

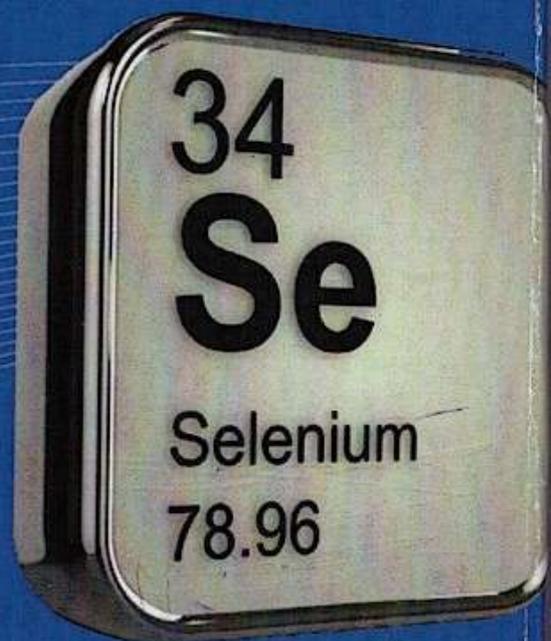
СӘТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТИ



SATBAYEV
UNIVERSITY

Кенжалиев Б.К., Володин В.Н.,
Требухов С.А., Оспанов Е.А.,
Шахалов А.А

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОМПРОДУКТОВ И НЕКОНДИЦИОННОГО СЫРЬЯ





**Кенжалиев Б.К, Володин В.Н., Требухов С.А.,
Оспанов Е.А., Шахалов А.А**

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОМПРОДУКТОВ И
НЕКОНДИЦИОННОГО СЫРЬЯ**

Алматы 2024

УДК 669.776.048.4
ББК 35.244
ИЗЗ

<https://doi.org/10.31643/2024-ebook-01>

Рецензенты: *д.т.н. Квятковский С.А.*
Академик НАН РК, *д.х.н., проф. Баешов А.Б.*

**Кенжалиев Б.К., Володин В.Н., Требухов С.А., Оспанов Е.А.,
Шахалов А.А**

В33 Извлечение селена из промпродуктов и некондиционного сырья.
– Алматы, 2024. 223 с.
ISBN 978-601-08-4215-1

В монографии обобщены существующие и разрабатываемые способы переработки промпродуктов и некондиционного селенсодержащего сырья, физико-химических исследований парожидкостного равновесия в двойных селенсодержащих системах с примесными элементами, регламентируемыми Государственным стандартом, преимущественно дистилляционные методы извлечения и рафинирования селена, конструктивное оформление разработанных технологий и результаты опытно-промышленных и промышленных испытаний, выполненных в АО «Институт металлургии и обогащения» Satbayev University. Книга рассчитана на научных, инженерно-технических работников, магистрантов и докторантов физических, химических и металлургических специальностей.

ISBN 978-601-08-4215-1

© Кенжалиев Б.К., Володин В.Н.,
Требухов С.А., Оспанов Е.А.,
Шахалов А.А, 2024

© КазННТУ, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Глава 1. Существующие и разрабатываемые технологии извлечения селена из промпродуктов и отходов металлургического производства	8
1.1. Распределение селена при дистилляционной переработки полиметаллических штейнов.....	8
1.2. Извлечение селена из электролитных шламов	21
1.3. Извлечение селена из шламов сернокислотного и целлюлозно-бумажного производств	27
1.4. Извлечение селена из пылей свинцового производства	31
1.5. Извлечение селена из отходящих газов и сточных вод	33
1.6. Извлечение селена из ртутной ступы	35
1.7. Извлечение селена из серы	35
1.8. Извлечение селена из вторичного и некондиционного сырья	37
Литература	39
Глава 2. Физико-химические исследования парожидкостного равновесия в двойных селенсодержащих системах	53
2.1. Способ определения и расчета величин парциального давления пара в двойных системах	55
2.2. Система алюминий – селен	58
2.3. Система железо – селен	65
2.4. Система медь – селен	69
2.5. Система серебро – селен	71
2.6. Система золото – селен	74
2.7. Система ртуть – селен	77
2.8. Система свинец – селен	83
2.9. Система селен – мышьяк	86
2.10. Система селен – сера.....	90
2.11. Система селен – теллур	99
2.12. Система селен – сурьма	110
Литература	122

Глава 3. Дистилляционные методы извлечения селена из промпродуктов металлургического производства	136
3.1. Выбор конструкционных материалов для дистилляционных аппаратов	136
3.2. Технологические исследования и их конструктивное оформление.....	148
Литература	167
Глава 4. Рафинирование селена	172
4.1. Химические методы рафинирования селена	172
4.2. Рафинирование селена фильтрацией и дистилляцией.....	183
4.2.1. Дистилляционное рафинирование селена	186
4.2.2. Пирометаллургические методы разделения селена и трудно удаляемых примесей	209
Литература	215

Предисловие

В лаборатории вакуумных процессов АО «Институт металлургии и обогащения» Satbayev University (ранее Институт металлургии и обогащения АН Каз ССР), начиная с конца пятидесятих годов по настоящее время, ведутся теоретические и технологические исследования по извлечению и рафинированию селена, преимущественно дистилляционным способом при низком давлении, часть из которых завершилась созданием оригинальных процессов и оборудования, успешно прошедших заводские испытания.

Первые результаты исследований в этом направлении изложены в книге Р.А. Исаковой, А.А. Резнякова и М.М. Спивака «Рафинирование селена», изданной в 1975 году. Позднее, в 2017 году опубликована книга «Дистилляционные процессы извлечения и рафинирования селена» авторов Володина В.Н. и Требухова С.А., посвященная пирометаллургическим способам получения марочного селена с преобладанием в ней физико-химических исследований. За прошедшее после этого время обобщающих трудов, освещающих это направление, а также дистилляционное извлечение селена из различных видов исходного сырья не появилось.

Развивающееся в Институте направление термодинамики летучих расплавах позволило по-новому проанализировать имеющиеся экспериментальные данные, а также получить сведения о ранее не исследованных системах. На основании полученных результатов определены границы полей сосуществования расплава и пара в двойных системах селена с примесными элементами, позволяющих судить о возможности разделения расплавов на компоненты или отсутствие таковой.

Параллельно этому выполнен большой объем опытно-конструкторских работ, направленных на выбор конструкционных материалов, на совершенствование процессов дистилляции, очистки паровой фазы, процесса осаждения паровой фазы и защиту авторских прав новых технических решений.

Процессы, осуществляемые при низком давлении, позволяют весьма значительно понизить технологическую

температуру передела, что упрощает требования к конструкционным материалам, и являются более предпочтительными с точки зрения экологической безопасности.

В настоящей монографии изложены существующие и разрабатываемые способы переработки шламов электролитного производства меди, результаты фундаментальных физико-химических исследований и экспериментальных изысканий, конструктивное оформление дистилляционных методов извлечения и рафинирования селена в вакууме. При этом для полноты восприятия технологических проблем кратко приведены другие методы и приёмы переработки исходного сырья и очистки селена от примесей.

Исследования двойных селенсодержащих систем и построение на основании величин давления пара составляющих диаграмм состояния, включающих парожидкостное равновесие, позволили теоретически обосновать причины технологических затруднений при очистке селена от ртути, теллура, мышьяка, серы и упростили потенциальный выбор технологической схемы переработки в зависимости от элементного состава примесей.

Технологические испытания по дистилляционному извлечению и рафинированию селена, изложенные в настоящей работе, представлены в основном работами Института металлургии и обогащения, выполнявшего и продолжающего выполнять наиболее масштабные изыскания по совершенствованию технологических процессов и конструкторских разработок, а также специалистами ТОО «Корпорация Казахмыс» при внедрении разработок в производство.

В этой связи полагаем уместным отметить большой интеллектуальный вклад в создание изложенных в настоящей работе технических и технологических разработок учёных Исаковой Р.А., Есютина В.С., Нестерова В.Н., Резнякова А.А., Спивака М.М., Храпунова В.Е. и многих других, причастных к выполнению работ.

Авторы при написании книги не претендовали на полноту изложения материалов, касающихся методов извлечения и рафинирования селена, но по возможности подробно пытались

донести до читателя результаты многолетних исследований, выполненных в Институте.

Мы считаем приятным долгом, выразить благодарность сотрудникам лаборатории вакуумных процессов АО «Институт металлургии и обогащения» Satbayev University и ТОО «Корпорация Казахмыс» за помощь в проведении экспериментов, заводских испытаний и оформлении рукописи.

Авторы признательны д.т.н. Квятковскому С.А. и академику НАН РК, д.х.н., проф. Баешову А.Б., взявшим на себя труд по рецензированию книги, за высказанные замечания и пожелания.

Глава 1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ И РАЗРАБАТЫВАЕМЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕЛЕНА ИЗ ПРОМПРОДУКТОВ И ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Селен является постоянным спутником многих сульфидных руд и концентратов тяжёлых цветных металлов, изоморфно замещая серу. При переработке сырья рассеянный элемент концентрируется в пылях и шламах обжиговых, плавильных печей и сернокислотного производства, анодных шлаках медного и никелевого передела, при получении драгоценных металлов, в ступпе технологической схемы извлечения ртути, в шлаках целлюлозно-бумажного производства и т.д. Источником для получения селена является сера, получаемая при шахтной плавке медно-колчеданных руд, а также вторичное сырьё.

Селен, вследствие высокой химической активности, присутствует в сырье, как правило, в виде селенидов и в некоторых случаях в виде элементного. Наличие в селеносодержащих промпродуктах широкого спектра сопутствующих металлов предполагает разнообразие способов переработки.

1.1 Распределение селена при дистилляционной переработке полиметаллических штейнов

При пирометаллургической переработке номинально сульфидных концентратов на медных, свинцовых и сурьмяных заводах в качестве промежуточного продукта получают полиметаллические штейны. Основу полиметаллических штейнов медных и свинцовых заводов составляют сульфиды меди (Cu_2S) и железа (FeS). Помимо основных составляющих в штейне присутствуют соединения цветных металлов (PbS , ZnS), редкие элементы кадмий, сурьма, мышьяк, индий и другие в виде сульфидов, а также селен и теллур, изоморфно замещающие серу в сульфидах. Причём, наибольшее по содержанию в штейне количество после PbS и ZnS представлено сульфидами сурьмы, мышьяка и кадмия.

Примеси сульфидов свинца, цинка, сурьмы мышьяка значительно затрудняют получение марочной меди. В этой связи разрабатывались и разрабатываются различные способы удаления указанных соединений из штейнового расплава. Одним из них является дистилляция летучих соединений в вакууме при высокой температуре.

Поведение и распределение сульфидов основных компонентов при дистилляционной переработке штейнов в вакууме, в том числе сульфидов свинца и цинка, на основании очень большого количества исследований и технологических испытаний приведено и проанализировано в работе [1]. Значительно меньшее количество публикаций, в числе которых [2-8] посвящено изучению термодинамики халькогенидов и двойных расплавов халькогенидов редких металлов [9-13] применительно к условиям переработки штейнов.

В работе [14] прослежено извлечение селена из промпродуктов металлургического производства. О поведении селена, теллура, кадмия, германия и индия в условиях вакуум-дистилляционной переработки полиметаллических штейнов авторы судили на основании равновесного распределения и построения полей парожидкостного равновесия двойных систем некоторых халькогенидов, результаты которого изложены ниже.

Равновесное распределение селена и теллура при дистилляции из сплавов халькогенидов меди изучено нами ранее [15].

Для определения границ поля сосуществования жидкой и паровой фаз необходимы данные о величине давления насыщенного пара жидких сульфида (Cu_2S), селенида (Cu_2Se) и теллурида меди (Cu_2Te).

Сведения, касающиеся сульфида меди, обобщены в монографиях [16-18], где приведены лишь величины давления диссоциации жидкого соединения. Давление диссоциации кристаллических селенида и теллурида меди приведено в исследованиях [19, 20]. Активности халькогенов в жидкой меди для температур 1150-1500 °С, определенные в работе [21] для малых содержаний серы (1,97-3,66 ат. %), селена – (1,5- 2,7 ат. %) и теллура – (2,32- 4,31 ат. %), не могут быть использованы для расчёта парциальных давлений компонентов.

Величины давления насыщенного пара халькогенидов меди необходимы для построения границ парожидкостного равновесия в системах $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{Se}$ и $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Te}$.

Нами на основании имеющихся данных о давлении диссоциации соединений, величин давления насыщенного пара элементов, термодинамических функций, имеющихся в справочной литературе, и свойств подобия рассчитаны приведенные ниже величины давления насыщенного пара халькогенидов меди выше температуры их плавления, определенные как сумма парциальных давлений составляющих.

Давление пара над расплавом сульфида меди. Давление диссоциации сульфида меди, определенное для температурного интервала 1200-1400 °C (1473-1673 K) и рекомендованное авторами [2] для расчетов преобразовано к виду: $\ln p_s [\text{Па}] = 25,869 - 36484 \cdot T^{-1}$.

Здесь и далее: p – давление, T – температура, К. Температура плавления Cu_2S составляет 1130 °C [23,24].

Активность элемента, может быть определена как отношение парциального давления над расплавом, в этом случае давление диссоциации, к давлению пара над чистым элементом. Нами определена активность серы для расплава, состав которого соответствует стехиометрии Cu_2S . Давление пара элементной серы выше температуры кипения – 429 °C [22] определено по закону Шарля [25], причём, за неимением данных для серы термический коэффициент давления принят как средний для 12 газов, имеющих в справочнике [26] и отличающихся четвертым знаком после запятой, равным 0,00367 град.⁻¹. Далее интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема найден коэффициент активности меди и активность для состава, соответствующего Cu_2S . Расчет выполнен для 1300 °C (1573 K), а коэффициенты активности приняты независимыми от температуры. Активность меди в расплаве с серой для состава соединения при этих условиях составила 0,1586.

Давление пара над жидкой металлической медью по данным [27] представлено нами в виде уравнения: $\ln p_{\text{Cu(ж)}} [\text{Па}] = 24,957 - 37926 \cdot T^{-1}$. В работе [28] давление пара

жидкой меди представлено тремя уравнениями, преобразованными к виду:

$$\ln p_{\text{Cu(ж)}} [Pa] = 24,308 - 36659 \cdot T^{-1},$$

$$\ln p_{\text{Cu(ж)}} [Pa] = 24,379 - 36606 \cdot T^{-1},$$

$$\ln p_{\text{Cu(ж)}} [Pa] = 24,389 - 36609 \cdot T^{-1}.$$

Далее, произведением усреднённой величины давления пара над чистой медью на её активность, получены значения парциального давления пара меди над жидким соединением, а суммированием с парциальным давлением пара серы – общее давление пара над расплавленным Cu_2S , выраженное зависимостью:

$$\ln p_{\text{Cu}_2\text{S(ж)}} [Pa] = 25,908 - 36511 \cdot T^{-1}.$$

Вклад величины давления пара жидкой меди в общее давление пара над расплавленным сульфидом составило по данным [27] 0,87 %, по данным [28] – 2,88÷3,23 %, что находится в пределах ошибки экспериментов по определению давления диссоциации соединения.

Термодинамические функции испарения Cu_2S найдены равными: $\Delta H_{\text{Cu}_2\text{S(ж)}}^{\text{исп}} = 303,6$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{Cu}_2\text{S(ж)}}^{\text{исп}} = 119,58$ Дж/(моль·К).

Давление пара над расплавом теллурида меди. Давление пара теллура над твёрдым теллуридом меди Cu_2Te приведено в исследованиях [18,19] и преобразовано нами к виду: $\ln p_{\text{Te}} [Pa] = 21,062 - 28393 \cdot T^{-1}$.

Температура кипения теллура, определенная нами ранее [15] из уравнения давления пара над чистым элементом $\ln p_{\text{Te}}^{\circ} [Pa] = 24,797 - 12540 \cdot T^{-1}$, отвечает 989 °С. Выше температуры кипения теллура до температуры плавления меди (1083 °С) давление пара Te соответствует зависимости: $p_{\text{Te}}^{\circ} [Pa] = 371,87 \cdot T - 367969$.

В связи с исчезающим малым парциальным давлением меди при этих температурах $(8,5-9,5) \cdot 10^{-12} \div (5,5-6,2) \cdot 10^{-10}$ Па за суммарное давление над кристаллическим теллуридом меди

принято уравнение: $\ln p_{Cu_2Te} [Па] = 21,062 - 28393 \cdot T^{-1}$. Отсюда определены энтальпия $\Delta H_{Cu_2Te(крисст.)}^{субл.} = 236,1$ кДж/моль и энтропия сублимации $\Delta S_{Cu_2Te(крисст.)}^{субл.} = 79,3$ Дж/(моль·К).

Энтальпия испарения жидкого соединения может быть определена как: $\Delta H_{испарения} = \Delta H^{субл.} - \Delta H^{плавления}$ [30], но в нашем случае отсутствуют данные о теплоте плавления теллурида меди. В справочном издании [25] приведены аналогичные функции плавления $Cu_2S - 11,3$ кДж/моль и $Cu_2Se - 18,0$ кДж/моль. Полагая линейной зависимость энтальпии плавления от атомного номера (как это имеет место для энтальпии образования халькогенидов Cu_2S , Cu_2Se [31] и Cu_2Te [32]), последняя рассчитана равной $24,7$ кДж/моль.

Вместе с тем, известно, что зависимость давления пара в координатах $\ln p_i - T^{-1}$ над кристаллическим и жидким образцами имеет излом при температуре плавления твёрдой фазы и, соответственно, равные величины давления пара. Совместным решением уравнений зависимости давления пара для кристаллической и жидкой фазы при температуре перехода кристалл → жидкость [1125 °С (1398 К)] и переводе величины $\Delta H_{Cu_2Te(ж)}^{исп}$ в коэффициент уравнения Аррениуса определена температурная зависимость давления жидкого теллурида меди, соответствующая выражению: $\ln p_{Cu_2Te(ж)} [Па] = 18,939 - 25426 \cdot T^{-1}$.

Термодинамические функции испарения теллурида меди найдены равными $\Delta H_{Cu_2Te(ж)}^{исп} = 211,4$ кДж/моль, $\Delta S_{Cu_2Te(ж)}^{исп} = 61,63$ Дж/(моль·К).

Давление пара над расплавом селенида меди. Давление пара селена над кристаллическим селенидом меди Cu_2Se приведено в исследовании [20] и преобразовано к виду: $\ln p_{Se} [Па] = 24,644 - 29258 \cdot T^{-1}$.

Давление насыщенного пара над расплавленным селенидом меди рассчитано аналогично таковому над жидким теллуридом меди и соответствует уравнению: $\ln p_{Cu_2Se(ж)} [Па] = 24,644 - 29258 \cdot T^{-1}$

Энтальпия и энтропия испарения соответственно равны:

$$\Delta H_{Cu_2Se(ж)}^{исп} = 243,3 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{Cu_2Se(ж)}^{исп} = 109,06 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Системы Cu_2S-Cu_2Se , и Cu_2Se-Cu_2Te . Определение величин давления пара масс-спектрометрическим методом над кристаллической системой Cu_2Se-Cu_2Te при 954-1257 К (681-984 °С) во всем интервале концентраций выполнено коллективом авторов [19, 20]. В паровой фазе найдено преобладающее количество димеров Te_2 , для сплавов, содержащих более 80 мол. % Cu_2Se – некоторое количество молекул Se_2 . Сера обнаруживается лишь при температуре, близкой к плавлению соединения. Последнее объяснено авторами низкой чувствительностью прибора.

При определении активности теллурида меди в обеих системах обнаружено весьма значительное знакопеременное изменение функции. Причем, при 950 К (Cu_2S-Cu_2Te) активность теллурида меди при 20 мол. % в сплаве достигает величины 1,43. Это, по-видимому, связано с методическими ошибками, так как парциальное давление компонента над раствором не может быть больше величины давления насыщенного пара над чистым соединением.

Вместе с тем, в пределах ошибки экспериментов, указанной авторами, изменение давления пара халькогенидов удовлетворительно соответствует линейной зависимости, соединяющей ординаты величин давления пара соединений, что позволяет считать кристаллические системы близкими к идеальному состоянию.

Исследований, посвященных определению активности компонентов расплава, а также данных для системы Cu_2S-Cu_2Se не обнаружено. В этой связи, а также тем, что с повышением температуры система вне зависимости от знака отклонения стремится к идеальному состоянию фазовые переходы для указанных выше, расплавленных систем рассчитаны по закону Рауля. Фазовые переходы расплав-пар при давлениях, соответствующих ведению дистилляционных процессов в вакууме приведены на рис.1.1 и 1.2.

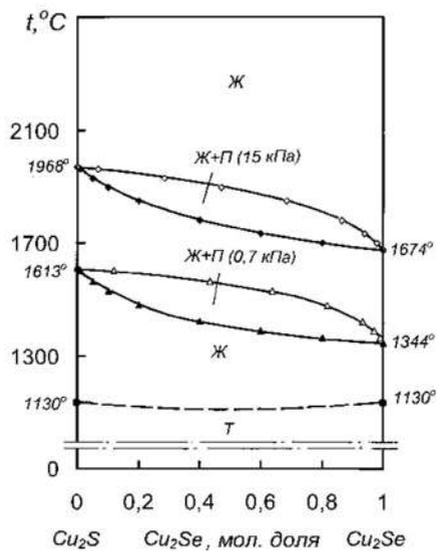


Рис. 1.1. Поля парожидкостного равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{Se}$
 Из-за отсутствия диаграмм состояния кривые температур плавления
 (пунктирные линии) нанесены условно.

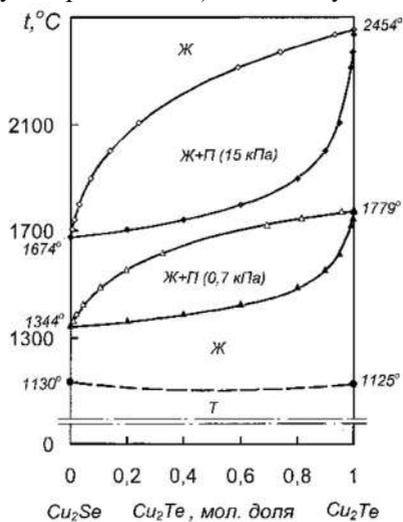


Рис. 1.2. Поля парожидкостного равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Te}$

Необходимо отметить, что (здесь и далее) составляющими пара будут не халькогениды, а сера, селен и теллур, образующиеся в результате термической диссоциации соединений. При этом состав паровой фазы для нелетучих халькогенидов, каковыми, в этом случае, являются Cu_2S , Cu_2Se и Cu_2Te , найденный как соотношение парциальных давлений, условно указан (здесь и ниже) соответствующим мольным долям соединений.

Cu_2S при давлении 0,7 кПа и температуре выше 1613 °С, Cu_2Se – выше 1344 °С, Cu_2Te – выше 1779 °С в равновесных условиях могут быть полностью разложены на медь и соответствующий халькоген.

При рассмотрении положения границ фазовых переходов расплав – пар видно, что понижение давления над жидкой ванной ухудшает разделение халькогенов – ширина полей сосуществования жидкости и пара по температуре уменьшается. Наименьшей летучестью обладает теллур (Cu_2Te), наибольшей – селен (Cu_2Se). Разделение халькогенов в одну стадию термовакуумной обработкой штейнов при технологическом давлении 0,7-15 кПа не представляется возможным.

В процессе дистилляции летучих при низком давлении осуществляемом, как правило, при температурах 1100-1250 °С давление диссоциации чистых сульфида меди будет колебаться в пределах 0,5-7,0 Па, селенида меди 28-230 Па, теллурида меди 1,5-9,0 Па. Образование жидких растворов понизит давление пара пропорционально концентрации составляющих расплава. Следовательно, сульфид и теллурид меди полностью, а селенид меди – преимущественно будут концентрироваться в кубовом остатке.

При построении диаграмм состояния с полями парожидкостного равновесия в системах халькогенидов железа давление пара сульфида железа принято равным парциальному давлению пара халькогенов над сульфидом [33], над жидким селенидом [34], над теллуридом [35].

Исследований, посвященных определению активности компонентов в двойных расплавленных системах халькогенидов железа, не обнаружено. Полагая, что системы подчиняются, как это имеет место в большинстве случаев, закону идеальных растворов

рассчитаны границы полей сосуществования жидких растворов и пара для атмосферного давления, 15 и 0,7 кПа (рис. 1.3, 1.4).

Здесь, также, как и в случае с халькогенидами меди, составляющими пара будут сера, селен и теллур, образующиеся в результате термической диссоциации соединений, а состав паровой фазы для нелетучих халькогенидов, условно указан соответствующим мольным долям соединений.

FeS при давлении 0,7 кПа и температуре выше 1884 °С, FeSe – выше 1556 °С, FeTe – выше 906 °С в равновесных условиях могут быть полностью разложены на железо и соответствующий халькоген.

При рассмотрении положения границ фазовых переходов расплав – пар видно, что понижение давления над жидкой ванной практически не оказывает влияния на качество разделения халькогенов. Степень разложения, исходя из диаграмм состояния, увеличивается от серы к теллуру. Разделение дистилляцией серы и селена в одну стадию при технологическом давлении 0,7-15 кПа не представляется возможным. В системах FeS-FeTe и FeSe-FeTe паровая фаза представлена преимущественно димерами теллура.

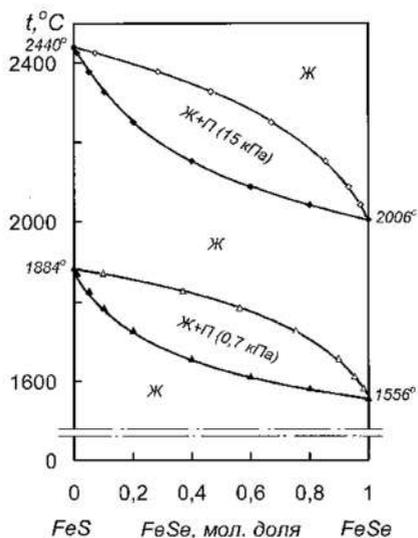


Рис. 1.3 Поля парожидкостного равновесия в х системе FeS - FeSe

Из-за отсутствия диаграмм состояния конденсированных фаз двойных систем линия ликвидуса (пунктирная линия между температурами плавления отдельных халькогенидов) проведена условно.

