

文章编号:1673-9981(2010)04-0522-04

高纯硒的纯化和制备*

吴昊^{1,2}, 李志成¹, 顾珩², 高远², 王继民²

(1. 中南大学, 湖南长沙 410083; 2. 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东广州 510650)

摘要:以纯度99.9%的硒为原料,通过氧化燃烧的方法将原料氧化,利用不同氧化物在水中溶解度的差异对氧化硒进行分离提纯并还原;然后对硒进行深度氧化以除杂质碲,最后采用真空蒸馏提纯工艺制备出纯度达到或超过6N(99.9999%)的高纯硒材料.高纯硒中的杂质含量采用ICP-AES和GDMS进行分析检测.

关键词:高纯硒;提纯;真空蒸馏;制备

中图分类号:TF131.2 **文献标识码:**A

稀散金属硒^[1]广泛应用于电子、玻璃工、化工颜料、冶金、农业、生物、化妆品、医药保健食品工业等领域.特别是在高科技产业中,作为一种重要的半导体材料,高纯硒^[2]在半导体器材、光电和热电器材^[3-4]、硒太阳能电池^[5]、激光器件、激光和红外光导材料^[6]等的制造中发挥着重要作用.随着高科技的发展对高纯硒的需求与日俱增,研究高纯硒的纯化与制备方法受到越来越多科研工作者的关注.

硒的纯化方法包括蒸馏法^[7]、结晶法、化学法和联合法^[8].工业上,对于硒中金属杂质的初步纯化来说,单级蒸馏应用最广泛,而精馏是制备高纯硒^[9-10]应用最广的方法.对于高纯稀有金属的制取,需把元素化合物的分离提纯和金属的提纯紧密结合^[11].单纯采用化学法虽然能够对某些特定的杂质元素达到去除的目的,但也容易带入新的杂质;而只采用蒸馏或结晶法则无法达到深度纯化的要求.本文介绍一种采用化学法与蒸馏法相结合的提纯工艺,重点解决纯硒中杂质碲难以去除的问题,制备出纯度达到6N(99.9999%)的高纯硒.

1 实验部分

收稿日期:2010-10-15

* 基金项目:国家科技支撑计划(2006BAF07B02)

作者简介:吴昊(1970—),男,江西赣州人,高级工程师,学士.

1.1 化学除杂

硒的化学除杂过程主要分为硒的氧化、氧化硒的分离提纯、高纯硒的还原及深度氧化除杂三个阶段.

1.1.1 硒的氧化

采用氧化燃烧方法对硒进行氧化的装置如图1所示^[1].原料含硒量为 $w(\text{Se})=99.9\%$,杂质含量列于表1.

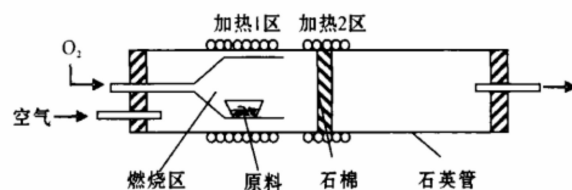


图1 氧化装置示意图

将装有150g原料的刚玉舟置于石英管内,缓慢通入O₂,同时在30min内加热2区至550℃,1区加热至500℃,硒在220℃时开始熔化,至500℃开始燃烧,在加大通氧量的同时,为防止产物倒流而送入少量空气,将燃烧生成的氧化物冷却在石英管后端.硒在约1h后燃烧完全,停止加热并继续通O₂,随后在空气中冷却至室温,得到氧化产物252g.

