

高纯碲的制备方法

王英, 陈少纯, 顾珩

(广州有色金属研究院化工冶金研究室, 广东 广州 510651)

摘要: 对制备高纯碲的两种方法——电解精炼法和真空蒸馏法, 从理论依据到工艺参数的控制以及生产实践中存在的问题分别进行了阐述. 以二氧化碲为原料采用电解精炼法制备碲, 其纯度为 99.99%; 粗碲真空蒸馏制备高纯碲的方法具有流程短、碲回收率高、生产成本低以及劳动环境好等优点, 此法制备的碲的纯度达 99.999% 以上. 根据原料的不同及对产品碲的纯度的要求选择不同的生产方法.

关键词: 高纯碲; 电解精炼; 真空蒸馏

高纯碲是制备化合物半导体材料的基础材料. 例如碲化镉可以用来制造发光二极管、辐射探测器和太阳能电池; 碲汞镉合金是红外发射体和探测器的最佳材料; 碲铋硒锑合金是一种重要的温差热电材料, 可以用来发电和致冷. 致冷的原理是通过半导体在一个结上吸热, 而在另一个结上释放热. 利用这种原理制成的半导体致冷器件具有质量轻、无声音震动的特点. 可以用于饮水机、冰箱、空调等民用产品的致冷, 也可以使用在宇宙动力系统、航标、高空天气记录仪表、军用雷达冷却器及潜艇空调装置中. 用于制备碲铋硒锑合金材料的金属碲的纯度必须达到 4N 以上才能满足原料要求, 否则直接影响到半导体器件的致冷效果. 制备高纯碲的方法很多, 主要有化学法^[1]、电解法和真空蒸馏法. 根据我们已有的生产经验在这里主要介绍后两种方法.

1 电解精炼

电解精炼法是将经过提纯的二氧化碲溶于氢氧化钠溶液配制成电解液, 游离碱度控制在 100g/L, 以不锈钢板作阴极, 普通铁板为阳极, 在一定的电流、温度和时间下, 在阴极板上得到产品碲.

1.1 电解精炼的理论依据

电解液中的主要离子是 Na^+ , TeO_3^{2-} , PbO_2^- , SeO_3^{2-} , AsO_2^- , 其中 TeO_3^{2-} , PbO_2^- , SeO_3^{2-} , AsO_2^- 均可在阴极上沉积, 阳极上发生的是简单的吸氧反应. 在实际的电解过程中, 重点是控制电解液中铅和硒的浓度, 否则它们将在阴极上大量沉积, 直接影响产品碲的质量. 对于碲的电解工艺条件, 笔者曾进行过研究.

1.1.1 铅与碲的共沉积^[3]及铅的控制

在实际电解过程中, 铅硒与碲的共沉积除了与自身的浓度有关外, 还受电流密度、电解液的流速、电解温度、游离碱的浓度以及碲的浓度的影响. Bernhard Handle 运用统计法设计了一套试

作者简介: 王英, 女, 山西太原人, 工程师, 硕士.

验研究方法,提出了碲电解精炼的各工艺参数之间的相互作用直接影响到铅碲与碲的共沉积.



在电流密度、碲的浓度都比较低的情况下,铅按照反应式(1)沉积在阴极.这是因为此时铅的电极电位比碲和硒都更正一些;在低的电流密度下,随着碲浓度的增加,即 TeO_3^{2-} 浓度的增加,使其过电位降低,促进了 Te 的沉积;在低电流密度下,提高电解液的流速将加速铅的共沉积.但是在高的电流密度下,由于 Te 按照反应式(2)形成 Te^{2-} 离子,进一步与电解液中的 HPbO_2^- 反应生成 PbTe,反应式如(3).随着电解液流速的增加,加快了反应(3)的进行,使铅在阴极上沉积的可能性减小.因此采用低的电流密度、高的 TeO_3^{2-} 浓度、大的电解液流速将有利于减少铅的析出.

