28	<0,04	<0,1	<0,1	<0,1	<0,05
Концентр. 2 рект.	<0,3	<0,3	<0,3	0,1	<0,2	<0,02	0,08	0,12	<0,04	<0,1	<0,1	<0,1	<0,05

ВЫВОДЫ

При использовании описанной схемы очистки вторичного селена был получен селен с содержанием примесей на уровне $10^{-4} \dots 10^{-5}$ мас.%, кроме теллура. Как показано, необходимо применение нескольких физических методов очистки вторичного селенового сырья с целью получения селена, который может быть использован для создания электрофотографических слоев на цилиндрах и пластинах аппаратов копировальной техники. Известно, что добавки теллура расширяют спектральные характеристики пленок аморфного селена в длинноволновую сторону и увеличивают чувствительность в видимой области спектра. С другой стороны, темновая проводимость возрастает с увеличением количества теллура, присутствующего в пленках аморфного селена, и эффекты «усталости» проявляются сильнее. Поэтому необходимо усовершенствование конструкции конденсатора ректификационной колонны и проведение оптимизации режимов ее работы, чтобы получить селен с содержанием примесей на уровне $10^{-5} \dots 10^{-6}$ мас.%, включая теллур.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.Б. Шнейдман. *Электрофотография на селеновых слоях*. М. «Машиностроение», 1982, с.256.
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 // *Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы, Харьковская научная ассамблея, ISPM-8*. Харьков, 2002, с.197.
3. М.Ф. Чурбанов, И.В. Скрипачев. Получение высокочистого селена // *Высокочистые вещества*. 1988, № 5, с.20-31.
4. М.Ф. Чурбанов, В.С. Ширяев. Поведение субмикронных примесных частиц углерода при вакуумной дистилляции селена // *Высокочистые вещества*. 1996, № 2, с.5-13.
5. В.С. Ширяев, С.В. Сметанин, Л.С. Малыгина, В.В. Герасименко, А.И. Сучков, Д.О. Филатов, А.В. Круглов. Гетерофазные включения субмикронных размеров из углерода в высокочистом селениде мышьяка // *XI конференция по химии высокочистых веществ*, 2000.
6. Р.А. Исакова, А.А. Резняков, М.М. Спивак. *Рафинирование селена*. Алма-Ата: «Наука», 1975.
7. Л.А. Нисельсон, А.И. Пустильник, Л.А. Сошникова. Очистка селена от теллура ректификацией // *Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, металлургия и горное дело*. 1963, № 1, с.79-84.

ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ СЕЛЕНОВИХ ЕЛЕКТРОФОТОГРАФІЧЕСКИХ НОСІВ ФІЗИЧНИМИ МЕТОДАМИ

В.А.Шкуропатенко, А.Г.Лавренович, Ю.С.Лавренович*, В.Д.Вірич, С.Г.Руденький, А.П.Петриченко***

*ІФТТМТ ННЦ ХФТІ м. Харків, * ХНУ ім. В.Н.Каразина, м. Харків,
** ТОВ «Технокор», м. Харків*

Розглянуті вакуумні методи переробки вторинної селенової сировини, що включають перепплав, дистилляцію і ректифікацію; розглянуті технологічна схема та експериментальні установки рафінування селену; приведені дані поетапного елементного аналізу показали високу ефективність очищення утильного селену вакуумними методами.

PROCESSING OF WASTE PRODUCTS SELENIUM ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIERS BY PHYSICAL METHODS

V.A.Shkuropatenko, A.G.Lavrenovich, YU.S.Lavrenovich*, V.D.Virich, S.G.Rudenkiy, A.P.Petrichenko***

*ISSPMST NSC KIPT, Kharkov, * Kharkov State University, Kharkov,
** "Technokor" LTD, Kharkov*

In operation the vacuum methods of processing of secondary selenium raw material which is powering up refining, distillation and rectification surveyed; the technological scheme and experimental installations of refinement of selenium surveyed; the reduced data step-by-step of the element analysis have shown a high performance of clearing utility refuse of selenium by vacuum methods.