В процессе дистилляции летучих осуществляемом, как правило, при температурах 1100-1250 °С и низком давлении 15±0,7 кПа, сульфид и селенид железа будут полностью концентрироваться в кубовом остатке. Теллурид железа, исходя из величин давления диссоциации соединения при 0,7 кПа будет преимущественно разлагаться на элементы до достижения температуры плавления двойных систем.

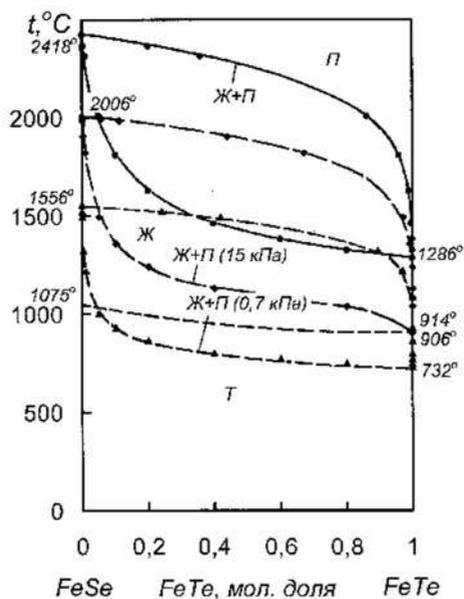


Рис. 1.4. Поля парожидкостного равновесия в х системе FeSe - FeTe

Термодинамические исследования двойных халькогенидных систем свинца выполнены авторами нескольких работ [36-38]. В исследовании [36] на основании термического анализа и исследования структуры литых и отожженных сплавов построена диаграмма состояния системы PbSe – PbTe, где соединения

образуют непрерывный ряд твердых растворов с минимумом на линии ликвидуса. Автором [37] построена диаграмма температура – состав для конденсированных фаз системы PbS – PbSe с подобной предыдущей системе линией ликвидуса и наличием твердых растворов во всем интервале концентраций.

В исследовании [38] на основании величин давления насыщенного пара теллурида свинца определены активности и термодинамические функции составляющих при 950 К. Установлено незначительное отклонение двойной халькогенидной системы от идеального состояния. Последнее позволило считать систему, как и две другие, при температурах дистилляционного разделения штейнов идеальной.

Фазовые переходы для двойных расплавленных халькогенидных систем свинца рассчитаны по закону Рауля. Поля сосуществования расплава и пара, соответствующие ведению дистилляционных процессов при атмосферном и низких давлениях нанесены на диаграммы состояния конденсированных фаз [39] и приведены на рис. 1.5, 1.6.

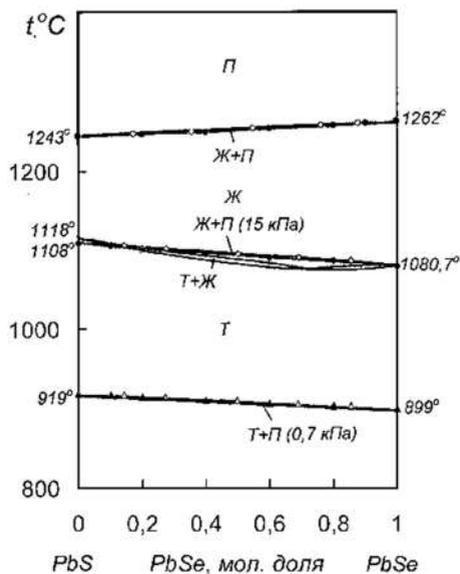


Рис. 1.5. Поля парожидкостного равновесия в системе PbS - PbSe

При атмосферном давлении PbS и температуре выше 1243 °С, PbSe выше 1262 °С и PbTe более 1323 °С могут быть переведены в паровую фазу. Понижение давления до 15 кПа в системе PbS - PbSe сопровождается сдвигом поля сосуществования конденсированной фазы-пар на поле $T+Ж$ (рис. 3, фрагмент) и делит первое на три области: $Ж+П$, $T+Ж+П$ и $T+Ж$. В системе PbSe - PbTe поле $Ж+П$ при давлении 15 кПа также расположено выше линии ликвидуса. При снижении давления до 0,7 кПа поле равновесия конденсированная фаза-пар накладывается на поле твёрдых растворов (T), поля сосуществования жидкой и твёрдой фаз и частично размещено в области жидких растворов.

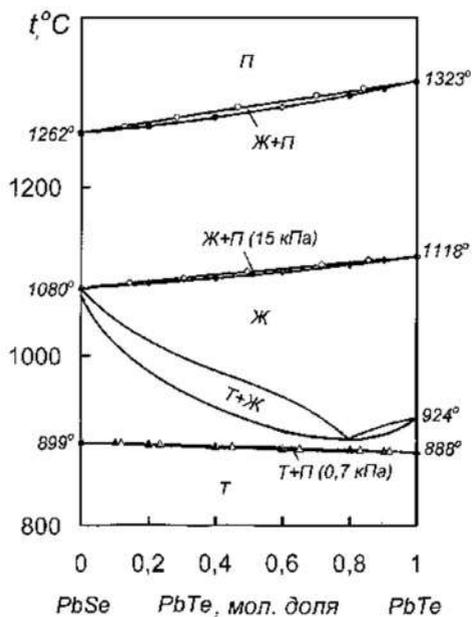


Рис. 1.6. Поля парожидкостного равновесия в системе PbSe - PbTe

При рассмотрении положения границ фазовых переходов с участием паровой фазы видно, что понижение давления над жидкой ванной ухудшает разделение халькогенов – ширина полей сосуществования жидкости и пара по температуре

уменьшается. Разделение халькогенидов в одну стадию термовакуумной обработкой не представляется возможным.

В процессе дистилляции летучих при низком давлении осуществляемом при температурах 1100-1250 °С халькогениды свинца будут концентрироваться в паровой фазе.

Наиболее полно нами изучены двойные системы сурьмы с халькогенами и трисульфидом сурьмы с основными составляющими полиметаллических штейнов свинцовых заводов: сульфидов меди, железа и свинца [1].

Исходя из положения границ полей сосуществования жидкой и паровой фаз в системах Sb_2S_3 - Sb_2Se_3 , Sb_2Se_3 - Sb_2Te_3 и Sb_2S_3 - Sb_2Te_3 сделан вывод о невозможности разделения двойных систем халькогенидов на отдельные соединения в процессе одного цикла испарение – конденсация. Отмечено разное влияние понижения давления над расплавами. В системе Sb_2S_3 - Sb_2Se_3 понижение давления от атмосферного до 0,7 кПа не изменяет положение границ поля жидкости и пара ($L+V$) по температуре; в системе Sb_2S_3 - Sb_2Te_3 – ширина поля ($L+V$) уменьшается с понижением давления; в системе Sb_2Se_3 - Sb_2Te_3 – ширина поля по температуре вначале уменьшается, затем увеличивается. Причиной подобного изменения положения границ полей ($L+V$) в последних двух системах является, по видимому, неточность определения величин давления пара исходных халькогенидов сурьмы.

Вместе с тем, положение кривых кипения растворов халькогенидов сурьмы свидетельствует о полном переводе соединений в паровую фазу в условиях дистилляционной переработки штейнов (при температурах 1100-1250 °С) даже при атмосферном давлении.

Таким образом, редкие элементы: селен и теллур в процессе вакуумной дистилляции штейнов концентрируются в виде селенидов и теллуридов меди и железа в кубовом остатке от дистилляции штейнов; кадмий, висмут, индий, германий – в сульфидном конденсате и пылях циклона; сурьма и мышьяк в штейнах свинцового и сурьмяного производства могут распределяться в сопоставимых количествах между расплавом и конденсатом вследствие образования шпейзовых соединений и частичного испарения сульфидов.

После конвертирования медных штейнов селен перейдет в черновую медь и частично в газовую фазу. После электролитического рафинирования черновой меди селен концентрируется в шламе, являющимся одним из основных промпродуктов для извлечения селена.

1.2 Извлечение селена из электролитных шламов

К настоящему времени преобладающее количество селена извлекается из электролитных шламов медного и никелевого производств, что обусловило появление большого количества технологических исследований в этом направлении.

Обзор существующих пирометаллургических и гидрометаллургических способов переработки медных анодных шламов приведены в работах [40, 41]. Промышленные и предлагаемые технологии, собранные из различных источников, показывают, что основа применения различных подходов существенно зависит от концентрации меди и селена в шламах.

Наибольшее распространение получила схема переработки шламов, включающая обработку в концентрированной серной кислоте при 200-300 °С, с переводом селена в окислованное состояние в соединения, из которых он может быть возогнан в виде диоксида селена или переработан кислым выщелачиванием. Селен из кислых растворов осаждают газообразным диоксидом серы.

На доработку, совершенствование технологии и аппаратуры, в том числе, с использованием автоклавного оборудования направлена большая часть изысканий, начиная с шестидесятых годов прошлого столетия [42-52], имеющих целью повысить извлечение селена в раствор.

Изучен и проверен в полупромышленном масштабе способ извлечения селена из медеэлектролитных шламов с использованием в качестве растворителя гидроксид натрия [53] в катодном пространстве электролизера, позволяющий выделить селен из растворов в виде товарного продукта.

В способе переработки медеэлектролитных шламов солянокислым выщелачиванием для повышения извлечения и разделения драгоценных металлов в пульпу подают хлор в момент образования в смеси с воздухом в количестве 20-25 об. % [54].

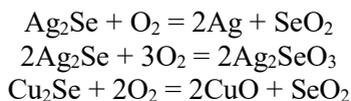
Для разложения селенида серебра, присутствующего в анодном шламе, выщелачиванием раствором щелочи используют сильные реагенты оксиданты: азотную кислоту, хлор, смесь соляной и серной кислот. Авторами [55] предложено использовать пероксид водорода в количестве 20-30 % от массы перерабатываемого концентрата, что позволяет повысить селективность разделения селена и серебра.

В способе извлечения селена [56] из сырья, содержащего мышьяк, селен и алюминий, использован сульфид натрия, а при осаждении раствор пероксида водорода.

Часть исследований направлена на обезмеживание шламов [57] и адаптацию существующих методов для переработки селен содержащих растворов разного генезиса [58].

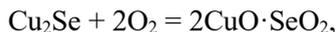
Другим способом разложения шламов является метод окислительного обжига при повышенных (500-700 °С) температурах [59], в результате которого металлическая медь, селен, теллур, селениды и теллуриды окисляются кислородом воздуха до соединений, растворимых в воде, кислотах и щелочах.

Окислирование основных селен содержащих компонентов шлама селенида серебра и селенида меди [59, 60] протекает по реакциям:



Установлено [61, 62], что при 600 °С 94 % селена из селенида меди в течение 20 мин. может быть переведено в газовую фазу в виде диоксида.

При более детальном изучении процесса [61] автором установлено, что окислирование селенида меди при температурах до 500 °С протекает по реакции:

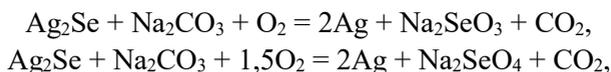


выше указанной температуры: $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2 = 2\text{CuO} + \text{SeO}_2$.

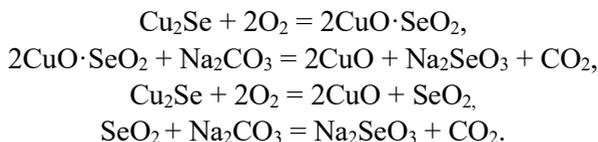
Окислительный обжиг шламов с возгонкой диоксида серы применялся на Пышминском и Кыштымском медеэлектролитных заводах [59], однако используемое оборудование не обеспечивало полного и равномерного обжига материала и высокой степени отгонки селена. Позднее технология Пышминского завода была переведена содовый способ разложения шламов.

В основу способа разложения медеэлектролитных шламов спеканием с кальцинированной содой положено образование хорошо растворимых в воде селенита и селената натрия и нерастворимого теллурата натрия, что позволяет отделить селен от теллура. Однако при недостатке оксиданта возможно образование теллурита натрия, также растворимого в воде. Поэтому разработке и применению технологического оборудования было уделено значительное внимание [64-67].

Разложение селенида серебра при сплавлении с карбонатом натрия протекает по следующим суммарным реакциям [68]:



селенида меди при температурах до 600 °С [69]:



При сопоставлении степени окислирования и степени отгонки селена при окислительном обжиге селенида меди [59] при добавке карбоната натрия [59] и без нее [53] (табл. 1.1) было установлено, что спекание с содой значительно снижает перевод селена в газовую фазу.

Таблица 1.1. Степень оксидирования и улетучивания селена при обжиге селенида меди [59].

Температура обжига, °С	Степень оксидирования селена, %		Степень улетучивания селена, %	
	[22]	[28]	[22]	[28]
300	13,09	11,74	3,18	5,50
400	34,68	67,25	2,12	10,00
500	38,22	93,01	9,32	14,25
600	100	96,03	100	10,50

Совершенствование содового способа переработки электролитных шламов продолжается до настоящего времени. Авторами [70] предложена схема переработки концентрата флотации шлама медеэлектролитного производства, основной фазой которого является селенид серебра, спеканием с натрийсодержащими реагентами с последующим переводом селена в водорастворимые соединения, благородных металлов - в элементное состояние.

Сотрудниками Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината [71] и авторами [72] предложен способ переработки селенсодержащих шламов выщелачиванием их растворами серной кислоты в присутствии окислителя: в первом случае хлората щелочного иона и окислителя; во втором - пероксида водорода (H_2O_2). При этом в [71] расход хлорат иона составляет 15-25 % и содержания окислителя 6012% от массы шлама и достигается хорошее отделение от ртути. Для выделения селена из раствора в работе [72] применяли восстановление Na_2SO_3 . Извлечение селено достигало 92,9 %.

На медном заводе Оутокумпу Пори [73] технологическая схема извлечения селена из шламов включает выщелачивание меди в присутствии воздуха, удаления никеля путем вываривания шламов в концентрированной серной кислоте при 200 °С и растворение образовавшегося сульфата никеля в воде, обжиг шламов в контролируемой газовой атмосфере при температуре 600 °С для удаления селена и плавки шламов в печи Доре.

При оптимизации условий гидрометаллургической переработки анодных шламов и установления полной характеристики их составов в Сарчешме и Хатун-Абада [74, 75] было установлено, что при обезмеживании шламов значительное влияние оказывает содержание селена из-за образования селенида меди. Растворение меди в Хатун-Абадском шламе достигало 90 % по сравнению с 40 % в Сарчешмехском при атмосферном выщелачивании.

В работе [76] определены оптимальные условия извлечения мышьяка и селена из анодных шламов рафинирования меди гидрометаллургическим способом. Установлено, что до температуры 50 °С при 30г/л [ClO] и pH=11,7 извлечение меди составляет 93,07 % селена и мышьяка 77,5 % соответственно.

В исследовании [77] предложен альтернативный метод извлечения меди и селена из шламов медных анодов, поставляемых компанией Sarkuysan Co в Турции, состоящий из двух гидрометаллургических стадий: вначале выполняют обезмеживание в серной кислоте, затем растворение селена в растворе NaOH. Метод обеспечивает эффективность извлечения селена до 86,8 % в щелочном растворе (4М NaOH) в атмосферных условиях без использования автоклава.

Авторами [78] на основании диаграммы Eh-pH предложен новый метод выщелачивания селена из шламов медных анодов, где селен присутствует в виде селенидов меди и серебра, с использованием смеси азотной и серной кислот. Оптимальными условиями извлечения селена в раствор определены: соотношение твердое вещество : жидкость 0,25 г/мл; концентрация азотной кислоты 0,5 М; концентрация серной кислоты 2М; температура выщелачивания 90 °С; время реакции 3 часа. В этих условиях степень выщелачивания селена составила 97,79 %.

Запатентован способ переработки медеэлектролитного шлама [79], включающий его обезмеживание и катодное выщелачивание селена в щелочном электролите, в котором из обезмеженного шлама удаляют соединения свинца и сурьмы, полученный шлак смешивают с катодным продуктом выщелачивания селена из медеэлектролитного шлама в соотношении (5÷10):1, затем ведут катодное выщелачивание в

щелочном электролите из полученной смеси при плотности тока 2000 – 3000 А/м². Для предотвращения кругооборота селена между катодом и анодом их разделяют проницаемой для электролита перегородкой. Способ обеспечивает снижение остаточного содержания селена в шламе в 1,5 – 2 раза.

В исследовании [80] опробован процесс содового обжига, щелочного выщелачивания, кислотного выщелачивания для последовательного удаления селена, теллура и меди из медного шлама с высоким содержанием никеля. При содовом обжиге медь, присутствующая в виде Cu_4SeTe окислялась до CuO и Cu_3TeO_6 , а селен и теллур до Ag_2SeO_4 и Cu_3TeO_6 , соответственно. Но Cu_3TeO_6 остается неактивным в этом процессе, в результате чего выщелачивается селен, а не теллур. При оптимальных условиях выщелачивалось более 97 % селена и незначительное количество теллура (6 % меди и почти весь теллур переходили в раствор при кислотном выщелачивании).

Авторами [81] проведено исследование, целью которого был поиск наиболее эффективных восстановителей для извлечения селена и теллура из растворов медных анодных шламов, из которых извлечено золото. Установлено, что гидразингидрат является наиболее подходящим восстановителем, а степень извлечения селена и теллура при оптимальных условиях составила 92,07 % и 97,81 % соответственно и дозировке гидразингидрата 0,2133 моль/л.

Авторами [82] выполнено исследование, в котором селен селективно отделен и извлечен из медного анодного шлама с помощью гидро- пирометаллургического процесса. На первом этапе растворами серной, соляной кислоты и $NaCl$ были удалены мышьяк, сурьма и висмут при этом обогащение остатка по селену составило величину 200 %. Для селективного отделения селена на второй стадии использовали сульфатизирующий обжиг при 500 °С в течение 25 минут, где удалено более 99,39 % селена.

Альтернативная существующим технология извлечения селена из анодных шламов на заводе по электролитическому рафинированию меди в Чили предложена в работе [83]. Здесь предложено выщелачивание селена в щелочно-окислительной среде ((ClO^-/OH^-)). Оптимальное растворение селена на уровне 90 % было достигнуто при $pH=11,5$, 45 °С и 0,54 М ClO^- .

Недостаточное извлечение селена обусловлено образованием AgCl , обволакивающих частицы селена.

Автоклавному выщелачиванию селена и теллура из шламов электролитического рафинирования меди посвящена работа [84]. В ней предложено окислительное выщелачивание под давлением для эффективного извлечения меди, селена и теллура, и обогащения остатка драгоценными металлами. На первой стадии кислородного автоклавного выщелачивания в серной кислоте (0,5 моль/л) при соотношении Ж:Т 10 мл/г степени выщелачивания Cu, Se и Te составили 99,54%, 96,95 % и 68,54 % соответственно. Анализ остатка показал, что остаточное содержание представлено в виде фаз Ag_2Se и TeO_2 .

Интенсивные исследования проводятся в последние годы по разработке технологической схемы переработки, включающей обжиг обезмеженного шлама, ионообменную очистку селенсодержащих поглотительных растворов и электроэкстракцию селена из биселенитного электролита с получением технического селена [85-89].

При электроэкстракции селена с разделением электродного пространства ионообменной мембраной МК 40 при анодной плотности тока 500 A/m^2 , катодной – 350 A/m^2 , $\text{pH}_{\text{исх}} = 2,5-3$ и продолжительности 5 ч извлечение селена находится на уровне 77-80 % за один цикл при высоком выходе по току.

Тяжелые цветные металлы, железо и теллур в процессе электролиза не удалялись и выводились в процессе ионообменной очистки селенистых растворов с комбинированным сорбентом, представляющим собой смесь ионитов АН-105-12-П и АН-31.

Технология обеспечила замкнутую схему регенерации электролита, отсутствие отвального гидроксида алюминия и уменьшение количества операций для получения конечного продукта.

1.3 Извлечение селена из шламов сернокислотного и целлюлозно-бумажного производства

Этот вид сырья характеризуется большим разнообразием химического и фазового состава. Шламы содержат оксиды и сульфаты тяжелых цветных металлов, железа, элементные селен

и теллур, оксиды и сульфиды мышьяка и др. В сернокислотных шлаках свинцово-цинковых предприятий присутствуют селениды цинка, ртути, свинца.

В одном из первых способов получения селена из селенсодержащих илов [90] последние нагревали в муфельной печи до 500-650 °С в отсутствие кислорода. Стекающий расплавленный селен собирали в сборнике. Извлечение селена превышало 85 %.

Другим способом извлечения селена из отходов сернокислотного производства был нагрев ила под слоем серной кислоты выше точки плавления селена, после чего селен отделяли от серной кислоты известными приемами химической технологии [91]. Выход селена достигал 96-98 % от содержащегося в шламе.

Автором [92] предложен гидрометаллургический способ извлечения селена из продуктов, содержащих селен в элементном состоянии, в котором сырье обрабатывают в автоклаве при 120-200 °С растворами едкого натра (300 г/дм³) в присутствии оксида меди. Селен в этом случае селективно отделяют от благородных и цветных металлов и выделяют из раствора известными методами.

В исследовании [93] предложена схема переработки отходов сернокислотных и бумажно-целлюлозных заводов методом хлорирования в солянокислом растворе газообразным хлором.

По предлагаемому способу исходное сырье выщелачивается 1 Н раствором соляной кислоты при Ж:Т=6:1 при интенсивном перемешивании и пропускании газообразного хлора в количестве 150-200 % от теоретически необходимого в течение 1,5-2 часов. По окончании полученный раствор нейтрализуют 10 % раствором карбоната натрия до рН=6,0-6,5 для очистки от примесей. Осадок отфильтровывают. Фильтрат используют для выделения селена диоксидом серы. Выход селена при этом составляет 95-96 %, при содержании в нем 99,90-99,98 % основного элемента.

В работе [94] для улучшения условий извлечения селена в осадок предложено после восстановления пропускать через раствор электрический ток.

Авторами [95] для предотвращения загрязнения концентрированной серной кислоты, содержащей растворенные

соединения селена, при восстановлении Se предложено использовать муравьиную кислоту при температуре 65-90 °С. Извлечение селена достигало 93-96 %, при содержании в нем 95 % основного элемента.

Одним из способов извлечения селена из шламов сернокислотного производства является сульфитный метод [96, 97], в основу которого положена обработка илов 20 % раствором сульфита натрия с образованием соли $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{SeO}_3$. После фильтрации горячего раствора вводят заправку селена, охлаждают до 30 °С и отстаивают. При этом происходит частичное разложение селениосульфата и выделяется элементный селен. Раствор фильтруют от выделившегося селена и снова используют для извлечения селена из шламов.

Современная схема извлечения селена (и теллура) из сернокислотных шламов включает дистилляционный окислительный обжиг, в результате которого селен переводится в газообразный диоксид селена, улавливаемый водой. Раствор селенистой кислоты обрабатывают бисульфитом натрия в присутствии соляной кислоты. Шламы с высоким содержанием мышьяка предварительно выщелачивают водой, 10-20 % растворами карбоната натрия или 5-7 % раствором соляной кислоты. Шламы с малым содержанием мышьяка непосредственно подвергают окислительному обжигу или спеканию с содой. При малой (0,5-1 %) концентрации селена в шламе, его обогащают флотацией с получением концентрата с содержанием 15-20 % Se с последующей переработкой по приведенной схеме.

В способе переработки селено-ртутного материала [98], включающем анодное окисление в растворе хлористого натрия с разделением электролита на католит и анолит, отделение нерастворимого остатка от анолита, смешение анолита с католитом после отделения нерастворимого остатка и обработка щелочью до остаточного содержания её 3-20 г/л с выделением осадка ртути, повторное использование оставшегося раствора в качестве анолита и католита и выделение селена из католита после достижения в нем 40-80 г/л для повышения извлечения селена перед анодным окислением селено-ртутные материалы

обрабатывают раствором хлорида натрия с концентрацией 200-350 г/л при 70-90 °С, Ж:Т (4-8):1 в течение 2-4 ч.

Авторами работы [99] разработан способ выделения ртути из ртутно-селенового шлама, включающий введение шлама в пульпу гидроксида кальция и репульпирование полученной смеси, обжиг с отводом технологических газов, содержащих пары ртути в конденсатор и конденсацию ртути из технологических газов с получением ступпы, отбивку ртути из ступпы. Репульпирование смеси осуществляют при соотношении гидроксида кальция и селена, равном (3-3,5):1 Обжиг проводят при избытке кислорода с достижением извлечения ртути в газовую фазу 99 %, с получением безртутного огарка для извлечения селена.

Загородней А.Н. (ИМиО) с сотрудниками выполнен цикл работ, посвященных изучению вещественного состава и получению селенового концентрата из шламов сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода [100-102]. Авторами проанализирован состав и способы извлечения селена из шламов. Приведены результаты крупномасштабных лабораторных испытаний и предложена гидromеталлургическая технология получения селенового концентрата. Из шлама содержащего, мас. %: 51,2 Pb; 12,5 Se; 3,21 Hg; получен концентрат, содержащий, мас. %: 0,41 Pb; 59,6 Se 15,4 Hg. Выход концентрата 20,74 % при извлечении в него свинца 0,81 %, селена 98,23 %, ртути 99,5 %.

Этими же авторами прослежено поведение свинца и селена при последовательном выщелачивании шлама сернокислотного цеха Балхашского медного завода растворами карбоната натрия и азотной кислоты [103]. Учитывая основные формы нахождения свинца и селена в шламе, свинец первоначально перевели в карбонатную форму выщелачиванием раствором карбоната натрия, свинец выводили из кека в раствор азотной кислоты. При выщелачивании карбонатного кек азотной кислотой свинец практически полностью переходит в раствор, селен остается в виде элементного и селенида ртути. Содержание селена в кек по сравнению с исходным шламом увеличилось в 5,6 раза.

