

真空蒸馏法制备高纯碲

高远, 吴昊, 程华月, 蒋玉思

(广州有色金属研究院稀有金属研究所, 广州 510650)

摘要:采用真空蒸馏法提纯 4N(99.99%)碲, 在 550℃、0.5 Pa 的动态真空条件下, 大部分杂质从 86×10^{-6} 降到 7×10^{-6} 。延长冷凝段长度, 蒸汽压比碲高的杂质(除 Se 外), 即 Cd、Zn 和 As 明显减少。5N(99.999%)碲总的收率达到 97%, 平均蒸馏速度 $1.4 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。

关键词:碲; 提纯; 真空蒸馏; ICP-OES 分析

中图分类号: TF131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7545(2007)01-0020-03

Preparation of High Purity Tellurium by Vacuum Distillation Technique

GAO Yuan, WU Hao, CHENG Hua-yue, JIANG Yu-si

(Research Department of Rare Metal, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The 4N (99.99%) tellurium is purified by vacuum distillation under 550℃ and 0.5 Pa, the majority impurities were drastically reduced from 86×10^{-6} to 7×10^{-6} . High vapour pressure impurities except Se in tellurium melt, namely Cd, Zn and As were considerably reduce in extending condensation segment. The overall yield rate of 5N(99.999%) tellurium was up to 97% at an average distillation rate of $1.4 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$.

Keywords: Tellurium; Purification; Vacuum distillation; ICP-OES analysis

高纯材料是材料技术进步的基石。高纯碲广泛用于半导体材料^[1], 如 CdTe、HgCdTe、CdZnTe、PbTe、BiTe 是制备红外探测材料、太阳能电池、电光调制器、射线探测材料和致冷材料等的主要材料。由于即使很微量(10^{-6} 级)的杂质也会导致材料电性能变差, 碲的纯度^[2]是直接影响材料性能的重要因素。

目前国内外多采用真空蒸馏、区熔组成的物理提纯工艺^[3-5], 理论上, 碲是低熔点、高蒸汽压元素, 真空蒸馏过程易于绝大多数杂质分离, 但实际上, 碲真空蒸馏提纯效果受各种因素的影响。本文以 4N 纯度的碲为原料, 采用改进的真空蒸馏及冷凝方法, 最后在氢气气氛中反应除硒、脱氧等, 可制得 5N 碲。主要杂质元素采用 ICP-OES 检测分析。

1 试验

试验以本所提供的从电解铜阳极泥提纯得到的

4N 碲为原料。主要成份见表 1。

表 1 真空蒸馏碲的分析数据

Table 1 Analytical data of vacuum distilled tellurium / $\times 10^{-6}$

杂质元素	原料	蒸馏料	蒸馏尾料	坩埚残渣
As	2	0.3	0.1	-
Se	6.8	2.4	3.3	4.7
Cd	1.0	0.7	-	17
Zn	0.7	0.8	2.5	2.5
Al	5.2	0.4	0.2	60
Sb	7.2	0.5	0.3	211
Ca	1.3	0.2	0.1	21
Bi	1.5	0.3	0.1	55.2
Pb	22.9	0.2	0.2	275
Na	4.1	0.5	0.2	67
Cu	7.0	0.05	-	244
Ni	11.3	-	-	212
Fe	5.0	0.07	-	126
Ag	1.8	-	-	302
Si	9.2	0.08	0.02	226

真空蒸馏系统包括下面几个部分(图 1)。真空

作者简介: 高远(1970-), 男, 工程师, 硕士

部分,主要由 316 无缝钢管(内径 150 mm,长 2 m,壁厚 5 mm)、密封法兰、真空泵、扩散泵和真空计构成;加热—控温部分,电阻加热,PID 控温,精度 ± 1℃;料传输、收集部分,石英舟(直径 100 mm,长 160 mm,壁厚 2.5 mm,蒸发面积 25 cm²)、石英管(直径 120 mm,长度 200 mm,壁厚 2.5 mm)、托盘等。