除了合理地选择电流密度、电解温度等参数以外,还需要对电解液中铅的浓度进行控制.采取的方法是在二氧化碲配成电解液时加入 Na_2S 稀溶液以生成 PbS 沉淀来去除大部分杂质铅,但是这样做仅能使铅的浓度降为 0.02 g/L 左右,远不能达到电解液的要求,我们通过研究选择了一种还原剂使得电解液中的铅大幅度地降至 0.003 g/L 以下^[3].

1.1.2 碲与硒的共沉积^[3]及硒的控制

碲在电解液中的行为跟铅有所不同.单纯电流密度的变化对碲在阴极上沉积的影响不大,但是电解温度与电流密度之间的相互作用对碲的沉积有很大的影响.当电解温度控制在 20~40℃ 时,随着电流密度的增加,碲在阴极上的沉积量明显增加;当电解温度超过 50℃ 时,电流密度越大,碲的沉积量反而减少.可能是因为加快了反应(4)的缘故. Se^{2-} 与电解液中的 SeO_3^{2-} 发生反应,如反应式(5).在一定的流速下,反应生成的 Se 从电极表面被运送到溶液中.当电极表面附近的 SeO_3^{2-} 贫乏时, Se^{2-} 与沉积在阴极上的 Se 按照反应式(6)生成多硒盐.



由于碲电解的温度一般控制在 30℃ 左右,因此电解时电流密度不宜过大.另外,当电解液中铅浓度比较低而硒浓度较高并成为影响碲纯度的主要杂质时,可适当地提高电解温度来减少碲在阴极上的沉积.

与铅的情况相同,生产中也需要对电解液中硒浓度进行一定的控制.通常使用的方法有中和法、还原法和煅烧法.中和法是将二氧化碲溶于氢氧化钠溶液中,用 10% 硫酸中和至 pH 为 5~6.这时碲酸钠发生水解生成二氧化碲沉淀下来,而硒酸钠不发生水解留在溶液里,处理后的二氧化碲中含硒约 0.3%.还原法是在粗二氧化碲中加入 1 mol/L 硫酸和亚硫酸钠,搅拌,过滤,洗涤,静置 24~48 h,然后加氢氧化钠溶解,再用硫酸调整 pH 为 5~6,处理后的二氧化碲中含硒约 0.1%.经过这两种方法处理过的二氧化碲料需要进一步采用煅烧法除硒.煅烧时料层不能太厚,经常翻动,温度控制在 400~450℃,这样可以使二氧化碲料中的硒质量分数在 0.1% 以下,一般控制电解液中的碲为 0.3 g/L 以下.

1.2 电解精炼的工艺条件

电解液的成分(g/L): Te 200~230, NaOH 100, Se < 0.3, Pb < 0.003; 电解液温度为 20~30℃; 电流密度为 50 A/m².

1.3 电解精炼碲的成分

在 1.2 的工艺条件下,电解碲经熔铸后,品级可达 99.99% 以上,见表 1.

表 1 产品碲的分析结果
Table 1 Analytical results of Te product $w/\%$

碲含量	杂质总量	杂质含量				
		Cu	Pb	Al	Bi	Fe
99.998	<0.002	0.00000408	0.00006093	0.00009132	0.00001241	0.00008343
		杂质含量				
	Na	Si	S	Se	As	Mg
	0.00018580	0.00082100	<0.00100000	0.00001382	0.00000380	0.00007352

2 真空蒸馏

2.1 粗碲真空蒸馏的理论依据

粗碲的真空蒸馏法是依据碲具有高的蒸气压,并且与其他杂质金属的蒸气压有较大差别的原理,在高于碲熔点的温度下进行蒸馏,严格控制冷凝温度实现分段冷凝,获得高纯碲.

粗碲各组分纯态时的蒸气压的差异性,是粗碲进行真空蒸馏提纯的基本条件.碲的蒸气压 $P(\text{kPa})$ 与温度 T 的关系式^[4]为:

$$\lg P = -7.83 \times 10^3 T^{-1} - 4.27 \lg T + 21.42 \quad (7)$$

碲在 400℃ 就开始挥发,工业上一般控制在 600℃.表 2 为在 600℃、纯态时碲与砷、铋、钠、铅、硫、硒等元素的蒸气压的比值.从表 2 可以看出,在真空蒸馏温度下碲先于砷、铋、钠、铅从粗碲中挥发进入气相,而这些杂质大部分以液体形式留在熔体中,达到碲与这些杂质元素分离的目的.但是粗碲中的硫和硒比碲较容易挥发,大部分进入气相中,严重影响碲的纯度.因此必须采取一定的措施来避免硫硒对碲产品的污染.一般实行分段冷凝,让碲与硫硒分别在不同的温度区域中冷凝下来,从而达到分离的目的.