表1 原料中杂质的含量(ppm)

Cu	Cl	Mg	Sb	Ni	Bi	Hg	S	Fe	Si	Te	As	Al	Ag	Pb
10	7	5	10	20	5	3	200	200	6	70	30	5	100	300

1.1.2 氧化硒的分离提纯

将氧化燃烧法得到的氧化物用去离子水充分溶解后过滤,得到400 mL亚硒酸溶液,将溶液加热蒸发结晶后装入1.5 L带回流冷凝装置的圆底烧瓶中,加入200 mL去离子水和800 mL乙醇(分析纯)混合溶剂溶解,将溶液煮沸30 min冷却至室温,沉淀过滤,溶液挥发结晶后,得到白色晶体即氧化硒。

1.1.3 高纯硒制备及深度氧化除杂

将氧化硒晶体250 g溶于1000 mL去离子水和乙醇溶液(配比为1:3)并装入2 L三颈圆底烧瓶中,在剧烈搅拌下缓慢滴加浓度15%的水合肼溶液直至溶液不再产生絮状沉淀,在溶液冷却至室温后过滤,将暗红色沉淀物用1000 mL乙醇分四次洗

涤,干燥后称重获得123.2 g硒粉。

将上述硒粉按质量比1:1配入氧化剂A后放入烧瓶加热,温度至350 ℃时呈熔融状态,搅拌60 min后降温至150 ℃,在保护气氛下将硒和氧化剂分离并冷却至常温,得到纯化后的硒块。为达到纯化要求,该氧化过程可以重复多次。

1.2 真空蒸馏

采用如图2所示的自制蒸馏设备,控制真空度小于5 Pa,蒸馏温度为350 ℃,一次装硒料300 g,蒸馏时间90 min。采用ICP-AES^[12]和GDMS对试样中的杂质元素进行分析检测。

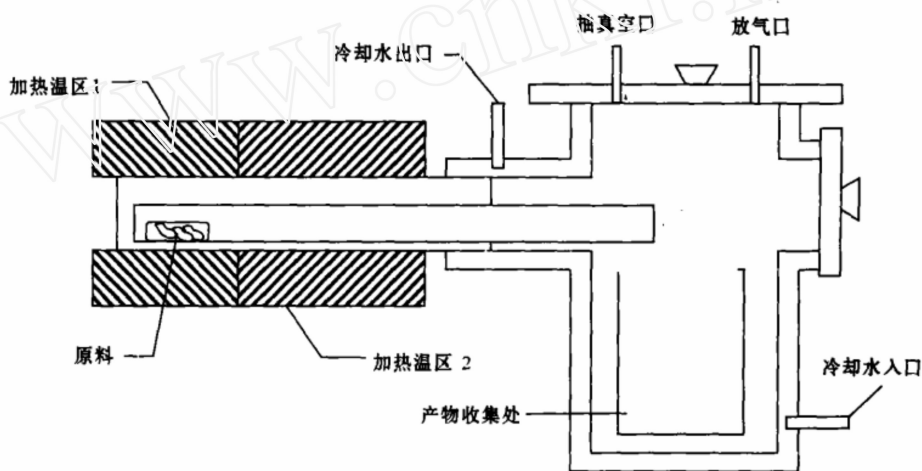


图2 硒真空蒸馏系统示意图

2 结果与讨论

2.1 化学除杂工艺

由于硒与碲的饱和蒸气压接近并且冷凝温度差别不大,同时它们的分凝系数接近1,因此直接采用真空蒸馏或区熔方法除去硒中微量的碲比较困难。而采用氧气燃烧法,即用氧气氧化(燃烧)熔融硒料,

硒和碲以二氧化物的形式挥发出来,高沸点杂质(如Pb, Sb, Bi等)则留在残渣中,硒和碲的氧化物蒸气进入冷凝接收段,控制接收段温度为220~240 ℃,此时硒和碲的氧化物被冷凝,低沸点杂质(如S, As, Cl及其一些化合物)随气流逸出,从而得到与主要杂质分离的含少量碲等杂质的二氧化硒。考虑到氧化硒、氧化碲在水-乙醇混合溶剂中溶解度的差异及下一步提纯的可操作性,采用水-乙醇混合溶剂溶解氧化硒,微量杂质碲的氧化物在该溶剂中几乎不溶

解,而氧化硒的溶解度随温度的升高而增加.经充分溶解后,氧化硒进入溶液,把碲的氧化物固体沉渣过滤后得到亚硒酸溶液.再经蒸发结晶,就可得到较纯

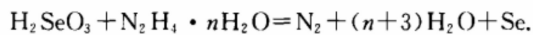
净的氧化硒.氧化硒中的杂质含量分析结果列于表2.