Авторами [104] декларативно предложена технологическая схема переработки селено-ртутных шламов, включающая последовательные стадии: отмывки шихты селено-ртутных

шламов в серно-солянокислом растворе с применением бертолетовой соли; фильтрации пульпы с получением селенсодержащего кека и ртуть содержащего раствора; разложения селенового кека; фильтрации пульпы селенового кека с получением свинцового кека и селенсодержащего раствора; осаждение селена из раствора сернистым газом; фильтрации пульпы с получением порошкового селена и оборотного раствора; сульфитное рафинирование полученного селена от ртути; осаждения сульфида ртути; фильтрации пульпы с получением осадка сульфида ртути и раствора; цементации ртути на алюминии с использованием аппарата ЦРС. Однако технологических показателей не приведено.

В работе [105] предложен двухэтапный процесс выщелачивания для разделения и извлечения селена и ртути из шламов сернокислотного производства. На первой стадии серной кислотой селективно выделяют 94,5 % меди, при этом в раствор переходит лишь 0,89 % селена и 0,01 % ртути. На второй стадии для выщелачивания используют перекись водорода и соляную кислоту. В ходе реакции селенид в остатке восстанавливался до элементарного селена, а ртуть растворялась как HgCl_2 . Более 96 % ртути было выщелочено при 146 г/дм³ соляной кислоты, 21,8 г/л перекиси водорода, Ж:Т= 10:1, температуре 70 °С в течение 30 минут. При этом получен селен с содержанием 84,8 % основного элемента, а ртуть из раствора может быть восстановлена электролизом.

1.4. Извлечение селена из пылей свинцового производства

В свинцовом производстве селен концентрируется в основном в пылях агломерации, шахтной плавки и купеляции, которые перерабатывают, как правило, методом сульфатизации серной кислотой. При осуществлении процесса в печах кипящего слоя селен на 60-70 % возгоняется и концентрируется в шламах мокрого пылеулавливания [33]. Селен в шламах преимущественно находится в виде элементарного, селенида и селената свинца. Отличием состава шламов является высокое содержание в них (30-35 %) мышьяка.

Авторами [106] разработана схема переработки селеномышьякового кека, включающая сернокислотное выщелачивание, в результате которого мышьяк выводится в раствор и высаживается из него гидроксидом кальция, а селен концентрируется в остатке. Остаток спекают с содой при соотношении 1:1 при 600 °С в течение 4 часов. Спек выщелачивают водой, раствор после фильтрации упаривают. Селен высаживают диоксидом серы. Извлечение селена составляет 75-80 %.

Этими же авторами [109] предложена схема переработки шлама, в которой на первом этапе осуществляют сплавление его с известью, измельчение спека и выщелачивание его 3-5 % раствором карбоната натрия, с выводом после фильтрации основного количества мышьяка в отвальный кек. Раствор после фильтрации подлежит упариванию и осаждению селена диоксидом серы в присутствии соляной кислоты. Извлечение селена в технический составляет 70-75 %.

На свинцово-цинково-медном заводе компании Сьерро де Паско Корп (Перу) [107-109] селен извлекают из содовых и селитровых шлаков и пылей процесса купелирования. Шлаки выщелачивают горячей водой, затем раствор направляют на выщелачивание пылей. После фильтрации раствор нейтрализуют серной кислотой, селен из растворов высаживают при 80 °С диоксидом серы. Извлечение селена из пылей и шлаков составляет 65 %.

Разработка процесса извлечения селена из свинецсодержащих пылей Чимкентского свинцового завода по схеме флотация – гидрохлорирование выполнена в работе [110]. Промышленно опробована флотационная схема обогащения бедного по селену шлама, образующегося при сульфатизирующем обжиге свинцовых пылей, в результате которого 85-90 % селена переходило в пенный продукт при выходе флотоконцентрата 10-11%. Перевод селена из концентрата в раствор в виде селенистой кислоты осуществлен при гидрохлорировании в процессе электролиза хлорида натрия в диафрагмированном электролизере. Селен из раствора после фильтрации пульпы (из электролизера) осаждали диоксидом

серы в присутствии HCl. Извлечение селена из исходных шламов, содержащих 0,55 % Se, превысило 80 %.

В работе [111] предложено пыли КИВЦЕТ-ЦС, содержащие селен и мышьяк, перерабатывать по хлораторной технологии УК СЦК, согласно которой проводится содовое выщелачивание при концентрации 220-240 г/дм³, Ж:Т=5:1 м температуре 60-70 °С. Производят очистку от мышьяка, кек выщелачивают серной кислотой в присутствии бертолетовой соли. Селен из раствора с концентрацией селена 10-30 г/дм³ осаждают сульфитом натрия в присутствии соляной кислоты. В результате получают черновой селен с содержанием 95-97 % основного элемента. Данные о сквозном извлечении не приведены.

На основании изложенного видно, что переработка селен-содержащих пылей в присутствии свинца происходит по гидрометаллургическим схемам.

1.5. Извлечение селена из отходящих газов и сточных вод

Диоксид селена имеет высокое давление пара при относительно низких температурах, величина атмосферного давления соответствует температуре 317 °С [112] и хорошо растворим в воде. Поэтому он присутствует в заметных количествах в отходящих газах и сточных водах промышленных предприятий.

В изобретении [113] газ обжиговой печи цинкового производства, содержащий селен, ртуть и кислород в количестве 15-20 об. % предложено пропускать через слой поглотителя, содержащего 80-85 % CaO в виде извести, известняка или цементного клинкера и 15-20 % NaNO₃. Процесс ведут при температуре 700-750 °С и массовом соотношении NaNO₃ и селена равном 5,62-7,70. Селен окисляется до диоксида селена кислородом в процессе разложения азотнокислого натрия и образует селениты кальция и натрия, которые периодически выгружают. Ртуть конденсируют в трубчатом холодильнике. Степень извлечения ртути и селена составляет 98 и 94-96 % соответственно.

В патенте [114] улавливание диоксида селена из печных газов осуществляют водными растворами. Выделение селена из

растворов осуществляют электроэкстракцией при начальном значении рН не менее 2,5 для создания буферных свойств электролита и существования его в виде селенито-биселенитного раствора. Процесс ведут при катодной плотности тока 200-500 А/м², для электродов используют рутенированный титан.

В работе [115] исследована возможность получения из растворов промывной кислоты и пульпы газоходных конденсатов и селеновых кеков сернокислотных отделений комбинатов «Североникель» и «Печенганикель» селеновых концентратов и товарной продукции. Установлено, что предварительное глубокое извлечение селена из растворов газоочистки методом цементации на медьсодержащих реагентах при концентрации серной кислоты 100-170 г/л позволяет снизить содержание его до 1,0-2,4 мг/л. При этом образуется селеновый концентрат, содержащий до 48 % селена, преимущественно в виде селенида меди. Промышленные испытания подтвердили возможность глубокого извлечения селена из растворов и пульпы газоочистки при условии корректировки содержания серной кислоты до необходимых концентраций.

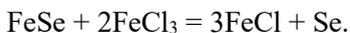
Для микробного восстановления сульфида селена из сточных вод для извлечения селена исследовано [116] микробиологическое восстановление сульфида селена (SeS₂). В этом процессе селенат восстанавливается до селенита, затем селенит восстанавливается сульфидом и выпадает в осадок в виде SeS₂.

Для биологического извлечения селена из сточных вод исследователями [117, 118] выделена *Pseudomonas stutzeri* NT-1, которая восстанавливает растворимые селеноксианионы до нерастворимого элементного селена (биоминерализация) и производит летучий диметилдиселенид (биоволатилизация из элементного селена). Скорость извлечения селена из сточных вод путем биоиспарения и биоминерализации составила 35,9 % за 120 часов и 78,8 % за 24 часа соответственно. Элементный селен очищали до чистоты 99 % и выше либо с использованием окислительно-восстановительной реакции, либо путем окислительного обжига каждого извлеченного соединения.

1.6 Извлечение селена из ртутной ступпы

В ртутных рудах часто присутствует селен, который в процессе дистилляции улетучивается совместно с ртутью и концентрируется в ступпе [97]. Содержание селена в ступпе помимо прочих примесей достигает 5-8 %. Для извлечения селена ступпу подвергают гидрохимической переработке выщелачиванием серной кислотой в присутствии оксиданта при температуре, близкой к кипению. Селен при этом почти нацело переходит в раствор, из которого при температуре 60-70 °С практически полностью высаживается диоксидом серы. Содержание селена в осадке достигает 38,5 %. Извлечение селена из осадка и его рафинирование осуществляют сульфитным способом [97].

Переработка подобного осадка – концентрата селена возможна и дистилляционным способом. Авторами [119] предложено пропускать газовую фазу, содержащую пары ртути и селена, нагретую до 800 °С через слой железной стружки. В результате этого селен взаимодействует со стружкой с образованием термически стойкого селенида железа [120], который остается в стружке, а ртуть отделяют в виде пара. Извлечение селена из селенида железа осуществляли взаимодействием со смесью хлористого и хлорного железа:



Осажденный селен отделяли фильтрацией. Позднее этими же авторами было установлено, что при температуре 80 °С за 2 часа реакция протекает довольно полно. Однако, в случае присутствия металлического железа, что имеет место в стружке, скорость разложения селенида резко падала. Последнее послужило препятствием для использования предложенного метода в производстве.

1.7 Извлечение селена из серы

При шахтной плавке медно-колчеданных руд на медный штейн и серу значительная часть селена улетучивается и конденсируется вместе с серой [97]. Содержание селена в сере

колеблется в пределах 0,015-0,05 %. Селен находится в сере в виде изоморфной примеси, включенной в восьмиатомную молекулу серы.

Одним из способов переработки серы, содержащей селен, является сжигание ее для получения оксидов серы в сернокислотном и целлюлозно-бумажном производствах, в результате чего селен концентрируется в шлаках промывных устройств газоочистительной системы, откуда его извлекают описанными выше способами.

Изысканиями по гидрометаллургической переработке селен и теллур содержащей серы [121] выщелачиванием хлорным железом было установлено, что теллур из сплава с серой может быть полностью переведен в раствор, в то время как селен, остается в сплаве.

Другим и основным способом извлечения селена из серы является ректификационный способ. В основу способа положены разные, но сопоставимые величины давления пара селена и серы. Исследованиям по определению величин давления пара компонентов системы сера-селен посвящено значительное количество публикаций [122-131], в том числе авторов настоящей работы - [132, 133], описаны установки по извлечению селена и очистки серы методом ректификации.

Нами при проведении подобных изысканий построена полная, включающая фазовый переход расплав - пар, диаграмма состояния системы селен сера и определены границы полей сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении и в вакууме и установлено отсутствие азеотропных смесей.

Технологические трудности дистилляционного разделения системы селен-сера обусловлены малой шириной указанных полей по температуре. Паровая фаза обогащена серой, однако для полного разделения сплавов на элементы требуются несколько циклов дистилляции и конденсации, что свойственно процессу ректификации. Понижение давления способствует обогащению паровой фазы серой, но не устраняет повторения испарительно-конденсационного процесса.

Извлечение селена из серы, содержащей 0,15 % селена, получаемой зейгерованием отмытого шлама анодного рафинирования никелевого фанштейна на заводе Порт-

Кольборн [97], осуществляли в ректификационной колонне, изготовленной из легированной стали, и имеющей 60 тарелок. Диаметр колонны 1,5 м; высота 27 м.

Черную серу подавали в испаритель при 135 °С, пары серы направляли в колонну с температурой 470-500 °С. Жидкую очищенную серу (при ~ 425 °С) выпускали в промежуточную емкость, охлаждали до 135 °С и разливали в изложницы. Селен при этом концентрировался в кубовом остатке до содержания ~20 %, который периодически разливали в барабаны и отправляли на дальнейшую переработку на медеплавильный завод Копер-Клифф (Канада).

1.8 Извлечение селена из вторичного и некондиционного сырья

Для извлечения селена из вторичного сырья используют преимущественно физические методы обработки, или комбинируют химические и физические методы извлечения.

В работе [134] слой селена или селенового сплава, нанесенного на полимерную ленту, сдирают струями воды под давлением 56-77 МПа с получением водной суспензии селена или его сплава. Далее из водной суспензии удаляют воду с получением селена или его сплава.

Автором [135] предложено обрабатывать цилиндрические ксерографические фоторецепторы с фотоэлектрическим слоем из мышьяк-селенового сплава 40 %-ным раствором метиламина в течение 2 часов. Затем раствор фильтровали и подвергали дистилляции для удаления водного раствора метиламина. Полученный в остатке селеновый сплав возвращали в производство.

В работе [136] для извлечения селена из селенового лома предложена фракционная дистилляция с элементами ректификации. При этом извлеченный селен подвергали переплавке с мышьяк-селеновой лигатурой (10-20 % As) которую получали смешиванием мышьяка и селена в газовой и жидкой фазе.

Извлечением селена из фоторецепторов в виде селенированных металлических цилиндров и пластин

электрофотографических аппаратов занималась группа исследователей [137, 138]. Предложена схема переработки вторичного сырья, включающая совмещенные переplав и вакуумную дистилляцию на первом этапе и ректификацию при низком давлении на втором. Определены оптимальные технологические параметры ведения процессов (температура дистилляции ~550 °С, ректификации – ~ 450 °С) и разработано оборудование для реализации процессов. В качестве конструкционного материала рекомендована легированная сталь Х18Н10Т. При этом установлено, что эффективность очистки вторичного селена методом вакуумной ректификации выше, чем методом редистилляции. Применение предложенной схемы извлечения и очистки вторичного селена позволило снизить содержание примесей в халькогене до уровня $(1-10) \cdot 10^{-4} \%$.

В работе [139] для выделения теллура и селена и других примесей из жидких отходов производства полупроводниковых термоэлектрических охлаждающих модулей предложено смешивать стоки с реагентами, содержащими ионы Fe(II), и со щелочью для перевода ионов в нерастворимые формы. Степень выделения элементов составила 95-98 %.

Авторами [140] при анализе объемов производства, динамики образования количества отходов, их состава установлено, что в промышленной практике для извлечения селена из отходов производства полупроводниковых соединений чаще всего используют вакуум-термический метод, как наиболее простой и универсальный.

В патенте [141] предложен способ переработки отходов селенида цинка, в котором проводят окисление селенида цинка при атмосферном давлении в растворе пероксодисульфата аммония с концентрацией 35-37 % при температуре 70-90 °С. Далее производят очистку черного селена сульфитно-циклическим методом.

Авторами [142] изучена возможность переработки отходов диселенида меди, индия, галлия (СIGS) путем окисления при повышенных температурах (800 °С). При окислении образовался газообразный диоксид селена, который отделяли от других элементов, остающихся в твердой фазе. При охлаждении диоксидселена может быть собран в виде кристаллов

Протестированы два метода восстановления диоксида селена до элементарного. В первом случае в качестве восстановителя использовалась органическая молекула, во втором - сернистый газ. В обоих случаях получен селен высокой чистоты.

* * *

Таким образом, переработка промпродуктов и отходов промышленности, вторичного сырья предполагает многообразие пиро- и гидрометаллургических способов извлечения селена, или их комбинации, исходя из состава последних, наличия форм соединений селена и концентрации его в сырье.

Литература:

1. *Володин В.Н., Исакова Р.А.* Дистилляционные процессы разделения сульфидных и металлических расплавов: теория и технология. Караганда: Tengri Ltd. 2015. 260 с.

2. *Maekawa T., Yokokawa T., Niwa K.* Enthalpies of mixing in the liquid state IV. Bi + Se and Sb + Se // J. Chem. Thermodynamics//1972. Vol.4. No.6. P.873-878. DOI:10.1016/0021-9614(72)90009-2.

3. *Predel B., Piehl J., Pool M.J.* Beitrag zur Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften flüssiger Thallium-Selen-, Wismut-Selen- und Antimon-Selen-Legierungen // Z. Metallkunde. 1975. Bd.66. H.7. P.388-395.

4. *Predel B., Gerdes F., Gerling U.* Berücksichtigung der Assoziation in der Dampfphase bei Aktivitätsbestimmungen und Revision der Aktivitäten flüssiger Legierungen der Systeme Selen-Thallium, Selen-Wismut und Selen-Antimon // Z. Metallkunde. 1979. Bd.70. H.2. S.109-112.

5. *Sullivan C.L., Prusaczyk L.E., Carlson K.D.* Molecules in the equilibrium vaporisation of antimony sulphide and selenide // J. Chem. Phys. 1970. V.53. P.1289-1290.

6. *Bagdavadze J., Chagelishvili R., Gagnidze n., Kandelaki A., Rasmadze R., Tsikaridze Z.* Study of High-Temperature Process for Obtaining Antimony Sulfide and Metallic Sb // Bull. Georg. Natl. Acad. Sci.2013. Vol.7 No.2. P.75-79.

7. *Shi Chuang, Li Na, Zhang Weibin.* Thermodynamic assessment of the Sb-S and In-S binary systems // International J.

Materials Research. 2021. Vol.112. No.5 P.373-381. DOI: 10.1515/ijmr-2020-7951.

8. *Aliiev F.R., Orujlu E.N., Babanly D.M.* Thermodynamic Properties of the Sb_2Te_3 Compounds // Azerbaijan Chemical Journal. 2021. No.4. P53-59.

9. *Ильяшева Н.А.* Исследование системы $Cu_2S-Sb_2S_3$ при 320-400 °С // Неорганические материалы. 1973. Т.9. №10. С.1677-1679.

10. *Ибрагимов Е.Т., Шендяпин А.С., Нестеров В.Н., Хобдабергенов Р.Ж.* Давление пара в системе $Sb_2S_3-Cu_2S$ / Тр. Института металлургии и обогащения АН Каз ССР. 1977. Т.52. С.61-65.

11. *Yong Hack Lee, Kimio Itagaki.* Thermodynamic Study of Liquid Sb-S and Sb_2S_3-FeS Systems by the Use of a Drop-Calorimeter // Trans.JIM. 1986. Vol.27. No.12. P.987-995.

12. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Исакова Р.А., Шендяпин А.С., Требухов С.А.* Равновесие жидкость-пар в системе халькозин-антимонит при низких давлениях // Вестник НАН РК, 2010, № 3, С.45-51.

13. *Dong Zh., Li L., Xiong H., Liu G., Wang Y., Zhou Zh., Xu B., Yang B.* Application of modified molecular interaction volume model for phase equilibrium of $PbS-Sb_2S_3$ system in vacuum distillation // Vacuum. 2022. Vol.20. No.7. 111067 DOI:10.1016/j.vacuum.2022.111067

14. *Кенжалиев Б.К., Требухов С.А., Володин В.Н., Требухов А.А., Тулеутай Ф.Х.* Извлечение селена из промпродуктов металлургического производства // Комплексное использование минерального сырья. 2018. №4. С.56-64.

15. *Nitsenko A., Volodin V., Linnik X., Burabaeva N., Tuleutai F.* Behavior of Copper Chalcogenides During Vacuum-Thermal Processing // Metalurgija (Zagreb). 2023. V.62. No.1. P.125-128.

16. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Челохсаев Л.С.* Основы вакуумной пиротермии полиметаллического сырья. Алма-Ата: Наука, 1973. 255 с.

17. *Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П.* Термическая диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата: 1978, 272 с.

18. *Вайсбурд С.Е.* Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. М.: Металлургия, 1996. 304 с.

19. *Дутчак Я.И., Коренчук Н.М., Коренчук С.В.* Исследование давления пара и термодинамический анализ сплавов системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{Te}$. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1975. Т.11. №2. С.201-203.

20. *Дутчак Я.И., Коренчук Н.М., Коренчук С.В., Федышин Я.И.* Термодинамические свойства твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{Te}$. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1975. Т.11. №2. С.204-206.

21. *Бурылев Б.П., Цемехман Л.Ш., Федорова Н.Н.* Активность серы, селена и теллура в жидкой меди // ЖФХ. 1975. Т.49. №12. С.3112-3114.

22. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997. Т.2. 1024 с.

23. *Бурабаева Н.М., Володин В.Н., Требухов С.А., Ерсайынова А.А.* Термодинамика образования и испарения сплавов селен-сера // Комплексное использование минерального сырья. 2016. №1. С.48-53

24. *Володин В.Н., Бурабаева Н.М., Требухов С.А. Ерсайынова А.А.* Фазовая диаграмма селен – сера при давлениях $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$ МПа // ЖФХ. 2016. Т.90. №11. С.1663-1668.

25. *Карякин Н.И., Быстров К.Н., Киреев П.С.* Краткий справочник по физике. М.: Высшая школа, 1964. 574 с.

26. Физические величины. Справочник. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 2007. 856 с.

27. *Yong Nian Dai, Bing Yang.* Vacuum Metallurgy of Non-Ferrous Metals. Beijing: Metallurgical Ind. Press. 2000. V.3. 547 p.

28. *Мальшеев В.П., Турдукожаева А.М., Оспанов Е.А., Саркенов Б.* Испаряемость и кипение простых веществ. М.: Научный мир, 2010. 304 с.

29. *Володин В.Н., Требухов С.А., Бурабаева Н.М., Ниценко А.В.* Фазовые равновесия расплав – газ и диаграммы состояния системы селен – теллур // ЖФХ. 2017. Т.91. №5. С.754-758.

30. *Новоселова А.В., Пашилкин А.С.* Давление пара летучих халькогенидов. М.: Наука, 1977. С.41.

31. Термические константы веществ. Справочник. Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ АН СССР, 1972. Т.6. 369 с.
32. Аббасов А.С., Азизов Т.Х., Алиева Н.А. и др. Исследование термодинамических свойств теллуридов меди. М., 1976. – 6 с. – Деп. в ВИНТИ 06.05.76., №1587-76 Деп.
33. Richardson F.D., Jeffes H.E. The thermodynamics of substances of interest in iron and steel making // J. Iron and Steel Institute. 1952. V.171. P.165-168.
34. Placente V., Scardala P., Fontana D. Decomposition pressure and standard enthalpies of sublimation and formation of iron monoselenide // J. Alloys and Compounds. 1992. V.189. №2. P.263-267.
35. Ipser H., Komarek K.L. Thermodynamic Properties of Iron – Tellurium Alloys // Monats. Chem. 1974. Bd.105. №6. P.1344-1361.
36. Елагина Е.И., Абрикосов Н.Х. Исследование системы PbTe – PbSe // Доклады АН СССР. 1956. Т.111. №2. С.353-354.
37. Simpson D.R. The binary System PbS – PbSe // Econ. Geology. 1964. V.59. №1. P.150-153.
38. Соколов В.В., Долгих В.А., Пашилкин А.С., Новоселова А.В. Давление насыщенного пара в системе PbTe – PbSe // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1969. Т.5. №2. С.279-282.
39. Volodin V.N, Trebukhov S. A., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M., Linnik X.A. Distribution of antimonium chalcogenides under conditions of vacuum thermal processing of mattes // Complex Use of Mineral Resours. 2023; 326(3):88-95. DOI:10.31643/2023/6445.32
40. Lee J.C., Kurniawan K., Chung K.W., Kim S. Metallurgical Process for Total Recovery of All Constituent Metals from Copper Anode Slimes: A review of Established Technologies and Current Progress // Metals and Materials International. 2020. V.27. Is.7. P.2160-2187. DOI:10.1007/s12540-020-00716-7.
41. Liu Gonggi, Wu Yufeng, Tang Aijun, Pan De'an, Ki Bin. Recovery of scattered and precious metals from copper anode slime by hydrometallurgy: A review // Hydrometallurgy. 2020. V.197. 105460. DOI:10.1016/j.hydromet. 2020.105460.
42. Масленицкий И.Н. Флотационно-автоклавная схема обработки анодных шламов никелевого электролиза // Цв. металлы. 1959. №7. С.36-40.

43. *Полукаров А.Н.* К вопросу извлечения селена и теллура из электролитных шламов: автореф. канд. техн. наук. – Свердловск: УПИ, 1960. 13с.

44. *Кудрявцев А.А., Лекае В.М., Елкин Л.Н., Устюгов Г.П.* Аппаратурно-технологическое оформление термического процесса получения селена и теллура // Тр. МХТИ. 1961. Вып. 35. С.119-124.

45. *Emicke K.* Über metallurgische Probleme beim Verschmelzen selenhaltiger Kupferelektrolise-Schlämme // Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen. 1962. Bd.15. H.1. S.15-20.

46. *Бондин С.М.* Извлечение селена и теллура из шламов медного электролиза методом автоклавного выщелачивания / Автоклавные методы переработки минерального сырья. М.-Л.: Наука, 1964. С.16-19.

47. *Букетов Е.А., Байкенов Х.И., Угорец М.З. и др.* Автоклавное извлечение селена из медеелектролитных шламов // Цв. металлы. 1968. №9. С.72-74.

48. *Букетов Е.А.* Извлечение селена и теллура из медеелектролитных шламов: автореф. докт. техн. наук. – Караганда: МИСИС. 1966. 43 с.

49. А.С. № 471806 СССР. Способ извлечения селена из селенсодержащих продуктов выщелачиванием / Букетов Е.А., Угорец М.З., Костиков А.И. и др.; опубл. 25.10.77.

50. А.С. № 979517 СССР. Способ извлечения селена из медеелектролитных шламов / Грейвер Т.Н., Козырева Т.А., Петров Г.В.: опубл. 07.12.82.

51. *Мастюгин С.А.* Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки медеелектролитных шламов: автореф. докт. техн. наук: 05.16.02 – Екатеринбург: ФГАОУ ВПО Ур. Фед университет, 2014. 46 с.

52. *Топоркова Ю.И., Лобанов В.Г., Воинков Р.С.* Перспективные технологии переработки полупродуктов шламового производства/ Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов: Матер. 5 Всесоюзной научно-практ. конф. Иркутск. 2015. С.54-56.

53. *Угорец М.З., Пивоваров Л.С., Семина О.И. и др.* Исследования по извлечению селена из медеелектролитных

шламов методом катодной обработки в щелочных растворах / Химия и технология серы, селена, теллура. Алма-Ата: Наука. Тр. ХМИ АН Каз ССР. 1978. Т.28. С.73-90.

54. Патент РФ №2063456. Способ переработки медьэлектролитных шламов/Алагузов А.Х., Харьковская Л.А., Хван В.Т. и др.: опубл.10.07.96.

55. Патент РФ №2541231. Способ переработки концентрата флотации медьэлектролитного шлама / Чумарев В.М., Уполовникова А.Г., Мастюгин С.А. и др.: опубл.01 09.16.