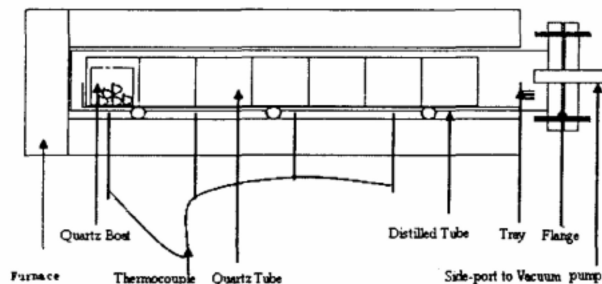


图 1 真空蒸馏系统示意图

Fig.1 Block diagram of vacuum distillation system

工艺参数:动态真空度 ≤ 0.5 Pa,装料量 ~ 1 kg,蒸馏温度 500 ~ 600℃,冷凝温度 430 ~ 320℃,蒸馏周期 6 ~ 10 h,蒸馏量 ~ 90%。

分别在坩埚余料(残渣碲)、致密针状结晶碲(蒸馏料)、薄层碲及粉状碲(蒸馏尾料)取样,用 ICP-OES 分析。

2 结果与讨论

碲熔点约 488℃,真空条件下 400℃ 开始挥发,实际生产中一般控制在 550℃ 左右,表 1 为 550℃,多次试验结果的平均值,可以看出,利用本设备蒸馏,对 4N 碲经一次蒸馏,杂质浓度从 86×10^{-6} 降至 7×10^{-6} 以下。这表明碲真空蒸馏对多种杂质有明显的分离提纯效果。

纯态时碲与砷、铋、钠、铅、硒、锌、钙、铝、镉、铁、银、镍、硅、铜等元素在 550℃ 下的蒸汽压的比值计算结果表明,在真空蒸馏温度下碲先于铋、钠、铅、钙、铝、镉、铁、银、镍、硅、铜等从 4N 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,最终留在坩埚残渣内,达到碲与这些杂质元素分离的目的。蒸汽压很低的杂质元素如 Fe、Ag、Ni、Si、Cu 降至 $(0.04 \sim 0.05) \times 10^{-6}$;蒸汽压较低的杂质元素如 Bi、Na、Pb、Ca、Al、Sb 降至 $(0.2 \sim 0.5) \times 10^{-6}$ 。但是碲中的砷、锌、镉和硒蒸汽压高的杂质元素比碲更容易挥发,大部分进入气相中,严重影响碲的纯度。通过控制冷凝温度,实行分段冷凝,让碲与砷、锌、镉和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,除(Se)外如 As、Zn、Cd 等降至 1×10^{-6} 以下。由于碲的冷凝温度(250℃)与铷(270℃)接近,延长冷凝段长度也难达到理想的分离效果,单纯靠蒸馏无法达到深度除碲的目的,我们采用氢气气氛中熔融的方法^[6],取得很好的效果,可以将碲含量降到检测限以下。

从表 1 结果可以看出,蒸汽压高的杂质元素通过分段冷凝多集中在冷凝的尾端,而得到很好的分离,如 As 蒸馏尾料浓度为 1.0×10^{-6} ,Zn 浓度是 2.5×10^{-6} ,但 Cd 在蒸馏尾料中的浓度并不高,这主要是由于 Cd 与 Te 生成熔点为 1 099℃ 的 CdTe^[7],从而改变了 Cd 的性质,留在了坩埚残渣中,说明碲中杂质的形态对分离效果有明显影响。Pb 与 Ca 的相对蒸汽压相差很大,按照蒸馏原理,Pb 较 Ca 应该更容易分离,但从表 1 看,结果却没有差别,这是因为杂质起始浓度 Pb 为 22.9×10^{-6} ,远高于 Ca 的 1.3×10^{-6} ,存在更多的与碲分子之间的碰撞,而影响了分离效果。