表2 ICP-AES测试氧化硒中的杂质含量(ppm)

Cu	Cl	Mg	Sb	Ni	Bi	Hg	S	Fe	Si	Te	As	Al	Ag	Pb
0.2	0.5	0.8	0.5	0.2	0.5	1	0.2	0.7	0.2	3	0.3	0.5	0.5	0.5

通过与原料的杂质含量对比可知,提纯后的氧化硒中的杂质含量大幅度降低,但碲含量虽有降低但仍偏高,需进一步提纯降低碲含量.

利用肼在酸性或碱性介质中都能将硒还原为元素状态,且过量肼在空气中可被氧化为氮的特点,采用水合肼作为还原剂还原硒,化学反应式为



一方面是由于水合肼只还原硒,而残存的微量氯、砷几乎不能被还原,另一方面是它的氧化产物可以脱离反应系统,不会给反应系统带来新的杂质.

为脱除碲,本文采用深度氧化的方法对硒进行处理.即通过选择氧化剂在熔融状态下只与碲发生反应生成氧化碲而与硒分离,从而使碲从硒中脱除达到硒纯化的目的.氧化次数与碲含量的关系如图3所示.

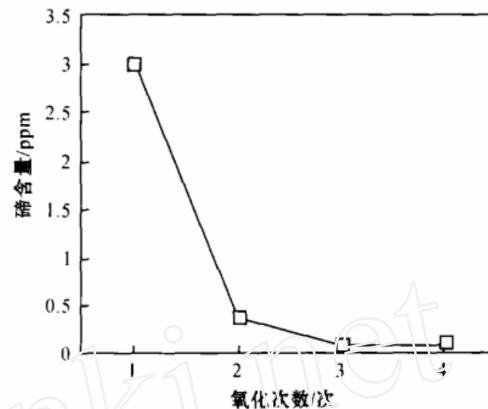


图3 氧化次数和碲含量的关系

由图3可见,对硒进行3次深度氧化除杂后即可使碲含量降至0.1 ppm以下,脱碲效果很好.经化学除杂工艺处理后的纯硒分析结果列于表3.

表3 ICP-AES测试化学提纯硒的杂质含量(ppm)

Cu	Ag	Mg	Sb	Ni	Bi	Hg	In	Fe	Cd	Te	Ga	Al	Ti	Pb
0.2	0.5	0.6	0.5	0.2	0.3	0.5	0.1	0.6	0.2	0.1	0.5	0.3	0.5	0.5

由表3可见,化学提纯后硒中的杂质铜、镁、铝、铅等的含量均大幅度降低,杂质碲的含量降至0.1 ppm以下,杂质氯、砷、硼等未检出.

2.2 真空蒸馏提纯

真空蒸馏就是在真空条件下,利用各物质在同一温度下的蒸汽压和蒸发速度不同,控制适当的温度,使某种物质选择性挥发或选择性冷凝,来获得纯物质的方法.

根据纯物质的饱和蒸汽压和温度的关系式

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

式(1)中, P 为蒸汽压, T 为温度, A, B, C, D 为常数^[13],由式(1)可计算出物质的蒸汽压与温度之间

的关系,原料中的杂质S和Hg的沸点较低,相同温度下,与硒的蒸汽压相差较大;而杂质Cu, Fe, Ni, Pb, Ag的沸点较高,饱和蒸汽压非常低,在较低的温度下不熔化,所以留在残渣中.利用各元素饱和蒸汽压的差异,可以实现硒与其它杂质的分离,达到提纯的目的.