56. Патент КНР №102086029. Метод извлечения селена из селен содержащих материалов / Ву Д., Ву З., Чжао Т.: опубл. 08.06.11.

57. *Мардарь И.И., Петров Г.В.* Изучение процессов обезмеживания селенистых медных цементатов в кислой среде//Интернет-журнал НАУКОВЕДЕНИЕ, 2015. Т.7, №2. <http://naukovedenie.ru/PDF/55TVN215.pdf>.

58. *Мардарь И.И.* Гидрометаллургическое извлечение селена из продуктов экстракционной переработки промывной кислоты медного производства: дисс. канд. техн. наук: 05.16.02 – ФГБОУ Национальный минерально-сырьевой ун-т «Горный» 2015. 120 с.

59. *Букетов Е.А., Малышев В.П.* Извлечение селена и теллура из медьэлектролитных шламов. Алма-Ата: Наука. 1969. 206 с.

60. *Барабощкин Н.Н., Гаев А.И.* Обработка электролитного шлама на Нижнее-Кыштымском заводе // Цв. металлы. 1934. №7. С.35-38.

61. *Диев Н.П., Олесова А.И., Пименов И.В., Кадников Б.Т.* Окисление селенистой меди // Тр. Ин-та металлургии УФАН СССР. 1957. Вып.1. С.52-58.

62. *Ветренко Е.А., Диев Н.П., Олесова А.И.* Применение радиоактивных изотопов для изучения перехода цинка и селена в газовую фазу // Тр. Ин-та металлургии УФАН СССР. 1958. Вып.2. С.63-71.

63. *Исихара Т.* Изучение основ металлургии селена. Сообщение 1. Окислительный обжиг селенидов серебра и меди // J. Mining Inst. Kyushu. 1960. V.28. P.519-533. (Перевод с японского. М., 1962).

64. Пономарев В.Д., Букетов Е.А., Угорец М.З., Тарасенко В.З. Исследование по обжигу в кипящем слое медеэлектролитных шламов с содой // *Металлургич. и химич. промышленность Казахстана* 1959. №1. С.39-45.

65. Колесников Н.А., Козьмин Ю.А., Гецкин Л.С. Спекание медеэлектролитных шламов с содой в кипящем слое // *Цв. металлы*. 1965. №4. С.62-63.

66. Букетов Е.А., Галимова С.А., Курр Л.Д. и др. Полупромышленные испытания обжига-спекания медеэлектролитных шламов с содой в шахтной печи // *Цв. металлы*. 1966. №12. С.50-52.

67. Малышев В.П., Шкодин В.Г., Курр Л.Д. и др. Полупромышленные испытания шахтной печи с автоматическим регулированием температуры для спекания медеэлектролитных шламов с содой // *Цв. металлы*. 1968. №3. С.30-32.

68. Тищенко А.А., Смирнов В.И. Условия образования селенита и селената натрия при спекании селенида серебра с кальцинированной содой // *Изв. ВУЗов. Цв. металлургия*. 1962. №3. С.49-52.

69. Тищенко А.А., Смирнов В.И. Термодинамика и экспериментальное изучение реакций образования селенита и селената натрия при спекании селенида меди с содой // *Докл. АН СССР*. 1962. Т.145. С.863-866.

70. Мастюгин С.А., Нечвоглов О.В., Чумарев В.М., Селиванов Е.Н. Технология переработки концентрата селенида серебра // *Хим. технология*. 2013. №11. С.688-693.

71. Авт. Свидетельство СССР № 594785. Способ переработки селен содержащих шламов. Бусаргина А.П., Яцук В.В., Пашков Г.Л., Коротин Ф.Д., Баянжанов Т.Ш., Алибаев Б.М.: опубли. 25.04.1980.

72. Dong Zhonglin, Jiang Tao, Xu Bin, Yang Junkui, Chen Yanzhu, Li Qian, Yang Yongbin. Comprehensive recoveries of selenium, copper, gold, silver and lead from a copper anode slime with a clean and economical hydrometallurgical process // *Chemical Engineering Journal*. 2020. V.393. 124762. DOI:10.1016/j.cej.2020.124762.

73. Hyvarinen O., Lindroos L., Rosenberg E., Yllo E. Selenium and precious metals recovery from copper anode slimes at Outokumpu-Pori refinery // *Journal of Metals*. 1983. V.35. Is.12. P.108-108.

74. *Abdollahy M., Shafaei S.Z.* Optimized leaching conditions for selenium from Sar-Cheshmeh copper anode slimes // *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering-International English Edition*. 2004. V.23. Is.2. P.101-108.

75. *Alaviyan M., Shakibania S., Mokteli M., Sheibani S.* Full Characterization of Sarcheshmeh and Khatoon-Abad Copper Anode Slimes: Characterization Impact on the Decopperization Operation // *International Journal of Engineering*. 2023. V.36. Is.5. P.934-945. DOI: 10.5829/ije.2023.36.05b.10

76. *Galvez E.D.* Optimization of operational conditions to recover arsenic and selenium from anode slimes // *Ingenieria Quimica*. 2006. Is.29. P.62-73.

77. *Kikic Y., Rftral G., Timur S.* An investigation of bcopper and selenium recovery from copper anode slimes // *International Journal of mineral Processing*. 2013. V.124. P.75-82. DOI: 10.1016/j.minpro.2013.04.006.

78. *Li Xue-jiao, Yang Hong-ying, Jin zhe-nan, Tong Lin-lin, Xiao Fa-xin.* Selenium Leaching from Copper Anode Slimes Using a Nitric Acid-Sulfuric Acid Mixture//*Metallurgist*. 2017. V.61. Is.3-4. P.348-356. DOI: 10.1007/s11015-017-0500-2.

79. Патент РФ №2534093. Способ переработки медэлектродлитного шлама / Ашихин В.В., Лобанов В.Г., Мاستюгин С.А., Королев А.А., Воинков Р.С., Хафизов А.Т. опубл. 27.11.2014.

80. *Lu Dian-kun, Chang Ying-feng, Yang Hong-ying, Xie Feng.* Sequential removal of selenium and tellurium from copper anode slime with high nickel content// *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* / 2015. V.25 Is.4. P.1307-1314. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63729-3.

81. *Zhang Fu-yuan, Zheng Ya-jie, Peng Guo-min.* Selection of reductants for extracting selenium and tellurium from degoldized solution of copper anode slimes // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017. V.27. Is.4. P.917-924. DOI: 10.1016/S1003-6326(17)60108-0.

82. *Zeng Yanliang, Zou Jianbo, Liao Chunfa, Liu Fupeng, Zhou Xun.* Selective separation and recovery of selenium from copper anode slime by compound leaching followed by sulfate roasting // *Minerals Engineering*. 2022. V.186. 107749. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107749

83.. *Melo E., Hernandez M.C., Benavente O., Quezada V.* Selenium Dissolution from Decopperized Anode Slimes in ClO⁻/OH⁻ Media // Minerals. 2022. V.12. Is.10. 1228. DOI: 10.3390/min12101228.

84. *Rao Shua, Liu yi, Wang Dongxing, Cao Hongyang, Zhu Wei, Yang Rui, Duan Lijuan, Liu Zhingiang.* Pressure leaching of selenium and tellurium from scrap copper anode slimes in sulfuric acid-oxygen media // J. of Cleaner Production. 2021 V.278. 123989. DOI: 10.1016/j.jclepro. 2020. 123989.

85. *Чернышев А.А., Петров Г.В., Бельский А.М., Ковалев В.Н.* Переработка медных шламов: современное состояние и перспективы // *Металлург.* 2009. №5. С.54-56.

86. *Чернышев А.А., Петров Г.В., Бельский А.М., Ковалев В.Н.* Современные технологии переработки медеэлектролитных шламов // *Цв. металлургия.* 2009. №4. С.20-24.

87. Патент РФ №239256. Способ извлечения селена при переработке шламов электролиза меди / Грейвер Т.Н., Петров Г.В., Чернышев А.А., Ковалев В.Н.: опубл. 27.06.10.

88. *Чернышев А.А.* Безреагентный электрохимический способ извлечения селена при переработке шламов электролиза меди: дисс. канд техн. наук: 05.16.02. – Санкт-Петербург: С.-Петербург. Гос. гор. тн-т им. Плеханова. 2010. 102 с.

89. *Петров Г.В., Чернышев А.А., Ковалев В.Н., Андреев Ю.В.* Совершенствование технологии попутного получения селена при переработке анодных шламов электролиза меди // *Записки горного института.* 2011. Т.192. С.58-60.

90. А.С. №60545 СССР. Способ получения селена / Казанцев А.В.: опубл. 1941.

91. А.С. №58836 СССР. Способ извлечения селена из содержащих его отходов сернокислотного производства / Бельская М.С.: опубл. 31.01.41.

92. А.С. № 133467 СССР. Гидрометаллургический способ совместного извлечения селена и теллура из продуктов, содержащих селен и теллур в элементарном виде / Евлаш Ю.Н.: опубл. 1960.

93. *Киндяков П.С., Сафонов В.В.* Извлечение селена и теллура из отходов сернокислотных заводов // *Изв. ВУЗов. Цв. металлургия.* 1962. №1. С.107-110.

94. А.С. № 159807 СССР. Способ извлечения селена / Нестеров В.Н., Исакова Р.А., Кляхин К.С., Слонимский Н.С.: опубл. 1964.

95. А.С. № 420235 СССР. Способ извлечения селена / Елифанов В.С., Коняхина Л.В., Жукова А.А., Бернацкий Ю.П.: опубл. 18.11.74.

96. А.С. № 64707 СССР. Способ получения селена из его смесей / Голянд С.М., Ткачева Е.А.: опубл. 31.05.45.

97. *Чижиков Д.М., Счастливый В.П.* Селен и селениды. М.: Наука. 1964. 320с.

98. А.С. № 1503326. Способ переработки селено-ртутного материала / Эннс И.И., Козьмин Ю.А. Сычева Е.А.: опубл. 10.09.1999.

99. Патент РФ № 2425160. Способ выделения ртути из ртутно-селенового шлама / Рожок В.И., Шевченко А.А. Опубл. 27.07.2011.

100. *Загородняя А.Н.* Шлам сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода – альтернативный источник получения селена на предприятии. Обзор // Комплексное использование минерального сырья. 2018. №4. С.46-55.

101. *Zagorodnyaya A.N., Linnik K.A., Sharipova A.S., Akchulakova S.T.* Preparing the Slime of the Sulfuric-Acid Workshop of the Balkash Copper-Smelting Plant to Study Selenium Material Composition // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. V.54. Is.5. P.1083-1089. DOI:10.1134/S0040579520050243.

102. *Zagorodnyaya A.N., Sharipova A.S., Linnik K.A., Ruzakhunova G.S.* Obtaining selenium concentrate from the slime of the sulfuric workshop of the Balkhash copper plant and extracting selenium from it into solution // Комплексное использование минерального сырья. 2020. Is.4. P.11-24. DOI: 10/31643/2020/6445.32.

103. Шарипова А.С., Линник К.А., Загородняя А.Н., Бахытулы Н. Поведение свинца и селена при последовательном выщелачивании шлама сернокислотного цеха Балхашского медного завода растворами карбоната натрия и азотной кислоты // Цветные металлы. 2021. №4. DOI: 10.17580/tsm.2021.04.06.

104. *Саденова М.А., Мадениетов Д.Ж.* Актуальность и перспективы преработки шламов сернокислотного производства

с получением товарных селена и ртути // Молодой ученый. 2020. №5. С.62.64.

104. *Chen Feixiong, Liu fupeng, Zhou Songlin, Wang Jinliang, Zeng Yanliang, Liao Chunfa.* Selective separation and recovery of selenium and mercury hazardous acid sludge obtained from the acid-making process of copper smelting plants // Hydrometallurgy. 2023. V.221. 106133. DOI: 10.1016/j.hydromet.2023. 106133.

106. *Айдарова П.И., Козьмин Ю.А.* Извлечение селена из пылей свинцового производства // Горное дело, обогащение и металлургия. Тр. ВНИИЦветмет. 1960. №6. С.402-411.

107. *Koepfel W.E., Shellingner A.K.* Extraction of some less common metals for smelter and refinery intermediates at La Oroya, Pery / Extraction and refinind of the rarer metals. London. 1956. P.96-106.

108. *Jacobi Y.S., Wadia B.H.* Betterments in the Quality of Refined Lead-Bull of the Just // Min. and Metallurgy. 1958. V.67. №614. part 4. P.141-159.

109. *Лексин В.Н.* Извлечение селена и теллура в процессах комплексной переработки полиметаллического сырья на свинцовых и цинковых заводах капиталистических стран // Металлург. и химическая промышленность Казахстана. 1961. №5. С.129-133.

110. *Бийсеитов А.А.* Исследование и разработка способа извлечения селена из свинецсодержащих пылей: автореф. канд. техн. наук: 05.16.03 – Алма-Ата: ИМиО АН КазССР. 1973. 26 с.

111. *Валиев Х.Х.* Физико-химические основы поведения рессеянных редких элементов в автогенных процессах и технологии комплексной переработки свинецсодержащего сырья: автореф. докт. техн. наук:05.16.03 – Алма-Ата: ИМиО НЦ КПМС РК. 1997. 52 с.

112. *Кудрявцев А.А.* Химия и технология селена и теллуоа. М.: Высшая школа. 1961. 285 с.

113. А.С. № 1366191 СССР. Способ извлечения селена и ртути из газов / Кочегарова М.И., Строителев М.И., Лысенко В.Э.: опубл. 15.01.1988.

114. Патент РФ № 2393256. Способ извлечения селена из шламов электролиза меди / Грейвер Т.Н., Петров Г.В., Чернышев А.А., Ковалев В.Н. олубл. 27.06.2010.

115. Арешина Н.С., Касиков А.Г., Мальц И.Э., Зенкевич Т.Р. Извлечение селена из продуктов газоочистки ОАО «Кольская ГМК»//Цветные металлы. 2011. №11. С.62-65.

116. *Hageman S.P.W., van der Weijden R.D., Stams A.J.M., van Cappellen P., Buisman C.J.N.* Microbial selenium sulfide reduction for selenium recovery wastewater // Journal of Hazardous Materials. 2017. V.329. P110-119. DOI 10.1016/j.jhazmat.2016.12.061

117. *Otsuka O., Yanaba Y., Yoshikawa T., Yamashita M.* Investigation of Selenium Recovery on Oxidizing Roasting of “Bio-Selenium” // Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. 2015. V.79. Is.6. P330-337. DOI 10.2320/jinstmet.2015008.

118. *Otsuka O., Yamashita M.* Selenium recovery from wastewater using the selenite-reducing bacterium *Pseudomonas stutzeri* NT-1 // Hydrometallurgy. 2020. V.197. 105470. DOI 10.1016/j.hydromet/2020.105470.

119. 56. А.С. № 149765 СССР. Способ извлечения селена из шламов/Цефт А.Л., Исакова Р.А., Нестеров В.Н.: опубл. 1962.

120. *Володин В.Н., Требухов С.А., Бурабаева Н.М. и др.* Фазовая диаграмма железо-селен при низком давлении // Комплексное использование минерального сырья. 2016. №3. С.53-56.

121. *Цефт А.Л., Смолина Л.П., Троицкая Л.Н. и др.* К вопросу извлечения селена и теллура из их сплавов с серой // Тр. Вост.-Сиб. филиала СО АН СССР. 1960. Вып.25. С.60-63.

122. *Журавлева М.Г., Чуфаров Г.И.* О разделении серы и селена//ЖПХ. 1951. Т.24. №1. С.28-31.

123. *Альтишулер О.В., Звиададзе Г.Н., Чижиков Д.М.* Изучение равновесия жидкость – пар в системе сера – селен // ЖНХ. 1957. Т.2. №7. С.1581-1586.

124. *Лапина Л.М.* Исследование бинарной системы сера-селен в области низких концентраций селена // ЖНХ. 1958. Т.3. №6. С.1386-1390.

125. *Девярых Г.Г., Односецев А.И., Умили В.А.* Равновесие жидкость – пар в системе сера – селен // ЖНХ. 1962. Т.7. №8. С.1928-1932.

126. *Девярых Г.Г., Умили В.А., Руновская И.В.* Равновесие жидкость – пар в системе сера - селен при повышенном давлении // ЖНХ. 1963. Т.8. №1. С.149-152.

127. Умили́н В.А., Агафо́нов И.Л., Корне́в Л.Н., Де́вятых Г.Г. Масс-спектр смеси сера-селен // ЖНХ. 1964. Т.9. №10. С.2491-2493.
128. Rao Y.K. Composition of liquid-saturated selenium vapor // Met. Trans. 1983. V.B14. №1-4. P.308-311.
129. Де́вятых Г.Г., Умили́н В.А., Аглиу́лов Н.Х., Куце́пин В.Ф. Равновесие жидкость-пар в системе сера-селен // ЖНХ. 1965. Т.10. №7. С.1647-1652.
130. El Ela A.H. Abou, Sharaf K.A., Labib H.H.A. Viscosity of liquid selenium and selenium-sulphur mixtures // Appl. Phys. 1981. V.A26. №3. 3.203-206.
131. Буле́р П.И., Протасо́ва Л.Г., Власо́ва С.Г. Поверхностное натяжение расплавов селен-сера // ЖФХ. 1986. Т.60. №8. С.1954-1957.
132. Володи́н В.Н., Бурабае́ва Н.М., Требу́хов С.А. и др. Фазовая диаграмма селен – сера при давлениях $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-1}$ МПа // ЖФХ. 2016. Т.90. №11. С.1663-1668.
133. Бурабае́ва Н.М., Володи́н В.Н., Требу́хов С.А., Ерсайи́нова А.А. Термодинамика образования и испарения сплавов селен-сера // Комплексное использование минерального сырья. 2016. №1. С.48-53.
134. <http://www.chemical-analysis.ru/izvlechenie-metallov-i-neorganicheskikh-soedinenii-iz-otkhodov/izvlechenie-metallov-i-neorganicheskikh-soedinenii-iz-otkhodov-0311.html>
135. Патент США №4097273. Способ извлечения и очистки мышьяк-селеновых сплавов/Гюнтер В.Х.Х.: опубл. 27.06.78.
136. Патент США № 4097267. Способ переработки селенового лома, содержащего мышьяк/Баккаро Г.П., Сейтц Дж. Ф.: опубл. 27.06.78.
137. Шкуропате́нко В.А., Лаврено́вич А.Г., Лаврено́вич Ю.С. и др. Переработка отходов селеновых электрофотографических носителей физическими методами // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2003. №5. С.19-24.
138. Ажа́жа В.М., Патиро́в И.И., Шкуропате́нко В.А. и др. Рафинирование вторичного селена дистилляционными методами // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2004. №6. С.21-23.

139. *Ильин В.И., Колесников В.А., Кузнецова Е.А.* Процесс выделения теллура, селена и других примесей из жидких отходов производства полупроводниковых термоэлектрических охлаждающих модулей // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. 2006. №1. С.73-74.

140. *Гаврилюк Ю.Н., Хасанов А.Т., Залесов М.Д.* Извлечение простых веществ из отходов полупроводниковых соединений // Экологична безпека. 2009. №3. С.56-59.

141. Патент РФ № 2376242. Способ переработки отходов селенида цинка / Лисичкин И.Н., Иваненко Л.В. опубл. 20.12.2009.

142. *Gustafsson F.M.K., Foreman M.R.S., Ekberg C.* Recycling of high purity selenium from CIGS solar cell waste materials // Waste Management. 2014. V.34. Is.10. P1775-1782. DOI 10.1016/j.wasman.2013.12.021.

Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В ДВОЙНЫХ СЕЛЕН СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

Промпродукты, содержащие селен, и некондиционный селен отличаются разнообразием химического состава и сложностью технологической схемы переработки такого материала, сочетающей пиро- и гидрометаллургические процессы.

Межгосударственным стандартом [1] на технический селен марок СТ 1 и СТ 0 предусмотрены ограничения по содержанию железа, меди, свинца, ртути, теллура, мышьяка серы и алюминия. Для селена высших марок лимитировано содержание в общем количестве, помимо указанных, около двадцати примесных элементов [2].

В связи с тем, что в настоящей работе рассматриваются преимущественно дистилляционные способы извлечения селена из промпродуктов с получением в конечном итоге элемента технических марок, представилось целесообразным рассмотреть физико-химических процессов, касающихся термодинамики жидких селен содержащих расплавов и парожидкостного равновесия указанных двойных летучих смесей и трудноудаляемой сурьмы.

Определяющими факторами для разделения расплавленных систем испарением на составляющие являются равновесие жидкость-пар и границы поля сосуществования жидкого сплава и пара: температура кипения и состав пара в зависимости от состава раствора на диаграмме состояния. Данные об этом позволяют судить о возможности разделения системы на составляющие испарением одного или нескольких компонентов сплава или отсутствии таковой.

Некоторые двойные системы на основе селена рассмотрены ранее [3] на основании результатов исследований, других авторов, однако полученные нами в последнее время новые сведения и экспериментальные данные позволяют уточнить сделанные выводы и скорректировать границы парожидкостного равновесия в системах, имеющих в своем составе селениды металлов.

Подобные исследования расплавленных систем затруднены высокими температурами кипения растворов, активностью селена и селенидов по отношению к приборным материалам, трудностью определения концентрации компонентов в паровой фазе, равновесной со сплавом, а также проблемой приборного оформления эбулиометрических измерений.

В связи с отсутствием процесса кипения жидких расплавов (за редким исключением) из-за высокой плотности образующих их компонентов, за температуру кипения принимали температуру, при которой сумма парциальных давлений элементов, составляющих систему, равна атмосферному (0,1 МПа) или другому давлению, соответствующему условиям вакуумных технологий. Состав паровой фазы над раствором определенного состава рассчитывали, как отношение парциального давления пара компонента к интегральному давлению в системе.

Подробно материалы, касающиеся построения фазовых переходов расплав – пар и интерпретации полученных результатов, приведены в более ранних работах [3-5] и здесь не изложены.

Состав пара над расплавами селена и селенидов металлов отличается сложностью. Так над селенидом алюминия [6] масс-спектрометрическим методом установлено наличие ионов $AlSe^+$, Al_2Se^+ , $Al_2Se_2^+$ и $AlSe_2^+$, над селенидом меди - ассоциации селена: Se_2 , Se_3 , Se_4 , Se_5 , Se_6 , Se_7 и Se_8 [7-9].

В этой связи определение величин давления пара более летучего компонента определяли методом точек кипения, не требующим учёта массового молекулярного состава паровой фазы, основанного на резком увеличении скорости испарения летучего компонента вблизи выравнивания давления насыщенного пара металла и заданного давления инертного газа.

В случае присутствия в паровой фазе сопоставимого количества второго компонента статическим методом определяли количество одного из составляющих в паровой фазе, а давление пара его находили произведением суммарного давления пара, определенного методом точек кипения, на долю компонента в паровой фазе.

2.1. Способ определения и расчета величин парциального давления пара в двойных системах

Определение парциального давления пара представлено на примере системы $\text{Al}_2\text{Se}_3\text{-Se}$, где давление пара селена имеет значительно большую величину по сравнению с сесквиселенидом алюминия

Схема установки для определения давления пара методом точек кипения приведена на рис. 2.1

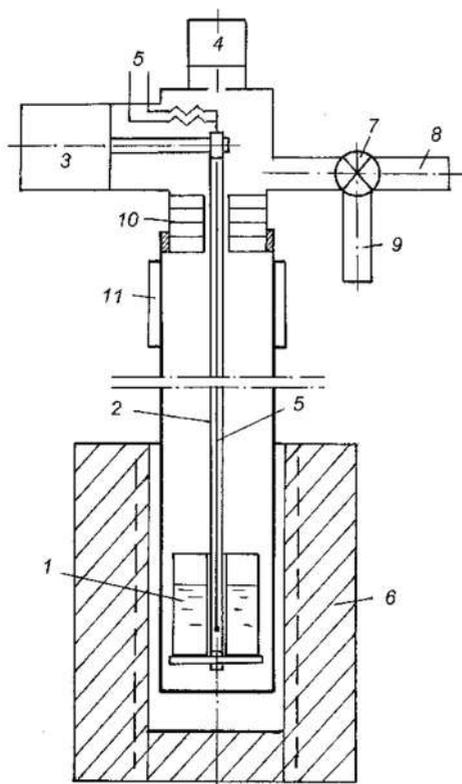


Рис. 2.1. Схема установки для определения давления пара: 1 – тигель; 2 – подвеска; 3 – система измерения веса; 4 – система измерения давления; 5 – термопара; 6 – электропечь; 7 – кран-натекатель; 8 – канал эвакуации газов; 9 – канал подвода инертного газа; 10 – экран; 11 – кессон.

Установка представляет собой реторту, выполненную из двух частей: нижнюю, размещенную в электропечи с автоматическим поддержанием температуры, и верхнюю, выполненную из кварцевого стекла. Внутри реторты на полый

подвеске установлен тигель с навеской сплава. Внутри подвески на уровне расплава в тигле размещен спай платина-платинородиевой термпары.

Подвеска опирается на весы системы измерения убыли массы, размещенные в верхней части реторты. Части реторты сочленены с использованием резинового уплотнения, вынесенного из зоны высоких температур. Нижняя и верхняя части реторты разделены экранами для снижения теплового потока из зоны высоких температур. В верхней части реторты расположены система измерения давления, каналы для эвакуации газов, заполнения аргоном и выходы концов термпары. Системы измерения убыли массы, давления, температуры имеют выход сигналов на многоточечный потенциометр с фиксацией измерений на диаграммной ленте.

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. Навеску сплава (до 2 г) помещали в тигель, который устанавливали на подвеске в реторте. Из реторты дважды эвакуировали газы вакуумным насосом и заполняли аргоном. После этого помещали нижнюю часть реторты в изотермическую зону предварительно нагретой электропечи. Нагрев реторты осуществляли при избыточном давлении 2-5 кПа с открытой системой подвода инертного газа для подавления процесса испарения составляющих и компенсации повышения давления в реторте из-за расширения газа при нагреве. При достижении навеской сплава заданной температуры, начинали эвакуацию аргона из объема реторты при поддержании постоянной температуры сплава (изотермический вариант). При этом синхронно фиксировали убыль массы навески (Δm) и изменение давления (P). Давление, при котором наблюдали резкое увеличение скорости испарения (убыли массы) (на примере сплава, содержащего 65,35 ат. % Se при температуре 923 К, рис. 2), считали равным суммарному давлению пара селена над сплавом.