真空度、蒸馏温度和冷凝条件的选择以及蒸馏速度大小、蒸汽的传输方式决定蒸馏产品的纯度和收率。真空条件下碲的蒸发视为单分子蒸发,根据 Langmuir 蒸发速度公式可推出碲的蒸发速率:

$$m_c = 5.83 \times 10^{-2} p^0 \sqrt{\frac{M}{T}} f$$

式中: p^0 —碲在 550℃ 时蒸汽压;M—碲的原子量;T—蒸馏温度;f—碲分子在蒸发表面的概率(≈ 1)。

由此可得 $m_c = 0.04 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。表 2 为碲在不同蒸馏时间的蒸馏情况(冷凝面积 1 500cm²),平均的蒸馏速度为 $1.4 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$,比理论值低两个数量级,同时随蒸馏时间的延长,蒸发速度有降低的趋势。

表 2 碲蒸馏结果

Table 2 The results of tellurium distillation

编号	原料量 /g	蒸馏时间 /min	冷凝料量 /g	收率 /%	蒸发速度 $/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
1	995	60	855	86	1.58
2	1 125	120	1 103	98	0.972
3	980	75	892	91	1.32
4	950	50	684	72	1.52
5	955	40	573	60	1.59

实际蒸馏过程是在较低真空度下,蒸发应是非单分子蒸发,存在蒸汽分子间相互碰撞而回凝至熔体,因此其蒸发速度比理想状态下(单分子蒸发)的计算值低。

无论是否是单分子蒸发,杂质元素的蒸发速度远比碲的蒸发速度低,因此杂质在熔体表面的浓度随蒸发时间增长而逐渐提高,杂质分子占据了碲分子的表面蒸发位置,从而随着蒸发进程,碲的蒸发速度会跟着降低。

平均自由程 λ 体现蒸汽传输方式,是决定蒸馏效果的一个重要因素。当 $\lambda > L$ 为单分子蒸馏;当 $\lambda < L$,为非单分子蒸馏; L 是蒸馏原料熔体表面到冷凝料表面的距离。目前的蒸馏系统,1 kg左右的原料, $L = 24$ cm。

平均自由程由 Sutherland 公式:

$$\lambda = 2.33 \times 10^{-20} \times \frac{T}{\xi^2 P}$$

式中: T —蒸馏温度(823K); ξ —碲原子直径(2.7210^{-8} cm); P —系统初始真空度(0.5 Pa)

可以计算出 $\lambda = 6.91$ cm,说明该蒸馏过程是典型的非单分子蒸馏,从而制约了蒸馏碲纯度的进一步提高。由 Sutherland 公式可看出,温度一定时,平均自由程 λ 和压强 P 成反比,即真空度越高,碲蒸汽分子的运动越接近单分子运动,对碲的提纯越有利。

3 结论

(1)用该蒸馏提纯系统,可以将4N碲纯度提高到5N,杂质浓度由 87×10^{-6} 降到 7×10^{-6} 以下;

(2)高蒸汽压杂质依靠调整冷凝温度,适当延长

冷凝段,得到有效地去除,材料的收率达到97%;

(3)在550℃及小于0.5 Pa的动态真空条件下,碲的平均蒸馏速度为 1.4×10^{-4} g/(cm²·s);

(4)碲中杂质的形态、杂质的初始浓度、蒸汽压和碲蒸汽的平均自由程是最终决定蒸馏效果的重要因素。

参考文献

- [1] 杨卫东. 高纯碲的制备[J]. 四川有色金属, 1998, 4: 27-29.
- [2] 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.
- [3] 王英, 陈少纯, 顾珩. 高纯碲的制备方法[J]. 广东有色金属学报(D M Special), 2002, 2: 51-54.
- [4] Prasad D S, Munirathnam N R, Reo J V, et al. Purification of tellurium up to 5N by vacuum distillation[J]. Materials Letters, 2005, 59: 2035-2038.
- [5] Ali S T, Prasad D S, Munirathnam N R, et al. Purification of tellurium by single-run multiple vacuum distillation technique [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 43: 263-267.
- [6] Munirathnam N R, Prasad D S, Sudheer Ch, et al. Preparation of high purity tellurium by zone refining[J]. Bull. Mater. Sci., 2002, 25: 79-83.
- [7] 郭燕明, 顾永明, 钱永彪, 等. 碲真空蒸馏提纯效果的探讨[J]. 上海大学学报(自然科学版), 1998, 4(3): 264-268.