纯态时硒与主要杂质元素Ni, Si, Cu, Fe在350℃下的蒸汽压相差十个数量级以上,与Bi, Na, Pb, Al, Sb的蒸汽压相差五个数量级,都远低于硒的蒸汽压,因此,在真空蒸馏温度下硒将先于这些杂质挥发进入气相,大部分杂质以液态留在熔体中,最终成为残渣留在坩埚内,达到硒与这些杂质元素分离的

目的,而与硒蒸汽压相差不大的砷、碲、硫和氯等杂质在化学法除杂时已先行除去,不会影响产物纯度。

将化学除杂后获得的纯硒通过自制的真空蒸馏

设备两次蒸馏后,杂质浓度可以从 8 ppm 降至 1 ppm 以下,结果列于表 4。由表 4 数据可见,真空蒸馏硒对多种杂质有明显的分离提纯效果。

表 4 GDMS 分析真空蒸馏硒的提纯结果

$w(\text{Se})/\%$	杂质含量(ppm)														
	Cu	Ag	Mg	Sb	Ni	Bi	Hg	In	Fe	Cd	Te	Ga	Al	Ti	Pb
≥ 99.9999	0.02	0.03	0.1	—	0.05	0.05	—	0.05	0.08	0.05	0.1	—	0.05	0.05	0.05

3 结 论

(1)采用化学法特别是深度氧化的方法提纯硒除碲效果良好,对大多数杂质有类似蒸馏提纯的效果,其中相对低沸点杂质(如 S, As, Cl 及其它一些化合物)氧化产物随气流逸出,高沸点杂质则留在残余物中,从而被去除。

(2)在 350 ℃及小于 5 Pa 的条件下,经过两次蒸馏,硒中的主要杂质含量均降至 1 ppm 以下。采用真空蒸馏提纯工艺及设备可以将 99.9% 硒纯化并制备出 6N 高纯硒。

参考文献:

- [1] 周令治, 邹家炎 稀散金属手册[M]. 湖南:中南工业大学出版社,1992:297-349.
- [2] 韩汉民. 高纯硒的制备[J]. 江苏化工,1993,21(4):36-38.
- [3] DRINKARD, WILLIAM F, MARK O, et al. Recycling of CIS photovoltaic waste; United States, 5779877 [P]. 1998-07-14.

- [4] 高远,李杏英,蒋玉思. 半导体制冷材料的发展[J]. 广东有色金属学报,2003,13(1):34-36.
- [5] 王都伟,汪灵. 薄膜太阳能电池的技术特点及前景展望[J]. 中国材料科技与设备,2007(4):8-11.
- [6] 袁继俊. 红外探测器发展述评[J]. 激光与红外,2006,36(21):1099-1102.
- [7] 万雯,杨斌,刘大春,等. 用真空蒸馏法提纯粗硒的研究[J]. 昆明理工大学学报:理工版,2003,31(3):26-28.
- [8] 万由政,王国友. 提高硒等级品位的探讨[J]. 有色冶炼,1994(5):19-21.
- [9] FELDWERTH, GERALD B, ALAN B I, et al. Preparation of high purity elements; United States, 5513834 [P]. 1996-05-07.
- [10] SANTOKH S B, Process for reclamation of high purity selenium from scrap alloys; United States, 4530718 [P]. 1985-07-23.
- [11] 钟俊辉. 高纯稀有金属制取新进展[J]. 稀有金属,1993(2):128-133.
- [12] 熊小燕,麦丽碧. 纯硒中杂质元素的 ICP-AES 测定[J]. 光谱实验室,2007,24(3):313-315.
- [13] 戴永年,杨斌. 有色金属材料的真空冶炼[M]. 北京:冶金工业出版社,2000[MS8]:99-142.

Preparation and purification of high purity selenium

WU Hao^{1,2}, LI Zhi-cheng¹, GU Heng², GAO Yuan², WANG Ji-min²

(1. Central South University, Changsha 410083, China; 2. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Use purity of 3N selenium as raw material, oxidized the raw material by oxidize combustion method. Using the different oxides in the water solubility to separate and purified the selenium dioxide and reduce it. And deep oxidation selenium to remove Te impurity. Finally prepared by vacuum distillation 6N (99.9999%) high purity selenium and results were obtained by ICP-AES or GDMS.

Key words: high purity selenium; purification; vacuum distillation; preparation