Численное значение величины давления пара (P) определяли совместным решением уравнений, описывающих зависимость $P=f(\Delta m)$ до (P_1) и после (P_2) наблюдаемого излома на кривой (рис. 2.2). В данном случае давление и изменение массы сплава до излома кривой связаны зависимостью $P_1 = -730,82\Delta m + 65,575$

(кПа), после излома $-P_2 = -31,109\Delta m + 30,568$, здесь: Δm – убыль массы, г.

Совместным решением уравнений суммарное давление пара для этих условий определено равным 29,034 кПа или округленно 29,03 кПа. Зависимость убыли массы с понижением давления в точке кипения может носить не столь четко выраженный излом. В таком случае участки кривой, прилегающие к излому, аппроксимировали уравнениями второго порядка.

После определения величины парциального давления насыщенного пара селена (\bar{p}_{Se}), в соответствии с определением термодинамических функций находим коэффициент активности (γ_{Se}): $\gamma_{Se} = \bar{p}_{Se} / (p_{Se}^o \times x_{Se})$, где: p_{Se}^o – давление пара над элементарным селеном; x_{Se} – мольная доля селена в сплаве.

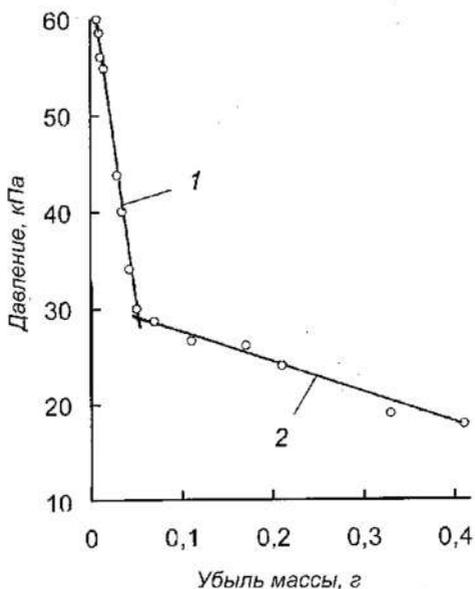


Рис. 2.2. Изменение убыли массы сплава с понижением давления:
1 – до точки кипения; 2 – после точки кипения

Коэффициент активности алюминия ($\gamma_{Al_2Se_3}$) рассчитывали численным интегрированием уравнения Гиббса – Дюгема с использованием вспомогательной функции, предложенной Даркеном [10], которая после преобразования [11] связывает $\ln \gamma_{Se}$ и коэффициент активности селенида алюминия ($\ln \gamma_{Al_2Se_3}$) в виде выражения, удобного для численного интегрирования:

$$\ln \gamma_{Al_2Se_3} = -\frac{\ln \gamma_{Se} \times x_{Se} \times x_{Al_2Se_3}}{x_{Al_2Se_3}^2} + \int_{x_{Se}=0}^{x_{Se}} \frac{\ln \gamma_{Se}}{(1-x_{Se})^2} dx_{Se},$$

где $x_{Al_2Se_3}$ - мольная доля селенида алюминия в сплаве, равная $x_{Al_2Se_3} = 1 - x_{Se}$.

В результате этого вычисления, парциальное давление пара Al_2Se_3 ($\bar{p}_{Al_2Se_3}$) может быть найдено как:

$\bar{p}_{Al_2Se_3} = p_{Al_2Se_3}^o \times \gamma_{Al_2Se_3} \times x_{Al_2Se_3}$. Здесь $p_{Al_2Se_3}^o$ - давление пара над соединением Al_2Se_3 .

2.2. Система алюминий – селен

Количество исследований, посвященных физико-химическому изучению селенида алюминия, в ретроспективе семидесяти лет весьма незначительно [12-18]. Изучение термодинамики системы Al-Se представлено в научной литературе очень ограниченно и, как правило, наряду с другими халькогенами – теллуrom и серой.

Авторами [19] прямым определением теплоты взаимодействия металла с серой, селеном и теллуrom в микробомбе Бергло-Рота найдена теплота образования сесквихалькогенидов алюминия, для Al_2Se_3 $-566,9 \pm 6,3$ кДж/моль. Близкая величина энтальпии образования Al_2Se_3 ($-539,7 \pm 14,6$ кДж/моль) на основании calorиметрических измерений получена в работе [20]. В результате ориентировочного расчета [21] теплота образования газообразного Al_2Se_3 составила $-418,4$ кДж/моль.

Масс-спектрометрическими исследованиями [22] состава паровой фазы над селенидом алюминия установлено наличие ионов

AlSe^+ , Al_2Se^+ , Al_2Se_2^+ и AlSe_2^+ с невысокой относительной интенсивностью и найдены энтальпии и энтропии образования соединений указанного состава при температуре 1292 К (1019 °С). Энергия диссоциации AlSe при этой температуре определена равной $338,9 \pm 12,6$ кДж/моль.

Позже автором [23] с привлечением данных исследований [6, 19, 22, 23] рассчитана диаграмма состояния Al-Se , приведенная в [24], где отмечен конгруэнтный характер плавления сесквиселенида алюминия.

Из анализа результатов исследований, изложенных выше, вытекает явная недостаточность сведений о системе алюминий – селен применительно к технологиям очистки селена физическими и физико-химическими методами.

В этой связи авторами выполнено исследование по определению величин парциального давления компонентов системы алюминий – селен для расчета границ полей сосуществования расплава и пара при низком давлении, при котором, как правило, осуществляют очистку селена от примесей [25].

В связи с тем, что авторами [24] указан конгруэнтный характер плавления триселенида алюминия, система алюминий – селен рассмотрена как две частные $\text{Al-Al}_2\text{Se}_3$ и $\text{Al}_2\text{Se}_3\text{-Se}$.

В качестве объекта исследований использованы синтезированные сплавы, состав которых приведен в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Состав сплавов системы $\text{Al} - \text{Se}$

Номера сплавов	Состав сплавов, масс. %		Состав сплавов, ат. %	
	Se	Al	Se	Al
1	36,13	63,87	16,20	83,80
2	56,58	43,42	30,81	69,19
3	69,95	30,15	44,18	55,82
4	81,45	18,55	60,00	40,00
5	84,66	15,34	65,35	34,65
6	88,17	11,83	71,80	28,20
7	93,98	6,02	84,21	15,79
8	97,23	2,77	92,31	7,69
9	99,07	0,93	97,33	2,67

Сплавы готовили медленным нагревом соответствующих составу сплава количеств селена (99,99 мас. %) и алюминия (99,99 мас. %) в тиглях на основе аморфного углерода, свободно накрытых крышкой, помещенных в металлическую реторту в атмосфере аргона при давлении 0,5 – 0,6 МПа (5-6 атм). Нагрев до температуры на 50-100 °С выше достижения гомогенного состояния в жидком виде, выдерживали расплав при этой температуре 15 минут и последующей закалкой в воду. Перемешивание осуществлялось самопроизвольно – конвективными потоками от более нагретых стенок тигля к его центру.

Величины давления пара компонентов, а также коэффициенты уравнения Аррениуса, описывающего величину давления пара от температуры, для каждого из составов приведены в табл. 2.2. Здесь: $\bar{p}_{Al_2Se_3}$ с пометкой «эксперимент» - величина парциального давления пара селенида алюминия найденная экспериментально; $\bar{p}_{Al_2Se_3}$ «расчет.» - по аппроксимирующему уравнению; \bar{p}_{Al} - величина парциального давления пара алюминия, рассчитанная интегрированием уравнения Гиббса – Дюгема.

Таблица 2.2. Давление пара селенида алюминия и алюминия в системе Al – Al₂Se₃.

[Se], ат. %	T, К	$\bar{p}_{Al_2Se_3}$, эксперимент, кПа	$\bar{p}_{Al_2Se_3}$, расчет, кПа	\bar{p}_{Al} , расчет, кПа	Δ , %
16,20	1473	1,20	1,28	$9,12 \cdot 10^{-4}$	-6,47
		1,20			-6,47
		1,47			+14,58
	1523	2,13	2,26	$1,99 \cdot 10^{-3}$	-5,92
		2,27			+0,27
		2,40			+6,01

30,81	1423	1,13	1,12	$2,70 \cdot 10^{-4}$	+1,16
		1,47			+31,60
		0,84			-24,80
	1523	3,60	3,82	$1,32 \cdot 10^{-3}$	-5,64
		3,86			+1,18
		4,00			+4,85
44,18	1423	1,33	1,44	$1,90 \cdot 10^{-4}$	-7,83
		1,33			-7,83
		1,69			+17,12
	1523	5,06	5,10	$8,71 \cdot 10^{-4}$	-0,78
		4,80			-5,88
		5,47			+7,25
60,00	1373	0,93	0,89	-	+4,83
	1423	1,33	1,82	-	-26,92
		2,00			+9,65
		1,87			+2,30
	1473	4,13	3,56	-	+16,06
		4,27			+19,80
		3,33			-6,40
	1523	5,60	6,65	-	-15,82
		6,67			+0,23
		7,07			+6,24
Обозначения: [Se] – содержание селена в сплаве; Δ – погрешность относительная.					$ \Delta _{\text{ср.}}=9,42$

Экспериментально определенное и рассчитанные величины парциальных давлений пара селена и селенида алюминия в частной системе $\text{Al}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ приведены в табл. 2.3. Здесь: \bar{p}_{Se} с пометкой «эксперимент» - величина парциального давления селена найденная экспериментально; \bar{p}_{Se} «расчет.» - по аппроксимирующему уравнению.

Таблица 2.3 – Давление пара селена и селенида алюминия в системе Al_2Se_3-Se

[Se], ат. %	T, К	\bar{p}_{Se} , эксперимент, кПа	\bar{p}_{Se} , расчет, кПа	$\bar{p}_{Al_2Se_3}$, расчет, кПа	Δ , %	
65,35	773	3,07	3,11	$6,85 \cdot 10^{-8}$	-1,29	
		3,33			+7,07	
		2,96			-4,82	
	923	29,03	29,18		$3,09 \cdot 10^{-5}$	-0,51
		28,93				-0,86
		28,66				-1,78
71,80	773	3,06	3,15	$6,85 \cdot 10^{-8}$		-2,86
		3,47				+10,16
		22,93				-6,98
	923	27,06	29,14		$3,09 \cdot 10^{-5}$	-7,14
		28,53				-2,09
		32,01				+9,85
84,21	773	2,93	3,10	$6,85 \cdot 10^{-8}$		-5,48
		3,47				+11,94
		2,93				-5,48
	923	32,66	34,60		$3,36 \cdot 10^{-5}$	-5,60
		36,66				+5,95
		34,66				+0,17
92,31	773	3,07	3,06	$1,18 \cdot 10^{-7}$		+0,33
		3,33				+8,11
		2,80				-8,50
	923	42,00	43,80		$1,78 \cdot 10^{-5}$	-4,11
		43,60				-0,46
		46,00				+5,02
97,33	773	3,33	3,76	$1,30 \cdot 10^{-7}$		-11,44
		3,87				+2,93
		4,13				+9,84
	923	58,66	58,14		$1,91 \cdot 10^{-5}$	+0,89
		57,46				-1,17
		58,26				+0,21
						$ \Delta _{ср.} = 4,78$

Общая погрешность измерений определена как сумма погрешностей независимых измерений: температуры – 1 %, взвешивания – 0,1 %, давления 0,5 %, аппроксимации экспериментальных данных в частной системе Al – Al₂Se₃ – 9,42 %, равной 11,02 %; в частной системе Al₂Se₃-Se – 4,78 и 6,38 % соответственно.

Значительная погрешность измерений в системе Al-Al₂Se₃ (11,02 %) обусловлена более высокими температурами проведения экспериментов, вместе с тем величина ее вполне удовлетворяет точности практических термодинамических расчетов (10-15 %).

Далее, аппроксимируя зависимость коэффициентов в уравнениях Аррениуса от состава получены температурно-концентрационные зависимости компонентов парциального давления селенида алюминия и алюминия в системе Al-Al₂Se₃ при условии $0 \leq x_{Al_2Se_3} \leq 1$ и $x_{Al_2Se_3} + x_{Al} = 1$:

$$\ln \bar{p}_{Al_2Se_3}[Pa] = (2740x_{Al_2Se_3}^2 - 6986_{Al_2Se_3} - 23787) \cdot T^{-1} + \\ - 1,53x_{Al_2Se_3}^2 + 3,933x_{Al_2Se_3} + 24,806 + \ln x_{Al_2Se_3},$$

$$\ln \bar{p}_{Al}[Pa] = (2740x_{Al}^2 - 3974x_{Al} - 34090 - 1506 \ln x_{Al}) \cdot T^{-1} + \\ - 1,53x_{Al}^2 + 2,187x_{Al} + 23,516 + 1,873 \ln x_{Al},$$

где: $x_{Al_2Se_3}$ и x_{Al} - мольные доли селенида алюминия и алюминия в сплаве.

Для частной системы Al₂Se₃-Se аналогичные выражения при условии $0 \leq x_{Se} \leq 1$ имеют вид:

$$\ln \bar{p}_{Se}[Pa] = (40694x_{Se}^4 - 73307x_{Se}^3 + 37592x_{Se}^2 - 7365x_{Se} - 10154) \cdot T^{-1} - \\ - 34,736x_{Se}^4 + 56,658x_{Se}^3 - 17,731x_{Se}^2 - 3,92x_{Se} + 24,526 + \ln x_{Se},$$

$$\ln \bar{p}_{Al_2Se_3} = (40694x_{Al_2Se_3}^4 - 143728x_{Al_2Se_3}^3 + 196039x_{Al_2Se_3}^2 - \\ - 134344x_{Al_2Se_3} + 13306 + 10674 \ln x_{Al_2Se_3}) \cdot T^{-1} - \\ - 34,736x_{Al_2Se_3}^4 + 128,601x_{Al_2Se_3}^3 - 179,602x_{Al_2Se_3}^2 + 120,698x_{Al_2Se_3} - \\ - 7,752 - 7,352 \ln x_{Al_2Se_3}, \text{ где: } x_{Se} \text{ и } x_{Al_2Se_3} - \text{ мольные доли селена} \\ \text{и селенида алюминия при } x_{Se} + x_{Al_2Se_3} = 1.$$

На основании температурно-концентрационных зависимостей величин парциального давления компонентов в частных системах $Al-Al_2Se_3$ и Al_2Se_3-Se рассчитаны границы полей сосуществования жидкости и пара, нанесенные на диаграмму состояния [8]. Полная диаграмма состояния, включающая фазовые переходы жидкость пара при атмосферном давлении и вакууме 133 Па (заштриховано) представлены на рис. 2 3.

Рассматривая положение границ полей сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении и в вакууме можно видеть, что алюминий может быть в одну операцию достаточно полно может быть очищен от селенида алюминия и селена дистилляцией в вакууме. При разделении селена и селенида алюминия при атмосферном давлении из области расплавов, прилегающих к халькогениду алюминия поле сосуществования расплава и пара ($Ж+П$) накладывается на двухфазную область ($Al_2S_3_{крст.} + Ж$), однако технологических затруднений это не вызовет – паровая фаза практически полностью будет представлена селеном.

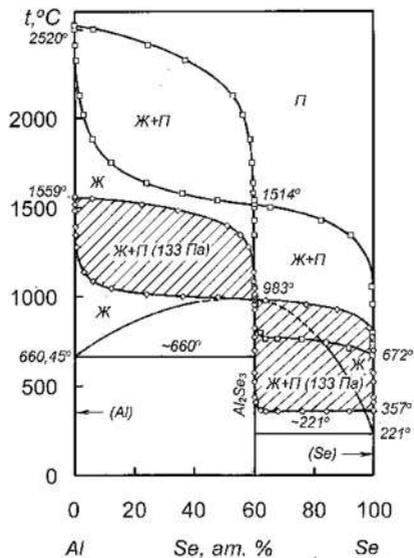


Рис. 2.3. Диаграмма состояния системы алюминий - селен

При дистилляции селена из расплавов в вакууме (133 Па) во всем интервале концентраций системы Al_2Se_3 -Se будет протекать по той же схеме из смеси раствора с кристаллами (Al_2Se_3 крист) с накоплением последнего в кубовом остатке.

С технологической точки зрения очистка селена от алюминия дистилляцией халькогена в вакууме не вызовет затруднений.

При дистилляции селена из расплавов в вакууме (133 Па) во всем интервале концентраций системы Al_2Se_3 -Se будет протекать по той же схеме из смеси раствора с кристаллами (Al_2Se_3 крист) с накоплением последнего в кубовом остатке.

С технологической точки зрения очистка селена от алюминия дистилляцией халькогена в вакууме не вызовет затруднений.

2.3. Система железо – селен

Наиболее поздняя диаграмма состояния Fe-Se, учитывающая полный обзор исследовательских работ, приведена в справочном издании [26]. Диаграмма характеризуется двумя областями расслаивания в жидком состоянии: со стороны железа и со стороны селена, а также образованием нескольких промежуточных фаз в средней области концентраций. В системе существует соединение FeSe, плавящееся инконгруэнтно при 1075 °С.

Термодинамические исследования системы ограничены работами [27-29]. По данным [27] условное давление пара FeSe незначительно, при 800 °С не превышает 2,7 Па ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.), и описывается уравнением: $\ln p_{FeSe} [ммрт.ст.] = 5,77 - 8050 \cdot T^{-1}$.

Авторами [28] методом неподвижной капли в атмосфере аргона исследовано влияние селена на поверхностные и межфазные свойства железа при 1550 °С и предположительно установлено, что селен в поверхностном слое присутствует в виде Se^{-2x} и FeSe с преобладанием моноселенида железа.

В исследовании [29] торзионным методом определены величины давления пара FeSe, соответствующие уравнениям:

$\lg p_{FeS} [кПа] = 6,96 \pm 0,45 - (12755 \pm 400) \cdot T^{-1}$ при температуре менее 1149 К (876 °С) и $\lg p_{FeS} [кПа] = 6,98 \pm 0,48 - (12867 \pm 562) \cdot T^{-1}$ - более 1149 К (876 °С). Значение стандартной энтальпии сублимации FeSe найдено равным 278 ± 8 кДж/моль. Соединение сублимирует по реакции: $FeSe_{тв} \rightarrow Fe_{тв} + 0,5Se_{2\text{ газ}}$.

Исследований по определению термодинамических констант жидких растворов системы железо – селен, необходимых для расчета парожидкостного равновесия, в доступных источниках информации нами не обнаружено. В этой связи нами выполнено исследование восполняющее отсутствие сведений [30].

Исходя из аналогии свойств сульфидов и селенидов металлов триады железа и имеющихся сведений об активностях компонентов в системах Fe-S, Co-S и Ni-S при 1300 °С (рис. 2.4) [31, С.36-38], а также единичных сведений об активностях Co в системе Co-Se [32] и Ni – в Ni-Se [33] при той же температуре, приближенно рассчитана активность железа в расплавах железо-селен (рис. 2.5).

При концентрационном описании активностей Fe, Co и Ni в сульфидных расплавах установлена линейная зависимость соответствующих коэффициентов полиномов от номера элемента, что использовано при расчете активности железа в сплавах с селеном. Активности селена в соответствующих двойных системах найдены интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема.

Для всех расплавов металлов группы железа с селеном характерно сильное знакопеременное отклонение от закона идеальных растворов. Активности элементов в концентрационных областях, прилегающих к ординате близки или равны единице, что свидетельствует о весьма малой взаимной растворимости. В этой связи расчет границ полей сосуществования расплавов и пара выполнен при допущении существования предельно разбавленных растворов селена в

железе. Диаграмма состояния железо-селен с полем равновесия жидкость и пара при 100 Па приведена на рис. 2.6.

Полученная кривая состава пара в зависимости от температуры кипения вне связи с фрагментарной кривой кипения растворов достаточно полно описывает изменение качества паровой фазы в равновесных условиях для всех составов сплавов.

Рассматривая границы парожидкостного равновесия системы железо – селен видно, что состав паровой фазы, практически полностью, состоит из элементарного селена. При вакуум-термической переработке селен содержащего сырья с примесями железа, следует ожидать концентрации последнего в остатке от дистилляции преимущественно в виде диселенида железа.

Подтверждением этому служат данные химического, рентгеноструктурного и петрографического анализов остатков от дистилляции черного селена [34], где найдено элементарное железо, полученное, по-видимому, в результате ступенчатой диссоциации: $\text{FeSe}_2 \rightarrow \text{FeSe} \rightarrow \text{Fe}$, и его диселенид - FeSe_2 .

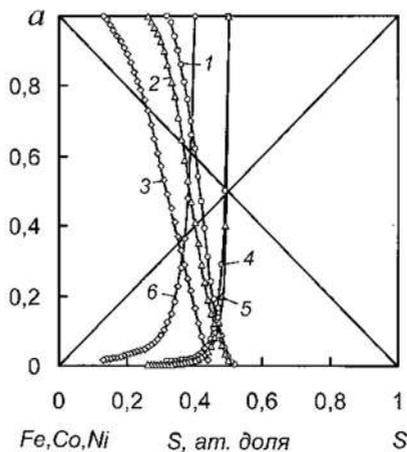


Рис. 2.4. Изотермы активностей железа (1), кобальта (2), никеля (3) и серы в системе Fe-S(4); Co-S(5); Ni-S(6) при 1300 °С [31].

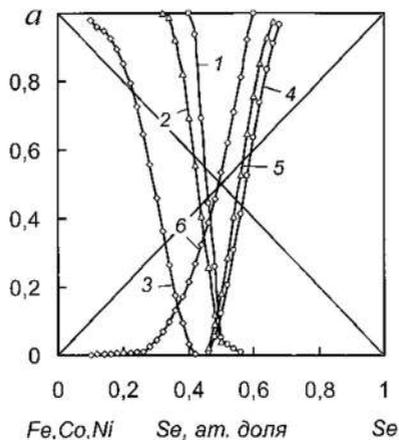


Рис. 2.5. Изотермы активностей железа (1), кобальта (2), никеля (3) и селена в системе Fe-Se(4); Co-Se(5); Ni-Se(6) при 1300 °С.

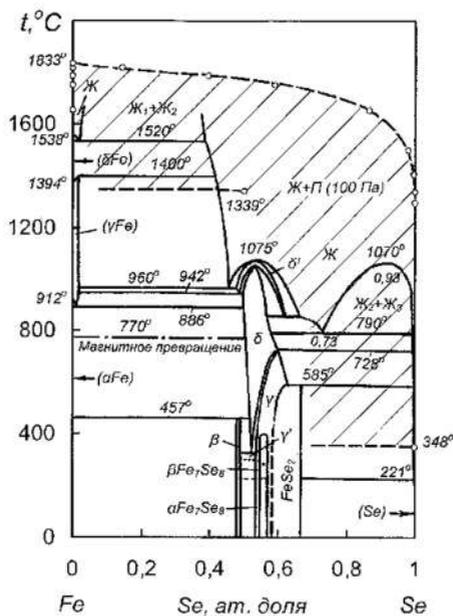


Рис. 2. 6. Фазовая диаграмма железо-селен.

Обнаружено несоответствие границ области расслаивания в частной системе FeSe – Se (J_2+J_3), а также температурных границ фазовых переходов (728 °С, 790 °С), обусловленное тем, что температура кипения селена при атмосферном давлении составляет величину 672 °С. В связи с тем, что поле жидких растворов на основе селено вырождено, система сразу – вначале дистилляции попадает в двухфазную область ($\gamma+Se$) с постоянной температурой кипения растворов практически равной температуре кипения жидкого элементарного селена.

2.4. Система медь – селен

В системе существуют четыре соединения: Cu_2Se , Cu_3Se_2 , $CuSe$ и $CuSe_2$, а также две области расслаивания: одна в системе $Cu-Cu_2Se$, другая в интервале концентраций ~52,5-99 ат. % селена [36-38].

Исследованием термодинамических свойств сплавов и соединений занимался ряд авторов. В работе [39] методом изотермической выдержки до состояния равновесия между металлической фазой и селенидом рассчитаны активности халькогенов в жидкой меди при температурах 1150-1500 °С.

Авторами [40] термодинамическим анализом реакций в системе медь-халькоген установлено, что введение в сплав серы или селена приводит к образованию прочных халькогенидов меди, не разлагающихся при температурах дистилляции селена. Этими же авторами изучен синтез и некоторые свойства указанных соединений [41, 42].

В исследовании [43] методом «большой капли» в атмосфере инертного газа измерено поверхностное натяжение и установлена корреляция между поверхностной энергией и теплотой образования халькогенидов меди, в том числе, селенида меди Cu_2Se .

Термодинамические константы и физические свойства кристаллических селенидов меди обобщены и приведены в публикациях [37, 44, 45].

Определению величин давления и состава пара над селенидами меди посвящен ряд работ, выполненных коллективом авторов [7-9]. Установлено, что в паровой фазе над селенидами $CuSe$ и Cu_2Se присутствуют следующие ассоциации селена: Se_2 , Se_3 , Se_4 , Se_5 , Se_6 , Se_7 и Se_8 и прослежено изменение их парциальных

давлений в интервале температур 673-973 К (400-700 °С). Давление пара селена над селенидами (константа равновесия) представлены в виде температурных зависимостей.

Определение давления пара методом точки росы при температуре 1100 °С над расплавами во всем интервале концентраций двойной системы выполнено авторами [46] и на его основании рассчитаны активности селена и меди.

Для системы характерно значительное знакопеременное отклонение от закона идеальных растворов, что свойственно для систем с расслаиванием. Позднее [47] с привлечением модели идеальной ассоциации расплава проведен расчет P - T диаграммы системы Cu-Se, в котором константу диссоциации селенида меди Cu_2Se рассчитывали по кривизне линии ликвидуса в точке плавления соединения. В результате расчета получены хорошо согласованные с имеющимися к тому времени экспериментальными данными.