表 2 Te_2 与杂质元素在纯态时的蒸气压的比值

Table 2 Vapor pressure ratio of Te_2 to elements of impurities at pure state

	杂质元素					
	As	Bi	Na	Pb	S ₂	Se
$P^\circ(\text{Te}_2)/P^\circ(m)$	68.39	10764.65	11428.78	13001.70	0.01	0.02

2.2 真空蒸馏的工艺条件与蒸馏的结果

真空蒸馏的工艺条件为:蒸馏温度 500~700℃,冷凝温度 300~400℃,真空度 4~100Pa,蒸馏时间随原料的量而定.一次蒸馏前后碲含杂质的变化见表 3.

表 3 一次蒸馏前后碲中的杂质

Table 3 Impurities from tellurium before and after one distillation

	杂质含量 $w/\%$					
	As	Bi	Na	Pb	S ₂	Se
原料碲	0.0001290	0.0020170	0.0128000	0.0007510	0.0020000	0.0068900
蒸馏碲	0.0000891	0.0001430	0.0002660	0.0000650	<0.0010000	0.0028130

2.3 冷凝温度对碲的形态的影响

冷凝温度直接影响到碲的形态.当冷凝温度比较低时,蒸馏碲靠近冷凝器壁一侧的表面发灰,没有金属光泽,而另一面晶粒粗大,整个碲块的硬度达不到要求,易碎,易氧化;当冷凝温度较高时,靠近冷凝器的一面易发生烧结,产品外观也不好.

3 结 语

(1)用二氧化碲制备高纯碲采用电解精炼法,在工艺参数确定的条件下,主要通过控制电解液中的杂质浓度来改变其电极电位,从而减少与碲的共沉积.碲的纯度一般为99.99%.

(2)原料是粗碲时,采用真空蒸馏法制备高纯碲,除硒与硫以外的杂质都可在蒸馏过程中与碲分离,而硒硫可通过分段冷凝的方法与碲分离.碲的纯度可以达到99.999%以上.与电解精炼法相比,该法具有流程短、碲回收率高、生产成本低以及劳动环境好等优点,但这种方法受原料的限制.

(3)在实际生产过程中,也有将粗碲先通过电解提纯,再经过真空蒸馏得到高纯碲.因此选择何种方法要依据不同的原料和对产品品质的要求来确定.

参考文献:

- [1] 韩汉民,李化龙.由工业碲制备高纯碲[J].应用化学,1998,(5):104.
- [2] Bernhard Handle, Gordon Broderick, Peter Paschen. A Statistical response surface study of the tellurium electrowinning process[J]. Hydrometallurgy, 1997, (46):105-120.
- [3] 王英,陈少纯,顾珩.影响电解碲产品因素的研究[J].辽宁大学学报,1999,(26):82.
- [4] 梁英教,车荫昌.无机热力学数据手册[M].沈阳:东北大学出版社,1993.

Preparation of high purity tellurium

WANG Ying, CHEN Shao-chun, GU Heng

(Research Department of Chemical Engineering & Non-ferrous Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Two methods, vacuum distillation and electrorefining, of preparing high purity tellurium have been elucidated from their theoretic basis to the controls of process parameters and the problems of productions, resp. When tellurium dioxide is used as raw material, tellurium product whose purity is 99.99% can be prepared by the method of electrorefining. Vacuum distillation of crude tellurium has the advantages of shorter technological process, higher recovery, lower production cost, better working conditions, and so on. The purity of tellurium product prepared by this method is over 99.999%. The different method is selected according to the different raw material and the purity of tellurium product.

Key words: high purity tellurium; electrorefining; vacuum distillation