Для расчета границ фазового перехода жидкость-пар нами использованы величины активностей исследования [46]. Парциальные величины давления пара селена и меди получены произведением величин давления пара селена, определенного нами методом точек кипения [48], и меди, заимствованного из монографии [49], на активность каждого из элементов. Коэффициент активности в расчетах принят не зависимым от температуры.

Границы полей сосуществования расплавов и паровой фазы системы медь-селен при атмосферном давлении (101325 Па) и в форвакууме (здесь и далее заштриховано) 100 Па нанесены на диаграмму состояния (рис. 2.7).

При анализе расположения фазовых полей на диаграмме состояния можно видеть, что при дистилляционном разделении системы паровая фаза практически полностью представлена селеном. Испарение селена при атмосферном давлении протекает в изотермических условиях – температура кипения остается постоянной до накопления 50 ат. % меди. Медь будет концентрироваться в кубовом остатке в виде Cu_2Se . При понижении давления до 100 Па, в связи с вырождением поля жидких растворов на основе селена, испарение последнего практически одновременно будет сопровождаться кристаллизацией Cu_2Se из расплава.

2.5 Система серебро-селен.

В системе существует одно соединение – Ag_2Se и две области расслаивания: одна в интервале концентраций 12 -31, другая – 44,5-94 ат. % селена [37, 50]. Максимальная растворимость селена в кристаллическом серебре при температуре 890 °С составляет 0,56 ат. %, при 400 °С – 0,05 ат. % [51].

Исследованию свойств в основном селенида серебра посвящен ряд работ [52, 53]. Авторами [52] исследована структура и электро- и теплофизические свойства селенида серебра, полученного в виде пленки термо-вакуумным напылением и установлены экстремальные отклонения в области стехиометрии Ag_2Se .

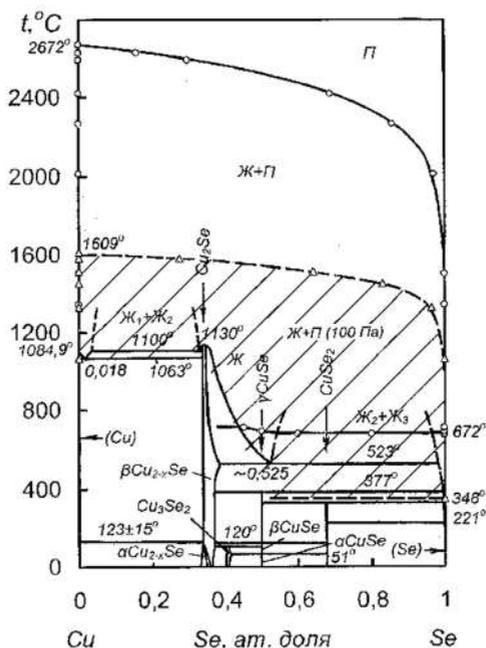


Рис. 2.7. Фазовая диаграмма медь - селен

В работе [53] приведены результаты по исследованию термодинамики образования, выращиванию монокристаллов и некоторым физическим свойствам халькогенидов серебра, в том числе Ag_2Se .

Изучение термо-э.д.с. халькогенидных расплавов серебра выполнено авторами [54] и установлено, что экстремальные значения коэффициента термо-э.д.с. не соответствуют стехиометрическому составу соединения, а несколько смещены в сторону халькогена.

Поведения селенида серебра при повышенных температурах и спекании его с кальцинированной содой в вакууме прослежено в работах [55, 56], в первой из которых исследовано влияние содержания халькогенида серебра, количества добавляемой соды, расхода воздуха, размера гранул и высоты слоя обрабатываемой шихты на степень извлечения селена в газовую фазу в температурном интервале 220-520 °С. Авторами [56] установлено, что оптимальной для спекания температурой является 650-700 °С, при которой степень оксидирования селена достигает 57,3 % в течение 4 часов, селен присутствует в газовой фазе в виде элементного, а для полного разложения селенида необходимо присутствие оксиданта и катализатора.

В исследовании [43] методом «большой капли» в атмосфере инертного газа измерено поверхностное натяжение и установлена корреляция между поверхностной энергией и теплотой образования халькогенидов меди и селенида серебра Ag_2Se .

Термодинамические константы и физические свойства селенида серебра обобщены и приведены в публикациях [37, 44, 45].

Авторами работы [57] определено давление пара над расплавленным Ag_2Se в интервале 905-1050 °С, соответствующее зависимости $\lg p$ [*мм рт. ст.*]=10,7265-4936,2· T^{-1} , а степень диссоциации селенида изменяется с 70 до 86 % при повышении температуры от 652 до 727 °С. Давление диссоциации и состав пара над селенидом серебра определены в исследовании [58], где масс-спектрометрическим методом при 250-500 °С установлено наличие в паровой фазе только элементного селена и определена скорость испарения селена из селенида серебра.

Однако последнее утверждение требует проверки в связи с тем, что неясно преобладание интенсивности какого процесса - разложения халькогенида серебра с образованием селена, или испарения собственно селена.

Определение давления пара методом точки росы при температуре 1000 °С над расплавами во всем интервале концентраций двойной системы выполнено авторами [46]. Для системы характерно значительное знакопеременное отклонение от закона идеальных растворов, что свойственно для систем с расслаиванием.

Для расчета границ фазового перехода жидкость-пар нами использованы величины активностей исследования [46]. Парциальные величины давления пара селена и серебра получены произведением величин давления пара селена, определенного нами [48], и серебра, заимствованного из монографии [22], на активность каждого из элементов. Коэффициенты активности в расчетах приняты независимым от температуры.

Границы полей сосуществования расплавов и паровой фазы системы серебро-селен при атмосферном давлении (101325 Па) и в форвакууме (заштриховано) 100 Па нанесены на диаграмму состояния (рис. 2.8).

Форма границ поля сосуществования расплавов и паровой фазы на диаграмме состояния свидетельствуют о том, что в равновесных условиях при атмосферном давлении паровая фаза во всем интервале концентраций практически полностью представлена селеном. Так, содержание серебра в паровой фазе над расплавом с концентрацией 0,1 ат. % (0,14 масс. %) составляет 0,21 ат. % (0,29 масс. %).

Понижение давления до 100 Па сопровождается сдвигом поля сосуществования жидкости и пара (*Ж+П*) на области конденсированных фаз. Температура кипения растворов при этом давлении (348 °С) лишь незначительно превышает температуру плавления селена (221 °С), а поле жидких растворов селенового края диаграммы состояния в этих условиях почти вырождено. В этой связи испарение селена из сплавов его с серебром практически сразу будет сопровождаться кристаллизацией Ag_2Se из расплава и накоплением халькогенида

в кубовом остатке. То есть дистилляционное разделение рассматриваемой двойной системы в вакууме возможно лишь на селен и селенид серебра.

2.6 Система золото-селен.

Первоначально был построен фрагмент диаграммы состояния в области, богатой золотом [59]. Полная диаграмма состояния конденсированных фаз приведена в справочном издании [50]. В системе существует две области расщепления в интервале концентраций 15-33 и 52-99 ат. % Se, концентрационные границы которых при температурах монотектического равновесия определены в работе [60]. Присутствует соединение AuSe, α -модификация которого переходит в β -модификацию при температуре 376 °С. Окончание кристаллизации сплавов с образованием селена и β AuSe происходит по вырожденной эвтектике при температуре 217 °С.

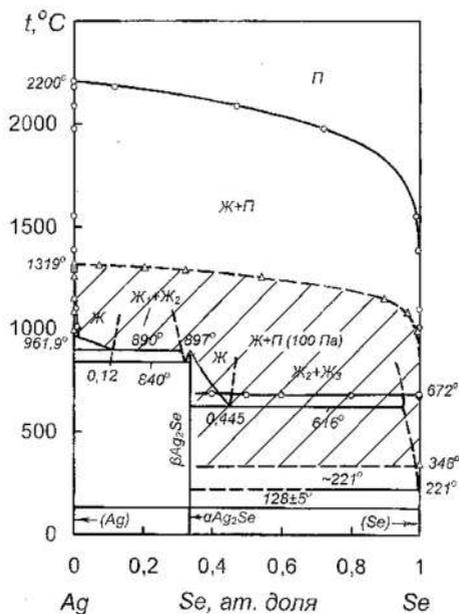


Рис. 2.8. Фазовая диаграмма серебро – селен

Количество работ, посвященных физико-химическим исследованиям системы золото-селен весьма ограничено. Изучение электрофизических свойств селена с примесью золота выполнено в исследовании [61], где установлена значительная диффузия в образцах гексагонального селена, что объяснено значительной подвижностью атомов золота вдоль селеновых цепочек, которые связаны между собой слабыми ванн-дер-ваальсовскими силами.

Авторами работы [62], выполненной ранее чем [60], термическим анализом исследован фазовый переход расплав – пар для сплавов золотого края диаграмм состояния и установлено превращение: $(Au)_ж \leftrightarrow (Au) + Se_{п}$ при температуре 1020 °С и максимальная растворимость селена в золоте при этой температуре, составившая 5,2 масс. % (рис. 2.9). Однако данные этого исследования плохо согласуются с результатами, приведенными в [60], в части, касающейся температуры монотектического превращения.

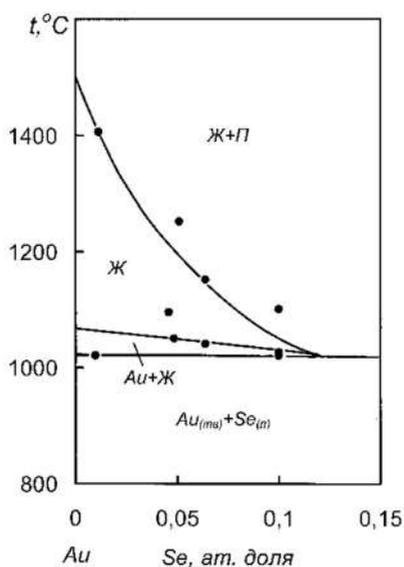


Рис. 2.9. Фрагмент фазового перехода расплав-пар при атмосферном давлении [35].

Более поздних термодинамических исследований системы золото-селен не обнаружено.

При расчете границ фазового перехода жидкость- пар, с учетом весьма большой разницы в величинах давления пара селена и золота, состав пара практически над всеми сплавами до весьма малых концентраций селена представлен селеном с исчезающе малым содержанием золота.

В этой связи исходили из допущения существования предельно разбавленных растворов, в которых растворитель (в нашем случае золото) подчиняется закону Рауля, а растворенное вещество (селен) – нет [63. С.194]. Однако, из-за аналогии свойств золота с медью и серебром, активности селена в которых в области малых содержаний близки к его концентрациям в расплаве, принято допущение о том, что и примесь селена подчиняется закону идеальных растворов.

Границы полей сосуществования расплавов и паровой фазы системы золото-селен при атмосферном давлении и в форвакууме 100 Па нанесены на диаграмму состояния (рис. 2.10), заимствованную из [50].

Форма границ поля сосуществования расплавов и паровой фазы на диаграмме состояния свидетельствуют о том, что в равновесных условиях при атмосферном давлении паровая фаза во всем интервале концентраций практически полностью представлена селеном: при содержании золота в расплаве 99,95 ат. % (99,98 масс. %) в паре содержится лишь 0,29 ат. % (0,72 масс. %) Se.

Понижение давления до 100 Па сопровождается сдвигом поля сосуществования жидкости и пара ($J+II$) на области конденсированных фаз. Температура кипения растворов при этом давлении составляет 348 °С, а поле жидких растворов селенового края диаграммы состояния в этих условиях вырождено. При ведении процесса дистилляционного разделения системы в вакууме значительно снижается содержание золота в паре. В равновесных условиях над расплавом с концентрацией селена $4 \cdot 10^{-4}$ масс. % Se (остальное золото) содержание золота в паре не превысит $5 \cdot 10^{-3}$ масс. %. Испарение селена из сплавов его с золотом будет практически сразу сопровождаться кристаллизацией $\alpha AuSe$ из расплава и накоплением халькогенида

в кубовом остатке. То есть дистилляционное разделение двойной системы золото-селен в вакууме возможно лишь на селен и селенид золота.

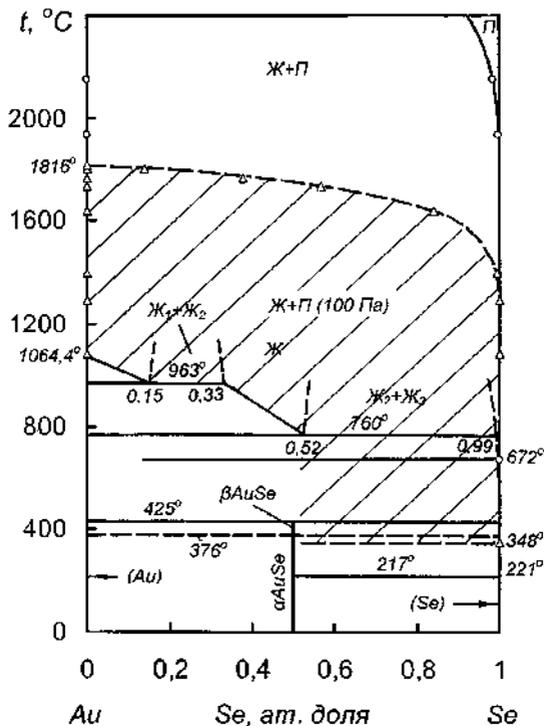


Рис. 2.10. Фазовая диаграмма золото – селен

2.7 Система ртуть-селен.

Диаграмма состояния построена в интервале концентраций 50-100 ат. % Se [64, 37, 38], где обнаружено соединение HgSe , которое образует с селеном вырожденную эвтектику при температуре 220°C . При температуре 686°C в системе протекает монотектическая реакция, область расслаивания в этих условиях расположена между ~ 71 и 85 ат. % селена. Границы монотектического купола не определены.

Интерес к физико-химическим свойствам системы обусловлен возможностью использования селенида ртути при решении практических задач, касающихся фоточувствительности веществ, обладающих большой подвижностью носителей тока, сопротивления, полупрозрачных контактов и др. [65-67].

Изучением термодинамических свойств, в основном, селенида ртути занимался целый ряд исследователей. Давление пара селенида ртути впервые определено в работе [68], где авторами методом точек кипения измерено давление пара селена и сплавов с содержанием 2,67, 5,03 и 12,4 % в интервале температур 425-650 °С и расчетным путем найдено давление пара HgSe. Однако полученные данные по давлению пара селена оказались заниженными [69] и поэтому ненадежны.

Позднее, почти одновременно, появились несколько исследований, посвященных определению давления и состава пара селенида ртути различными методами [69-72].

В [70] авторами методом потока в интервале температур 340-482 °С и методом Кнудсена при 323-243 °С определено давление насыщенного пара селенида ртути, величины которого описаны уравнением: $\lg p$ [мм рт.ст.] = $9,032-5976 \cdot T^{-1}$. Откуда $\Delta H_{\text{субл.}} = 114.2$ кДж/моль.

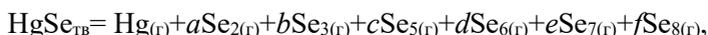
Исаковой Р.А. с сотрудниками [71] методом переноса в струе аргона определено давление пара селенида ртути при 350-450 °С, соответствующее зависимости: $\lg p$ [мм рт.ст.] = $11,064-7521,92 \cdot T^{-1}$, и приближенные значения энтальпии и энтропии сублимации, равные соответственно 143,9 кДж/моль и 156,65 Дж/(моль·К).

Автором [73] на установке, позволяющей получать непрерывную зависимость давления пара от температуры, с использованием радиоактивного изотопа ^{75}Se и двух, разных по диаметру отверстий эффузионных камер, определено давление пара селенида ртути при 486-596 К. Давление пара селенида ртути, в этом случае определено в виде зависимости: $\lg p$ [мм рт.ст.] = $8,175-5750,1 \cdot T^{-1}$. Энтальпия сублимации найдена равной 109.9 кДж/моль.

Масс-спектрометрический анализ паровой фазы при сублимации и дистилляции селена [74, 75] показал присутствие в

паре ионов типа Se_n^+ , где n изменяется от 1 до 8. Так, при сублимации (175 °С) состав пара найден следующим, %: $Se_5 \leq 29,0$; $Se_6 \geq 57,5$; $Se_7 \geq 11,4$ и $Se_8 \geq 2$. Кроме того в паре обнаружено небольшое количество ионов Se_9^+ и Se_{10}^+ . С повышением температуры увеличивается доля молекул Se_2 и уменьшается содержание Se_5 Se_6 . Энергия диссоциации Se_2 найдена равной $297,9 \pm 8$ кДж/моль.

Масс-спектрометрическими исследованиями паровой фазы над селенидом ртути [74-76] установлена значительная диссоциация соединения при температуре выше 142 °С по реакции:



температурная зависимость (257-297 °С) константы равновесия которой описана уравнением [75]: $\lg K = 9,995 - 8771 \cdot T^{-1}$.

В работе [76] методом определения оптической плотности паров над $HgSe$ при 860 °С установлено отсутствие газообразных молекул селенида ртути и соответствие состава паровой фазы ранее опубликованным данным. Энтальпия образования селенида ртути найдена (при 300 К) равной – 45,2 кДж/моль, энтропия – 20,9 Дж/(моль·К).

Однако, при исследовании состава паровой фазы [77] методом А.Д. Погорелого, основанного на сравнении величин уноса вещества в токе инертного газа и водорода, установлено, что при температуре 480 °С селенид ртути весьма мало диссоциирован (2,2 %).

Несколько позже при проведении исследования процесса термического разложения парообразного селенида ртути [78] методом подавления диссоциации определено суммарное давление пара селенида ртути для температурного интервала 300-550 °С, отвечающее уравнению: $\lg p$ [мм рт.ст.] = $7,32 - 4681 \cdot T^{-1} \pm 0,15$, а степень диссоциации во всем интервале составила 98,7-99,2 %.

В работе [79] при исследовании кристаллического строения сублиматов селенида ртути для обнаружения политипных модификаций, выяснения состава пара и уточнения давления насыщенного пара с использованием мембранного манометра

установлен диссоциативный характер испарения HgSe. Давление пара селенида ртути в совокупности с опубликованными данными описано уравнением: $\lg p$ [мм рт.ст.] = $(9,61 \pm 0,05) - (6445 \pm 24) \cdot T^{-1}$. Рассчитанная по II закону термодинамики величина стандартной теплоты образования HgSe составила $52,7 \pm 6,3$ кДж/моль, энтропии – $100,4 \pm 4$ Дж/(моль·К).

В исследовании [80], выполненном методом переноса HgSe в токе водорода при 360-540 °С, также установлен диссоциативный характер испарения по реакции $2\text{HgSe}_{\text{ТВ}} = 2\text{Hg} + \Sigma x_n \text{Se}_n$, а зависимость давления пара халькогенида для указанного температурного интервала соответствующей выражению: $\lg p$ [атм] = $-7,0264 - 6579 \cdot T^{-1} \pm 0,012$.

Позднее термодинамические исследования были критически проанализированы и обобщены в монографии [81], где в качестве уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара селенида ртути рекомендованы данные работы [79]. Другие термодинамические константы указанного халькогенида приведены в работе [44].

Термодинамических исследований жидких растворов квазибинарной диаграммы HgSe–Se не обнаружено. В этой связи, фазовый переход расплав – пар рассчитан приближенно на основании величины суммарного давления пара селенида ртути и селена при допущении положительного отклонения системы от закона идеальных растворов, как это имеет место в системах с расслаиванием, и полной диссоциации селенида на элементы.

Границы области сосуществования расплава и пара рассматриваемой системы, нанесены на фазовую диаграмму (рис. 2.11), заимствованную из справочного издания [38].

В результате расчетов в квазибинарной системе селенид ртути – селен обнаружено существование при атмосферном давлении нераздельно кипящей жидкости с минимумом температуры азеотропной смеси 652 °С, состав которой соответствует 85,5 ат. % Se, размещенной ниже температуры монотектического превращения – 686 °С. Понижение давления до 100 Па сдвигает экстремум в сторону Se – края диаграммы состояния. Состав азеотропной смеси при указанном разрежении соответствует 93,5 ат. % селена с температурой кипения 347 °С,

что всего лишь на 1 °С ниже температуры кипения селена при этом давлении.

Анализируя положение границ полей сосуществования расплавов и паровой фазы можно видеть, что при рафинировании селена дистилляцией при атмосферном давлении будет происходить незначительное обогащение паровой фазы ртутью в виде ее селенида.

При низком давлении дистилляционное разделение ртути и селена практически невозможно вследствие неразличимо малой ширины поля $Ж+П$ по температуре. То есть дистилляционная очистка селена от ртути практически неосуществима.

В связи с тем, что давления пара селена и селенида ртути близки между собой и возможно их совместное испарение представляют интерес кинетические исследования дистилляционного процесса разделения элементов.

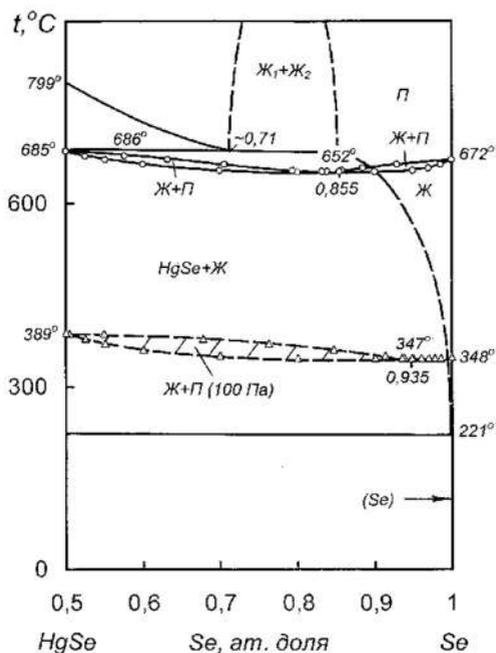


Рис. 2.11. Фрагмент фазовой диаграммы ртуть-селен

Авторами [82] термогравиметрическим методом на установке с непрерывным взвешиванием навески изучена скорость испарения селена и селенида ртути в зависимости от температуры и давления в системе (табл. 2.4.).

Таблица 2.4. Скорость испарения селена и селенида ртути при различных температурах и давлениях [82]

Давление, Па	Скорость испарения, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 10^2$:					
	Селена			Селенида ртути		
	при температуре, °С:			при температуре, °С:		
	300	350	400	400	450	500
27	0,68	2,70	8,90	0,58	3,10	13,80
133	0,08	0,32	1,10	0,19	1,05	4,79
1330	0,03	0,10	0,11	0,07	0,40	1,82

Из приведенных данных видно, что интенсивность испарения селена при низком давлении и одинаковой температуре на порядок превышает таковую для селенида ртути. С увеличением давления разница нивелируется, что подтверждает технологические трудности разделения ртути и селена при рафинировании последнего.

Энергия активации процесса испарения найдена независимой от давления и составила для селена 83,2, для селенида ртути 140,6 кДж/моль.

При изучении процесса конденсации селена и HgSe было установлено [80], что, вне зависимости от давления и материала конденсационной поверхности, критическая температура начала конденсации пара селенида ртути на ~ 50 °С выше, чем для элементного селена. Последнее может быть полезно при разработке процесса отделения примеси ртути от селена

Более поздними кинетическими исследованиями [83-85] сублимации дисперсного HgSe установлено, что кажущаяся энергия активации процесса (96-106 кДж/моль) близка к его теплоте испарения (90 кДж/моль) [78]. Влияние давления в интервале 130-920 Па на скорость сублимации описано уравнениями:

$$V[\Gamma \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}] = 3,49 \cdot 10^{-4} \cdot P^{-0,65} \text{ при } 673 \text{ К (} 400 \text{ °С) и}$$

$$V[\Gamma \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}] = 6,77 \cdot 10^{-4} \cdot P^{-0,61} \text{ при } 723 \text{ К (} 450 \text{ °С)}$$

Откуда следует, что с повышением температуры влияние давления на интенсивность процесса уменьшается.

При сублимации селенида ртути через газовую фазу, представленную аргоном, определен [85] (по скорости испарения при 450 °С и 13,3 кПа) эффективный коэффициент диффузии, составивший $D_{\phi} = 16,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

2.8 Система свинец-селен.

Изучением фазового состава и уточнением диаграммы состояния занималось достаточное количество исследователей, в том числе [86-89]. В окончательном варианте диаграмма представлена в [90]. В соответствии с равновесной диаграммой состояния в системе свинец-селен в конденсированной фазе присутствует не имеющее области гомогенности соединение PbSe, плавящееся конгруэнтно при температуре 1080,7 °С. Эвтектика свинцового края диаграммы состояния при 327,2 °С вырождена. При 76-98,8 ат. % селена наблюдается расслаивание.

Авторы [91] методом испарения с открытой поверхности при 774-941К и методом Кнудсена при 914-991 К определили давление пара твердого селенида свинца. В работе приводятся сведения о том, что давление пара селена для квазибинарной диаграммы Pb-PbSe вплоть до 930°С меньше 0,1 Па, в паре присутствует в основном селенид свинца. В системе PbSe-Se до 681 °С давление пара селена (p_{Se}) отвечает уравнению: $\ln p_{Se} [\text{Па}] = 23,693 - 11684 \cdot T^{-1}$.

В исследовании [92] торзионным методом Лэнгмюра при 887-948К и торзионно-эффузионным методом при 936-1106 К определено давление пара селенида свинца и рассчитана энтальпия испарения, составившая величину 232,88 кДж/моль. Авторами [93] также методом Кнудсена определено давление пара селенида свинца при 936-1016 К.

В работе [94] с использованием водяного калориметра в интервале концентраций 50-75 ат. % селена при 600-1100 °С

определена линия ликвидуса. В сплавах, содержащих 60-75 ат. % Se обнаружена монотектика при 676-700 °С. Температура плавления PbSe найдена равной 1083 °С, энтальпия плавления $50,2 \pm 4$ кДж/моль.

Термодинамические характеристики и свойства селенида свинца обобщены в публикациях [37, 81, 95].

При исследовании характера испарения селенида свинца по временной развертке эмиссионного спектра исследователями [96] отмечен инконгруэнтный характер испарения соединения. Однако в монографии [81] указано, что содержание продуктов диссоциации в парах халькогенидов $A^{IV}B^{IV}$ невелико.

В связи с недостатком данных о величине давления пара составляющих системы свинец-селен над жидкой фазой, необходимой для построения границ парожидкостного равновесия нами, по аналогии с системой олово-селен, выполнено исследование по определению недостающих данных. При этом давление пара над расплавами селенового края диаграммы состояния выполнено методом точек кипения (изотермический вариант), свинцового края – статическим методом (косвенный вариант) [97, 98].

Общая погрешность измерений (7%) определена как сумма погрешностей независимых измерений: температуры – 1 % (от нижнего предела); давления 1%; взвешивания – 0,5 %; химического анализа – 0,5 %; аппроксимации экспериментальных данных - ~ 4 %.

На основании величин парциального давления пара свинца, селенида свинца и селена рассчитаны частные зависимости $\ln p_{PbSe}[Pa] = f(x_{PbSe}, T)$ и $\ln p_{Pb}[Pa] = f(x_{Pb}, T)$ для системы Pb-PbSe, а также $\ln p_{PbSe}[Pa] = f(x_{PbSe}, T)$ и $\ln p_{Se}[Pa] = f(x_{Se}, T)$ для системы PbSe-Se и на их основе [3, 99] границы фазового перехода жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме (рис. 2.12).

На диаграмме состояния при атмосферном давлении присутствуют две области сосуществования жидкости и пара, соприкасающихся при содержании селена в сплаве 0,5 ат. долей, что соответствует соединению PbSe. Поле Ж+П квазибинарной диаграммы PbSe-Se накладывается на поле сосуществования жидких растворов и кристаллов PbSe и на область расслаивания.

Температура кипения сплавов (687 °С) селенового края диаграммы состояния лишь на 9° превышает эвтектическую температуру (678 °С). Наложение полей $Ж+П$, $PbSe+Ж$ и $Ж_1+Ж_2$ находится в противоречии с существующей диаграммой [92] и требует, в этом случае, уточнения линии ликвидуса в системе $PbSe-Se$.

При понижении давления до 100 Па поле $Ж+П$ сдвигается на область $PbSe+Se$ в квазибинарной диаграмме $PbSe-Se$ и $Ж+PbSe$ на диаграмме $Pb-PbSe$. Причем селенид свинца присутствует в кристаллической форме.

При дистилляционном разделении селена и свинца селенид свинца будет концентрироваться в остатке от дистилляции. Паровая фаза над сплавами этой части диаграммы состояния при низком давлении практически полностью будет представлена селеном.

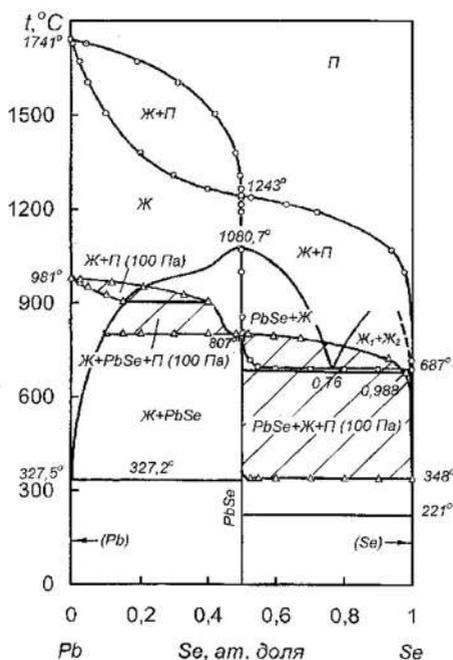


Рис. 2.12. Фазовая диаграмма свинец-селен.

При разделении сплавов на основе свинца предполагается следующее. При низком давлении, как и при атмосферном, возможно дистилляционное разделение системы на свинец и селенид свинца повторением процессов испарения и конденсации.

Паровая фаза над сплавами этой части диаграммы состояния при низком давлении будет обогащена селенидом свинца. Поля сосуществования конденсированной и паровой фаз свидетельствуют о возможных затруднениях, обусловленных кристаллизацией селенида свинца, при дистилляционной очистке селена и об отсутствии таковых при рафинировании свинца повторением циклов испарение-конденсация.

2.9 Система мышьяк-селен

В системе установлено существование трех соединений [50]. Фаза As_2Se_3 образуется с открытым максимумом при $375\text{ }^\circ\text{C}$ и, вероятно, при температуре ниже $180\text{ }^\circ\text{C}$ участвует в эвтектической кристаллизации с (Se). При $264\text{ }^\circ\text{C}$ сесквиселенид мышьяка взаимодействует с жидкостью с образованием соединения $AsSe$, которое принимая участие в перитектоидной реакции, способствует образованию фазы As_4Se_3 , претерпевающей полиморфное превращение при $174\text{ }^\circ\text{C}$.

Большая часть опубликованных работ по термодинамике системы посвящена изучению диаграммы состояния As-Se и образующихся соединений [100-105].

В [100] определены области стеклообразования в сплавах халькогенидов, в том числе в системах $As_2S_3 - As_2Se_3$, $As_2Se_3 - As_2Te_3$ и $As_2Se_3 - Sb_2Se_3$, фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута и таллия при скорости охлаждения 1 и $200-300\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}$. Интерес обусловлен использованием селенидов в полупроводниковой технике.

В исследованиях [101-103] установлено, что стеклообразное состояние в системе простирается для сплавов с содержанием от 5 до 60 ат. % As. В системе существует соединение $AsSe$ ($280\text{ }^\circ\text{C}$), установленное и рентгенографически идентифицировано авторами впервые.

В системе As-Se имеются два соединения: As_2Se_3 , известное ранее, и $AsSe$, обнаруженное при систематическом исследовании. Оба соединения с открытым максимумом. As_2Se_3 имеет острый, а $AsSe$ – сглаженный максимум. Область первичной кристаллизации соединения As_2Se_3 отвечает широкой области составов от 20 до 47 ат. % мышьяка, а $AsSe$ – узкой областью от 47 до 55 ат. % As. Частные диаграммы состояния Se - As_2Se_3 , $As_2Se_3 - AsSe$, $AsSe - As$ носят эвтектический характер.

В исследовании [104] диаграмма состояния мышьяк – селен построена с использованием дифференциально-сканирующего калориметра. Различные модификации As_4Se_3 исследованы рентгенографически и термоаналитически. При этом показано, что в твердом состоянии в As_4Se_3 происходят полимеризационные явления. Определены термодинамические константы соединений: теплоемкость, энтальпии превращений и модификационных переходов. Температура плавления $As_2Se_3 - 648, 650$ К (375 °С), перитектического превращения $As_4Se_4 - 550, 537$ К (264 °С), температура превращения $As_4Se_3 - 447$ К (174 °С), энтальпия – 11,81 кДж/моль.

Авторами [105] в калориметре с изотермической оболочкой исследованы стеклообразные и кристаллические сплавы системы As – Se в интервале составов $AsSe_{0,8}-AsSe_{4,0}$. Из значений теплот образования кристаллических сплавов $AsSe_{1,1}$, $AsSe_{1,2}$, $AsSe_{1,31}$ и $AsSe_{1,5}$, равных -74 ± 5 , -69 ± 5 , -62 ± 5 и -61 ± 5 кДж/моль соответственно рассчитана теплота образования $AsSe$, оказавшаяся равной -75 ± 5 кДж/моль. Показано, что теплоты образования кристаллических и стеклообразных сплавов одного и того же состава близки, что свидетельствует о неизменности ближнего порядка в кристалле и стекле.

Исследование структуры (стеклообразной) и некоторых физических свойств As_2Se_3 выполнено в исследовании [106].

При исследовании характера испарения селена с примесью мышьяка из открытых лодочек [107] обнаружен неоднородный состав покрытий. Термодинамический анализ испарения сплавов Se-As показал, что должно происходить конгруэнтное испарение. Измерение скорости испарения сплава селена, содержащего 0,5 % мышьяка при температурах 250-420 °С выявило, что

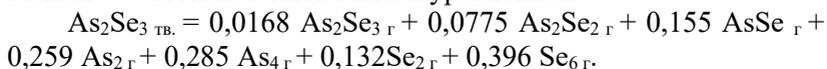
изменение содержания As по толщине пленки обусловлено изменением скорости испарения относительно теплопереноса.

Определению давления пара над селенидами мышьяка посвящено незначительное количество исследований. В работе [108] проведены эффузионные и масс-спектрометрические измерения давления и состава пара твердого сесквиселенида мышьяка. Эффузионным методом определено общее давление пара твердого селенида при 541-626 К (268-353 °С), которое описывается уравнением:

$$\lg p[\text{мм рт. ст.}] = - (9092,2 \pm 288)/T + (13,4171 \pm 0,0658).$$

Масс-спектрометрические измерения проведены при температурах 468 – 600 К (195-327 °С). В паре наблюдали заметные количества As_4^+ , As_2^+ , AsSe^+ , As_2Se_2^+ и As_2Se_3^+ . Незначительная интенсивность ионного тока Se_2^+ наблюдали только при 588 К. Поскольку летучесть селена несколько превосходит летучесть мышьяка, последнее объяснено авторами тем, что основная масса селена в паре представлена молекулами Se_6 , ионы которых не могли быть зафиксированы прибором из-за высокой массы. Теплоты сублимации найдены равными для As_2Se_3 – 11,8 ккал/моль, As_2Se_2 – 40,7 ккал/моль, AsSe – 34,5 ккал/моль, As_2 – 12,1 ккал/моль, As_4 – 10,0 ккал/моль.

Процесс испарения селенида мышьяка при температурах вблизи 585 К может быть описан уравнением:



Уравнения парциального давления (в мм рт.ст.) составляющих паровую фазу соответствовали зависимостям:

$$\lg p_{\text{As}_2\text{Se}_3} = - 2590/T + 0,451$$

$$\lg p_{\text{As}_2\text{Se}_2} = - 8900/T + 11,892$$

$$\lg p_{\text{AsSe}} = - 7570/T + 9,931$$

$$\lg p_{\text{As}_4} = - 2180/T + 0,983$$

$$\lg p_{\text{As}_2} = - 2650/T + 1,742$$

$$\lg p_{\text{Se}_2} = - 16680/T + 25,429$$

$$\lg p_{\text{Se}_6} = - 16680/T + 25,908$$

В работе [109] статическим методом с помощью кварцевого мембранного манометра определено давление насыщенного пара над **расплавами** селенида (As_2Se_3) и теллурида мышьяка до температуры 1200К. Точность измерения $\pm 0,5$ мм рт.ст. Давление пара As_2Se_3 при температурах 926-1132 К (653-859 °С) соответствует зависимости $\lg p$ [мм рт.ст.] = $- 5682,7/T + 7,8900$. Откуда энтальпия (теплота испарения) найдена равной 25,96 ккал/моль, температура кипения 1134,4 К (861,4 °С).

Давление насыщенного пара над моноселенидом мышьяка ($AsSe$) определяли методами Кнудсена (при 469-543 К) и Лэнгмюра (при 408-534 К) [110]. Образцы синтезировали сплавлением чистых компонентов. Синтезированный образец подвергали отжигу при 260 °С в течение 2500 часов. Затем образцы возгоняли в вакууме. Сублимация при 250 °С не сопровождалась изменением состава вещества. Состав пара исследовали масс-спектрометрически при испарении образца при 170 °С. В спектре наблюдали три основных иона: $As_2Se_2^+$ ($I=100$), $AsSe_2^+$ ($I=10$) As_2Se^+ ($I=10$) и ряд других ионов с относительной интенсивностью каждого менее единицы. Для расчета давление пара принят состав соответствующий димеру As_2Se_2 . Температурная зависимость давления насыщенного пара твердого $AsSe$ отвечает уравнению: $\lg p$ [мм рт. ст.] = $-(7842 \pm 328)/T + 14,170 \pm 0,208$ (469-543 К). Теплота сублимации As_2Se_2 равна $35,9 \pm 1,5$ ккал/моль (при средней температуре 506 К).

Из-за отсутствия данных о величинах давления пара компонентов границы фазового перехода жидкость-пар рассчитаны только для квазибинарной системы As_2Se_3 -Se (рис. 2.13) с допущением умеренного отрицательного отклонения системы от закона Рауля.

При этом давление пара над жидким сесквиселенидом мышьяка заимствовано из исследования [161], преобразованное нами к виду: $\lg p_{(As_2Se_3)_{\text{ж}}} [\text{Па}] = 11,534 - 13085 \cdot T^{-1}$.

Исходя из положения границ полей ($J+I$) на фазовой диаграмме дистилляционное разделение селена от примеси мышьяка трудно осуществимо вследствие малого их размера по температуре.

Паровая фаза будет несколько обогащена по селену, однако для получения чистого селена потребуется большое количество циклов испарение-конденсация. Следует отметить также, что понижение давления от атмосферного до 100 Па ухудшает условия такого разделения вследствие сужения размеров поля (Ж+П) по температуре.

2.10. Система селен-сера.

Ориентировочная диаграмма состояния Se-S [111] построена по результатам термического и дилатометрического анализов в работе [112]. В системе образуется фаза γ по перитектической реакции при температуре 160 °С и содержании серы 17 ат. %.

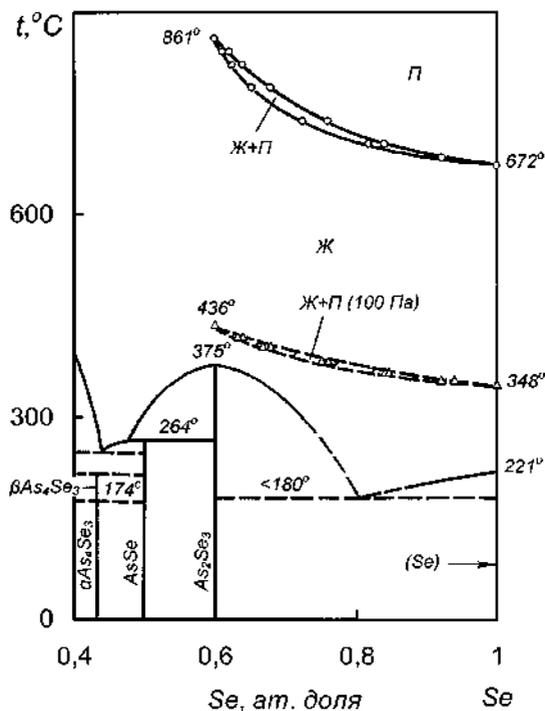


Рис. 2.13. Фазовая диаграмма мышьяк-селен

Физико-химические исследования посвящены, в основном, исследованию парожидкостного равновесия. Одним из наиболее ранних является исследование [113], в котором при температурах кипения, определяемых прямым измерением, периодическим отбором проб и их анализом найден состав пара над жидкими растворами в интервале 0,02-80 масс. % селена. Авторами установлено отсутствие азеотропных смесей и рассчитаны коэффициенты активности компонентов в указанных условиях. Расчет выполнен в предположении того, что жидкая сера вблизи температуры кипения состоит из молекул S_8 , а селен - из молекул Se_2 , в паровой фазе присутствуют молекулы: S_8 , S_6 , S_2 , Se_6 и Se_2 . На основании величин коэффициентов активности сделан вывод о положительном отклонении системы от идеальных растворов и возможности разделения системы на составные компоненты ректификацией.

Определением парциальных давления серы и селена над сплавами во всем интервале концентраций при температуре 250 °C занимались авторы исследования [114]. Для определения величин давления пара составляющих использован метод струи, в котором количество испарившейся серы измеряли по изменению массы, а количество испарившегося селена – по изменению гамма-активности образца сплава, в который вводили радиоизотоп – ^{75}Se . При расчете парциальных давлений принят состав пара, состоящий из молекул серы S_8 и селена - Se_6 .

Авторами установлено, что парциальное давление пара селена над жидкими растворами значительно превышает давление пара над элементарным селеном, величина активности достигает 20, в то время как активность серы имеет отрицательное отклонение от закона Рауля. Это объяснено образованием соединений между серой и селеном. Однако подобные результаты противоречат в одном случае определению активности как отношения давления пара над сплавом к давлению пара над чистым элементом, в другом - сложностью дистилляционного разделения серы и селена, и, кроме того, разными знаками отклонения от идеальности.

В исследовании [115] динамическим методом с использованием радиоизотопа ^{75}Se изучено равновесие расплав – пар над разбавленными растворами селена в сере в концентрационной области 0,01-1 масс. % при температуре 250-280 °С и установлено, что коэффициент распределения селена между жидкой и газовой фазами равен 2,4 и сделан вывод о принципиальной возможности очистки серы от небольших примесей селена методом фракционной конденсации. Рассчитаны также коэффициенты активности селена в сере, а полученные высокие значения объяснены образованием смешанных молекул.

Авторами [116] на пароциркуляционном приборе эффективностью в одну теоретическую тарелку произведены измерения по распределению селена между жидкостью и паром и измерения температурной зависимости давления насыщенного пара растворов селена в сере. Изучено равновесие жидкость-пар в системе сера-селен для растворов с концентрацией 0,32-89 ат. % селена и давлении 50-760 мм рт.ст (6,7-101,3 кПа). Отмечено, что сера имеет отрицательное, а селен – положительное отклонение от закона Рауля вследствие образования смешанных молекул сера –селен.

В более поздней работе этих авторов [117] изучено равновесие жидкость – пар в системе сера – селен при давлениях от 1 до 14 атм (101,3-14185,5 кПа) и определена температурная зависимость коэффициента разделения для сплавов с концентрацией селена от 0,1 до 14 масс. %, проходящего через максимум. Причем, чем меньше концентрация селена, тем ниже максимум и тем более он смещен в область низких температур. На основании предположения о том, что коэффициент разделения является средневзвешенным из коэффициентов разделения для идеального раствора селена в сере и коэффициента разделения для системы сера – смешанные молекулы серы и селена, вычислена доля свободного селена. Авторы утверждали, что при температурах 445-680 °С основная масса селена находится в связанном состоянии.

Масс-спектрометрические исследования [118] твердых образцов сплава серы с селеном (20 масс. %) при температуре 90 °С позволили установить присутствие значительного количества ионов состава $S_nSe_k^+$, где n изменяется от 1 до 7, а k – от 1 до 4. Причем, сплавы сера-селен метастабильны: образцы, подвергнутые масс-спектрометрированию непосредственно после их сплавления, содержали относительно больше тяжелых смешанных молекул, чем образцы, выдержанные после их сплавления при комнатной температуре около месяца.

Позднее в работе [119] расчетом на основании имеющихся данных по давлению пара и термодинамических характеристик полимеров селена в паровой фазе установлено, что при температурах более 900 К основной составляющей является Se_2 , при меньших температурах – более тяжелые полимеры: Se_5 , Se_6 и Se_7 .

Авторами [120] проведены исследования равновесия жидкость-пар в системе сера-селен статическим методом и методом ректификационной колонны для сплава с концентрацией 4,5 масс. % Se при температуре 430 °С и найден коэффициент разделения в первом случае, равный 6,5, во втором – 1,49. Отмечено весьма медленное установление равновесия в экспериментах статическим методом. Зависимость коэффициента разделения от метода его определения объяснено образованием непрочных соединений серы с селеном.

В исследовании [121] методом крутильных колебаний измерена динамическая вязкость селена и его сплавов с серой. Установлено, что добавление серы приводит к более сложной структуре расплава, разветвлению цепей, росту вязкости и энергии активации вязкого течения, в особенности при повышенных температурах. При этом поверхностное натяжение, измеренное методом максимального давления в газовом пузырьке [122], немонотонно уменьшается в зависимости от содержания серы в расплаве, что объяснено адсорбцией серы и селена.

В указанных работах приведен ряд противоречивых объяснений данных, касающихся величин давления пара,

термодинамической активности, сложного молекулярного состава конденсированной и паровой фаз, затруднений испарительного разделения системы на составляющие.

В этой связи для построения полной диаграммы состояния системы селен-сера, включающей фазовые переходы расплав-пар при атмосферном давлении и в вакууме, нами уточнены величины парциального давления пара серы и селена над жидкими растворами.

Для определения давления пара использовали сплавы с содержанием 20, 35, 50, 65, 80 и 95 мол. % селена (остальное сера). Для приготовления сплавов использованы сера марки «ХЧ» и высокочистый селен, содержащий 99,992 масс. % основного элемента.

Сплавы указанных составов готовили в эвакуированных кварцевых ампулах с нагревом выше температуры плавления на 100 °С, выдержке при этой температуре 12 часов с перемешиванием встряхиванием и последующей закалкой в воду.

В связи со сложностью молекулярного состава как сплавов сера-селен [118], так и паровой фазы над ними, использование методов определения парциальных давлений элементов, в которых необходима молекулярная масса для расчетов последних представляется весьма затруднительным.

Для определения температуры кипения сплавов системы селен-сера нами использован метод точек кипения для определения суммы парциальных давлений элементов. Парциальное давление каждого из элементов найдено произведением величины суммарного давления на долю его в конденсате, полученном статическим методом при температуре кипения, что устранило необходимость учета молекулярного состава пара при расчете величины парциального давления.

Величины суммарного давления пара ($p_{\text{сум}}$) над растворами системы селен-сера, а также над элементами, коэффициенты уравнения Аррениуса и температура кипения расплавов, рассчитанная на его основе, приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Величина суммарного давления пара в системе Se-S и температура их кипения

Содерж. S*, ат. доля	Температура, °C	Суммарное давление пара, кПа				Коэффициенты уравнения $\ln p_{\text{сум}} [Па] = -A/T+B$		Т-ра кипения, °C
						A	B	
1	200	0,23	0,26	0,22	0,25	8806	24,073	429
1	350	23,83	21,41	20,54	18,70			
0,80	250	0,26	0,31	0,29	0,23	9609,4	23,972	499
0,80	450	40,63	48,35	43,75	41,79			
0,65	300	0,60	0,70	0,67	0,64	9948,8	23,843	535
0,65	450	20,23	28,67	22,33	25,25			
0,50	300	0,31	0,38	0,41	0,27	10362	23,920	564
0,50	500	30,72	39,14	33,27	44,34			
0,35	350	0,76	0,81	0,83	0,75	10818	24,033	593
0,35	500	19,38	29,55	22,88	19,72			
0,20	350	0,32	0,45	0,38	0,35	11357	24,159	627
0,20	500	10,97	16,03	13,44	11,26			
0,05	350	0,16	0,09	0,21	0,11	12230	24,587	667
0,05	500	5,62	6,31	6,74	5,77			
0	450	1,42	1,59	2,05	1,91	12540	24,797	672
0	600	37,00	34,33	32,41	32,34			

Примечание: * - остальное селен.

Температура кипения растворов ($t_{\text{кип}}$) в системе селен – сера описана уравнением:

$$t_{\text{кип}} [^{\circ}C] = -166,1x_S^3 + 187,97x_S^2 - 263x_S + 672 .$$

В работе [113] определена зависимость содержания селена в паре от концентрации его в жидком растворе в интервале 0,02-80 масс. % (0,008-61,89 ат. %) непосредственным отбором проб пара при температуре кипения, замеряемой термопарой, погруженной в раствор. Содержание селена в паре над растворами в интервале концентраций 50-95 ат. % Se, определено нами при температуре кипения растворов .

При совмещении наших данных (рис. 2.14) и полученных в работе [113] видно хорошее согласование результатов определения. Совместные данные по составу пара, выраженные через концентрацию селена, в зависимости от состава раствора хорошо аппроксимированы выражением:

$$y_{Se}[\text{ат.доля}] = 3,2288x_{Se}^4 - 3,2537x_{Se}^3 + 0,8622x_{Se}^2 + 0,1627x_{Se},$$

здесь: y_{Se} - концентрация селена в паре; x_{Se} - концентрация селена в растворе, ат. доля.

Парциальное давление пара серы, найденное таким образом, соответствует зависимости:

$$\ln p_S[\text{Па}] = (5182x_S^3 - 9199x_S^2 + 7803x_S - 12592) \cdot T^{-1} - 12,39x_S^4 + 31,334x_S^3 - 27,074x_S^2 + 9,557x_S + 22,646$$

селена:

$$\ln p_{Se}[\text{Па}] = (-5182x_{Se}^3 + 14120x_{Se}^2 - 17645x_{Se} - 3833 + 4951 \ln x_{Se}) \cdot T^{-1} - 5,177x_{Se}^4 + 16,377x_{Se}^3 - 17,329x_{Se}^2 + 6,892x_{Se} + 24,034 + 0,344 \ln x_{Se}$$

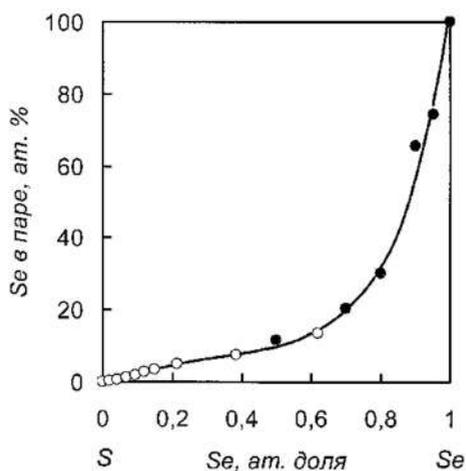


Рис. 2. 14. Зависимость содержания селена в паре от концентрации его в растворе при температуре кипения: темные значки – наши данные

Концентрационное изменение активностей селена и серы при температурах 250 и 400 °С приведено на рис. 2.15, где диагональные прямые соответствуют изменению функции компонентов идеального раствора.

Систему отличает значительное отрицательное, особенно для серы, отклонение от закона идеальных растворов, что свидетельствует о взаимодействии разноименных частиц в сплаве и подтверждает данные масс-спектрометрических исследований [187] о наличии сложных ионов $S_nSe_k^+$, где $n = 1 \div 7$, а $k = 1 \div 4$. При повышении температуры раствор приближается к идеальному состоянию, что соответствует обычному поведению растворов в реальных условиях.

Изменение найденной нами активности серы при 250 °С близко к таковому, приведенному в работе [114], однако аномального изменения этой функции селена, достигающего в упомянутой работе величины 20, не обнаружено, что подтверждает методическую ошибку авторов.

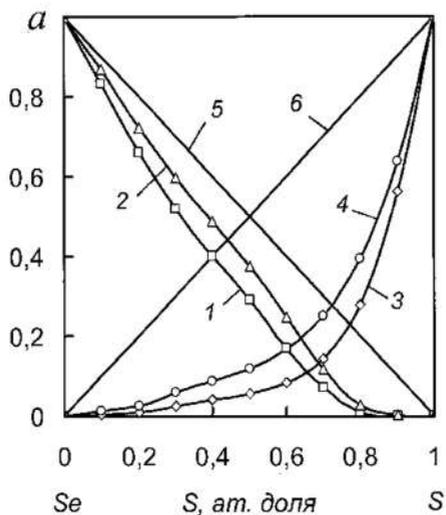


Рис. 2.15. Активность составляющих в системе Se-S: 1,2,5 - активность селена; 3,4,6 - то же серы; 1,3 - при температуре 250 °С (523 K); 2,4 - при 400 °С (673 K); 5,6 - в идеальном растворе.

На основании полученных температурно-концентрационных зависимостей давления пара серы и селена рассчитаны границы полей сосуществования расплавов и паровой фазы при атмосферном давлении и разрежении 1350, 100 и 10 Па (рис. 2.16.). Нанесено также поле Ж+П при атмосферном давлении, границы которого рассчитаны на основании результатов, изложенных в работах [114, 116].

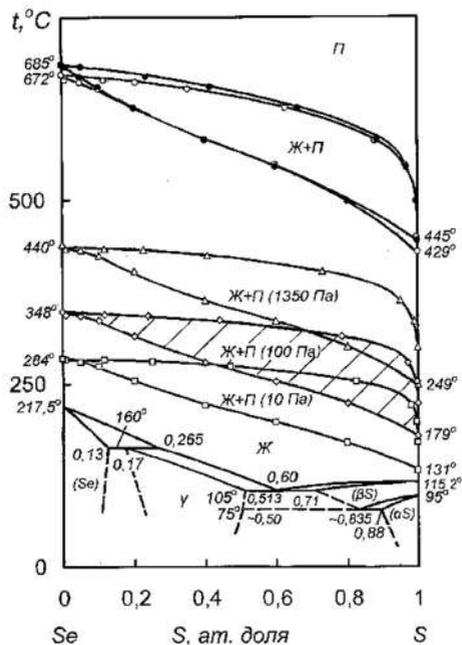


Рис. 2.16. Фазовая диаграмма селен - сера

Границы поля парожидкостного равновесия на основании наших данных практически совпадают с данными авторов [115, 117], за исключением областей, прилегающих к ординатам диаграммы состояния, что может быть следствием использованной величины молекулярной массы при расчете давления пара. Причем температура кипения серы, определенная нами (429°C) значительно ближе к подобной величине,

рассчитанной на основании суммарного давления молекул, в том числе S , S_2 и S_8 , приведенного в работе [123] и равной $428,4^\circ\text{C}$.

Рассматривая положение границ полей сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении и в вакууме можно видеть отсутствие азеотропных смесей.

Технологические трудности разделения системы селен-сера и рафинирования селена от серы обусловлены малой шириной указанных полей по температуре и их заметным наклоном от ординаты серы к ординате селена, особенно при атмосферном давлении. Паровая фаза будет обогащена серой, однако для полного разделения сплавов на элементы потребуется несколько циклов дистилляции и конденсации, что свойственно процессу ректификации.

Понижение давления способствует обогащению паровой фазы серой, однако не устраняет повторения испарительно-конденсационного процесса, но понижает температуру кипения сплавов и соответственно энергетические затраты.

2.11. Система селен-теллур.

В системе селен-теллур установлены образование непрерывного ряда твердых растворов во всем интервале концентраций и неограниченная растворимость компонентов в жидком состоянии [124, 111]. Физико-химическим исследованиям твердых и жидких растворов посвящено значительное количество работ, что обусловлено трудностью разделения элементов.

Рентгенографическому исследованию твердых растворов системы селен-теллур, обусловленному аномальным изменением электрических свойств сплавов, содержащих до 2 ат. % Se, посвящена работа [125]. Автором, помимо изменения параметров решетки внутри концентрационного интервала 0,1-75 ат. % Se, отмечены экстремумы на кривых, причина появления которых неясна, и отсутствие дальнего порядка расположения атомов, а также констатировано, что сплав не простой раствор замещения или внедрения; процесс его образования носит сложный характер.

Дифрактометрическое исследование структуры жидких сплавов селен-теллур, влияющей на характеристики паровой фазы, выполнено в работах [126, 127].

В [126] установлено, что при температурах 250, 300 и 460 °С каждый атом имеет по два соседних на расстоянии 0,24 нм, а расплав строится из винтовых цепей. На основании измерений при 420-670 °С [127] предложена модель расплавов, в которой атомные цепи в некоторых узлах соединены перемычками с определенной структурой, число атомов в которых увеличивается с ростом температуры. Это и является причиной аномалий температурной зависимости электронных и термодинамических свойств.

Изучение молекулярной динамики жидких селена и теллура, а также их сплавов, с использованием метода TDPAC (time differential perturbed angular correlation) выполнено авторами [128].

Вопросами гидродинамики, массопередачи и диффузионных процессов занимались исследователи [128-130]. Авторами [129] в процессе исследования ректификации расплавов селен-теллур установлено, что при очистке селена от теллура массопередача контролируется жидкой фазой, а коэффициент молекулярной диффузии в паровой фазе на шесть порядков выше, чем в конденсированной фазе. Одним из свойств, чувствительных к особенностям структуры растворов и форме существования компонентов в них, является диффузия. В работе [130] при исследовании расплавов селен-теллур капиллярным методом авторы предположили, что примесь селена в жидком теллуре присутствует в виде «квазимолекул» Te_nSe_2 , которые могут вращаться вокруг своей оси и передавать атомы селена другим атомам теллура. Позднее, этими же авторами [131] установлено, что эффективная теплота переноса селена дважды меняет знак при 600 и 630 °С, а ее величина достигает приблизительно 48,4 кДж/г-ат. Необычное поведение теплоты переноса объяснено наличием нескольких форм существования селена в расплаве. Предположено, что одна из форм, имеющая отрицательную теплоту переноса, устойчива только в узком интервале температур (600-630 °С), чем и обуславливается двойная инверсия.

В связи с тем, что электрические свойства тесным образом связаны со структурой ближнего порядка расположения атомов, что имеет место в жидкостях – расплавах, а структура жидкости

влияет на состав паровой фазы, представляют интерес исследования электрофизических свойств жидкой системы селен-теллур. Одним из первых исследований, посвященных изучению электропроводности и вязкости расплавов Se-Te, была работа [132], где показано соответствие между зависимостью удельного сопротивления и вязкости от состава, которое объясняется с точки зрения динамики изменения структуры ближнего порядка в системе (диссоциация цепей и плотность упаковки). Вызываемое малыми добавками (около 2 %) селена увеличение электропроводности и уменьшение вязкости теллура объяснены соотношением между связями атомов вдоль цепочки и между соседними цепочками.

Авторами [133] показано, что с ростом концентрации теллура в жидкой системе Se-Te происходит постепенный переход от типичного жидкого полупроводника к жидкому «плохому» металлу. В работе [134] в процессе исследования электронных свойств богатых селеном жидких растворов селен-теллур установлено фазовое расслоение сплавов, содержащих менее 4 ат. % Te при температурах ниже 610 °С.

Изучению парожидкостного равновесия системы селен-теллур посвящено значительное количество публикаций, что обусловлено трудностью дистилляционного разделения элементов.

Исследование равновесия жидкость – пар в системе селен – теллур выполнено авторами работы [135] с целью выяснения возможности разделения их методом ректификации при атмосферном и низких давлениях. Эксперименты проведены в интервале концентраций 2-99 масс. % теллура при давлениях 6,7; 12; 20; 33,3; 60 и 101,3 кПа. Отбор проб для определения состава паровой фазы вели при температурах кипения в виде твердого конденсата, предполагая при этом, что состав жидкой фазы не меняется. Содержание селена и теллура в конденсате определяли весовым методом. В результате для каждого давления построен фазовый переход жидкость-пар и установлено отсутствие азеотропной смеси, на присутствие которой (при 2 % Te в сплаве) указано японскими исследователями Sato T. и Kaneko H. [68]. Определены коэффициенты относительной летучести для селена как отношение концентрации в паре к концентрации в жидкой

фазе, для теллура – как отношение концентрации в жидкой фазе к концентрации в паре. Низкие значения коэффициентов относительной летучести объяснены образование химических соединений между селеном и теллуrom в жидкой и паровой фазах.

Автором работы [74] на специально разработанной установке, позволяющей получать непрерывную зависимость давления пара от температуры, с использованием радиоактивного изотопа ^{75}Se определены давления пара селена для твердых сплавов с содержанием 22,0; 49,0; 69,7; 85,2 и 94,5 ат. % Se, а также получены предположительные данные о составе парообразного селена масс-спектрометрическим методом с радиоактивной индикацией. В паре обнаружены ионы Se, Se₂, Se₄, Se₆ и Se₈.

По соотношению количества ионов различных молекул определен средний молекулярный состав парообразного селена, оказавшийся равным 443, что согласуется с молекулярной массой для шести атомов. Констатировано аномально сильное отрицательное отклонение от закона идеальных растворов. Предположено образование молекул селена с теллуrom и выяснена невозможность очистки теллура от селена вакуумной дистилляцией

Результаты изучения парожидкостного равновесия для расплавов селен - примесь приведены в исследовании [136], где циркуляционным методом исследованы системы селен–теллуr, селен–сера, селен–ртуть, селен–мышьяк и определены коэффициенты относительной летучести примесного элемента.

Для расплавов селена с содержанием $(1,1-2,0) \cdot 10^{-2}$ масс. % теллура средняя величина коэффициента найдена равной 2,62, на основании чего перспективным признано использование ректификационного процесса. Последнее подтверждено авторами [137, 138] при получении особо чистых элементов.

Автором [139] эбулиометрическим методом изучено фазовое равновесие жидкость - пар в системе теллуr - селен в области малых концентраций селена и установлено, что коэффициент разделения уменьшается с понижением давления. Систему отличает отрицательное отклонение от закона Рауля,

что, по предположению исследователя, связано с образованием смешанных молекул селена и теллура.

В более позднем исследовании [140] определение термодинамических свойств сплавов селен – теллур выполнено методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей в расплавах с содержанием 15-78 ат. % Те в интервале температур 723-880 К. Авторами найдены парциальные и интегральные термодинамические константы элементов и системы в целом. При этом концентрационные зависимости активности теллура в сплавах показали положительное отклонение от идеальности, а для селена – изменение знака отклонения от идеальности в области 60 ат. % теллура.

Определение термодинамических констант системы селен – теллур на основании величин давления пара затруднен необходимостью учета молекулярной массы, отличающейся разнообразием состава и набора ассоциатов. В паре могут присутствовать молекулы Se_2 , Se_4 , Se_6 , Se_8 , Te , Te_2 , Te_4 , $TeSe$, набор которых варьируется с изменением температуры и состава сплава [141, 142].

В этой связи появились работы имеющие целью разработку метода расчета термодинамической активности в расплавах, равновесных с паровой фазой сложного состава [143] и термодинамическую оценку системы на основе оптимизированного множества данных о системе Se-Te [144], позволяющие согласовать термодинамические функции и диаграмму состояния с экспериментальными данными.

Позднее авторами работы [145] в качестве вклада в моделирование термодинамических свойств жидких растворов селен - теллур представлен вывод уравнения свободной энергии Гиббса смешения двух изоморфных чистых элементов, образующих неупорядоченный раствор замещения с поправкой на учет избыточного объема применительно к рассматриваемой системе. Показано, что учет вкладов избыточных объемов значительно улучшает согласие расчетных термодинамических функций смешения и экспериментальных значений расплавов селен-теллур.

Анализируя выполненные исследования и результаты, изложенные в них, нами сделан вывод о некоторой

противоречивости и интерпретации данных, касающихся величин давления пара, термодинамической активности, о сложном молекулярном составе конденсированной и паровой фаз, о сложности испарительного разделения системы на составляющие.

Нет однозначного ответа на вопрос о существовании азеотропной смеси в рассматриваемой системе, на которую указывали японские исследователи Sato T. и Kaneko H. [69].

Так, при расчете границ фазового перехода жидкость – пар на основании экспериментальных данных работы [135] с переводом массовых процентов в атомные и допущениях, заключающихся в том, что давление в системе соответствует суммарному давлению пара компонентов при температуре кипения, состав конденсата идентичен составу пара, парциальное давление компонентов пропорционально составу конденсата, нами (расчетом) обнаружена азеотропная смесь, имеющая в своем составе 47,9 мол. % селена нераздельно кипящая при атмосферном давлении (101,3 кПа) и температуре 1234 °С.

В расчетах принято, что селен представлен в паровой фазе полимерами Se_8 , теллур – димерами Te_2 . Давление пара Se_8 и Te_2 заимствовано из работы [49]. Экспериментальные данные [135] использованы в этом случае лишь для расчета парциальных термодинамических констант селена, аналогичные функции для теллура, во избежание рассогласования, найдены численным интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема.

Оценивая величины давления пара селена и теллура, следует отметить значительные их величины при относительно низких температурах. То есть, в состоянии равновесия в паровой фазе будут присутствовать, и теллур, и селен в сопоставимых количествах.

При определении парциальных давлений селена и теллура над их расплавами, как и в системе селен-сера, вначале методом точек кипения определяли суммарное давление пара для каждого состава, затем статическим методом определяли долю каждого элемента в конденсате, далее произведением величины суммарного давления на долю элемента рассчитывали парциальное давление Se и Te.

Величины суммарного давления пара ($p_{\text{сум}}$) над растворами системы селен-теллур и коэффициенты уравнения Аррениуса приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6. Величины суммарного давления пара в системе Se-Te

Соде рж Se*, ат. доля	Темп ерату ра, °C	Суммарное давление пара, кПа					Коэффициенты уравнения $\ln p_{\text{сум}}[\text{Па}] =$ $A/T+B$	
							A	B
0	600	0,66	0,83	0,59	0,54	-	-14308	22,861
	800	13,73	14,85	12,91	13,44	-		
0,10	700	0,57	0,65	0,50	-	-	-17787	24,627
	900	12,12	13,48	13,05	-	-		
0,30	700	4,52	5,31	4,83	4,97	-	-16764	25,727
	800	22,32	28,41	25,37	24,82	21,69		
0,45	700	11,32	14,15	13,41	13,12	-	-15705	25,610
	800	54,81	60,32	56,77	61,63	-		
0,5	600	16,28	17,82	17,33	16,47	-	-15275	25,438
	800	73,33	76,82	69,83	-	-		
0,55	600	3,42	3,77	3,84	4,05	-	-14873	25,270
	750	42,88	48,12	44,15	48,11	-		
0,70	600	8,31	7,98	8,17	8,74	-	-13736	24,757
	750	83,35	79,32	85,67	85,08	-		
1	450	1,42	1,59	2,05	1,91	-	-12540	24,797
	600	37,00	34,33	32,41	32,34	-		

Примечание: * - остальное теллур;

При рассмотрении экспериментальных данных обращает на себя внимание большой разброс определенных величин давления пара. Это, по-видимому, свойственно для всех халькогенов и халькогенидов, что отмечено авторами [81].

На основании уравнений Аррениуса рассчитана температура кипения при атмосферном давлении для каждого из составов, при которой, как указано выше, определен состав равновесного конденсата (табл. 2.7).

Таблица 2.7. Составы сплавов и паровой фазы при температуре кипения

Состав сплава, ат. доля		Температура кипения, °С	Состав пара, ат. доля	
селен	теллур		селен	теллур
0	1	989	0	1
0,10	0,90	1084	0,380	0,620
0,30	0,70	907	0,653	0,347
0,45	0,55	943	0,785	0,215
0,50	0,50	823	0,761	0,239
0,55	0,45	809	0,810	0,190
0,70	0,30	765	0,880	0,120
1	0	672	1	0

В работе [135] также определен состав насыщенного пара над растворами системы селен – теллур при различном давлении, в том числе при атмосферном – 101325 Па (760 мм.рт.ст.), при температуре кипения.

При совмещении наших данных и полученных в работе [43] на рис. 2.17 видно хорошее согласование результатов определения.

Полученные данные по составу пара, выраженные через концентрацию селена, в зависимости от состава раствора и результаты исследования [43] хорошо аппроксимированы выражением:

$$y_{Se} [at.\%] = -542,52x_{Se}^4 + 1333,4x_{Se}^3 - 1162,9x_{Se}^2 + 472,02x_{Se},$$

здесь: y_{Se} - концентрация селена в паре; x_{Se} - концентрация селена в растворе, ат. доля.

Парциальное давление селена над его сплавами с теллуrom соответствует уравнению:

$$\ln p_{Se} [Па] = (-10775x_{Se}^3 + 16384x_{Se}^2 - 228x_{Se} - 17921) \cdot T^{-1} -$$

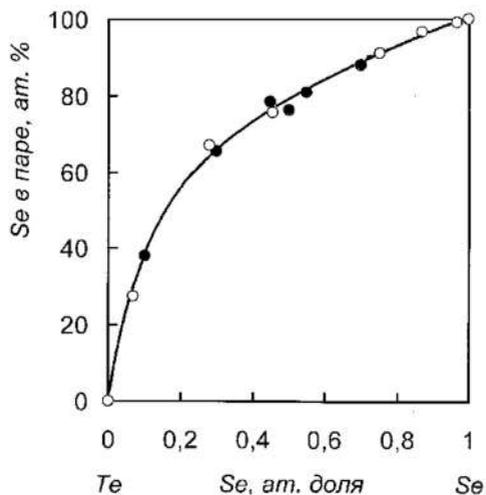


Рис. 2.17. Зависимость содержания селена в паре от концентрации его в растворе с теллуrom при температуре кипения

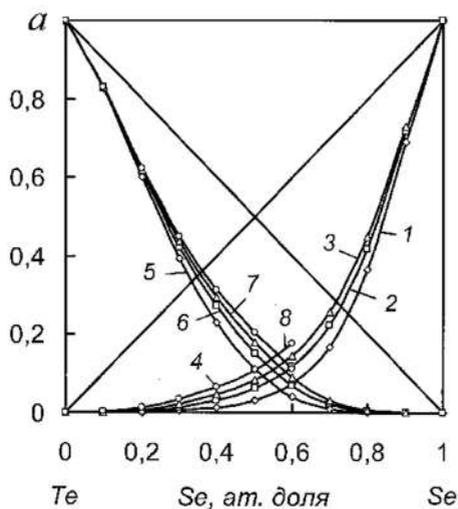


Рис. 2.18. Активность составляющих в системе Te-Se: 1-4- активность селена; 5-8 – то же теллура; 1,4 – при температуре 450 °С (723 К); 2,5 – то же 600 °С (873 К); 3,6 – 700 °С (973 К); 4,8 – 800 °С (1073 К).

$$-20,013x_{Se}^4 + 60,172x_{Se}^3 - 60,185x_{Se}^2 + 20,424x_{Se} + 24,399 + \ln x_{Se}.$$

Для теллура аналогичная зависимость имеет вид:

$$\ln p_{Te}[Па] = (10775x_{Te}^3 - 32104x_{Te}^2 + 31667x_{Te} - 24646 + 215 \ln x_{Te}) \cdot T^{-1} - 20,013x_{Te}^4 + 46,564x_{Te}^3 - 29,567x_{Te}^2 - 1,024x_{Te} + 26,901 + 1,518 \ln x_{Te}$$

Концентрационное изменение активностей селена и теллура при температурах 450-800 °С в области существования расплавов приведено на рис. 2.18. Диагональные прямые соответствуют изменению активностей компонентов идеального раствора.

Систему отличает значительное отрицательное отклонение от закона идеальных растворов, что свидетельствует о взаимодействии разноименных частиц в сплаве.

На основании температурно-концентрационных зависимостей парциального давления пара селена и теллура рассчитаны границы полей сосуществования жидкости и пара с дополнением диаграммы состояния [37, 124] фазовыми переходами Ж-П при атмосферном и низких давлениях (рис. 2.19).

На диаграмме состояния отображены три области сосуществования жидкости и пара при давлениях 101325 (атмосферном), 2000 и 100 Па. Рассматривая положение границ полей сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении и в вакууме можно видеть наличие азеотропных смесей, как при атмосферном давлении, так и в вакууме. Точки нераздельно кипящих расплавов соответствуют 7,5 ат. % Se и ~995 °С (округленно) при 101325 Па, 10,9 ат. % при 673 °С и 19,5 ат. % при 522 °С в вакууме 2000 и 100 Па. То есть при всех давлениях дистилляционное разделение системы селен-теллур возможно в пределе на селен и азеотропную смесь.

Понижение давления (температуры кипения растворов) сдвигает состав азеотропа в область более высоких концентраций селена. Это находится в соответствии с третьим законом Вревского: при изменении температуры раствора, кривая давления пара которого имеет минимум, состав пара раствора и состав азеотропной смеси изменяются в противоположных

направлениях. С понижением давления поля ($Ж+П$) селенового края диаграммы состояния уменьшаются по температуре, что негативно сказывается на степень разделения элементов при рафинировании селена, так как увеличивается число циклов «испарение – конденсация». Снижение качества разделения селена от теллура с понижением давления отмечено автором исследования [209], изучавшим равновесие жидкость – пар этой системы эбулиметрическим методом, а также другими исследователями, объяснявшими это явление ухудшением тепло-массопереноса.

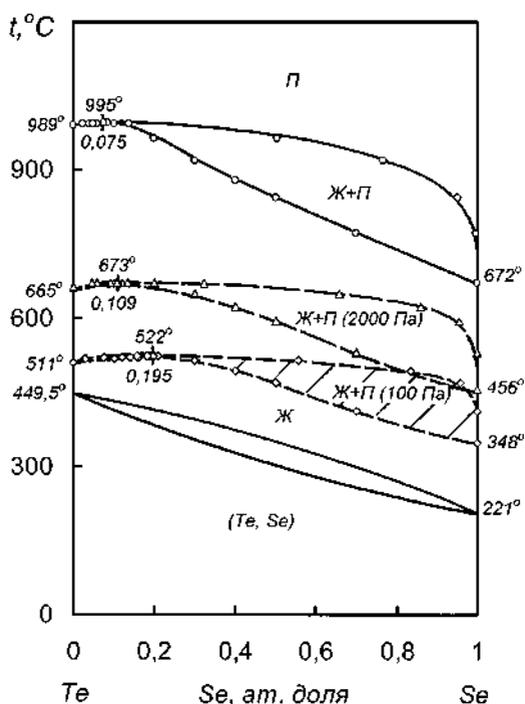


Рис. 2.19. Диаграмма состояния системы теллур-селен

Технологические трудности разделения системы селен-теллур и рафинирования селена от теллура обусловлены малой

шириной указанных полей по температуре и их заметным наклоном от ординаты теллура к ординате селена, особенно при атмосферном давлении. Паровая фаза будет обогащена селеном, однако потребуется несколько циклов дистилляции и конденсации, что свойственно процессу ректификации.

2.12. Система селен – сурьма.

Физико-химическими исследованиями жидких сплавов сурьма - селен занимался ряд исследователей. Авторами [146] измерены кинематическая вязкость и плотность расплавов в интервале составов 40 mol. % Sb_2Se_3 + 60 mol. % Se – 20 mol. % Sb_2Se_3 +80 mol % Sb от температуры плавления до 1100-1200 °С.

В работе [147] методом дифференциальной сканирующей калориметрии при различной скорости нагрева изучена кинетика кристаллизации стеклообразных сплавов $Se_{100-x}Sb_x$ ($2 \leq x \leq 10$), определены энергия активации процесса кристаллизации, параметр порядка, постоянная скорости, частотный фактор и установлено, что халькогенидные стекла, обладая большей скоростью кристаллизации, имеют меньшую термическую стабильность.

Значительное количество исследований различными методами [148-155] посвящено изучению состава и определению давления пара компонентов над расплавами системы Sb – Se, определению теплоемкостей и функций смещения, а также моделированию термодинамики Sb_2Se_3 .

Анализируя выполненные исследования следует подчеркнуть, что несмотря на наличие достаточно большого количества работ, посвященных исследованию расплавов сурьмы с селеном, данных о термодинамике образования и испарения недостаточно. Результаты экспериментальных определений и расчетов разноречивы, так в работах [156-159] термодинамическая активность селена найдена и рассчитана для температуры 994 К (721 °С), что выше температуры кипения растворов такого состава. В справочнике [24] в частной системе Sb_2Se_3 – Se значительная часть линии ликвидуса также находится выше линии температуры кипения растворов селена и селенида сурьмы при атмосферном давлении.

Сведения о парожидкостном равновесии системы отсутствуют. В настоящее время наиболее точным способом определения возможности разделения бинарной системы, в нашем случае Sb-Se, является построение границ парожидкостного равновесия, на основе величин давления насыщенного пара компонентов, составляющих систему [160]. Полученные данные позволяют судить о возможности разделения компонентов (количество циклов «испарение-конденсация» и состав паровой фазы) или о ее отсутствии.

В качестве объектов исследования использованы сплавы сурьмы с селеном, составы которых приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8. Состав сплавов системы **Sb – Se**

Номер сплава	Состав сплавов, mass %		Состав сплавов, at. %	
	Se	Sb	Se	Sb
1	10.14	89.86	14.82	85.18
2	18.83	81.17	26.35	73.65
3	26.11	73.89	35.27	64.73
4	36.99	63.01	47.51	52.49
5	49.31	50.69	60.00	40.00
6	59.03	40.97	68.96	31.04
7	66.49	33.51	75.37	24.63
8	76.49	23.51	83.38	16.62
9	87.19	12.81	91.30	8,0

Сплавы готовили медленным нагревом соответствующих составу сплава количеств селена (99.99 масс. %) и сурьмы (99.99 масс. %) в запаянных кварцевых ампулах, из которых предварительно эвакуировали воздух. Нагрев осуществляли со скоростью 50-100 °С в час до температуры на 100 °С выше области расслаивания, выдерживали расплав при этой температуре 12 часов с последующей закалкой в воду. Составы сплавов под номерами 5 соответствовали стехиометрии соединений Sb_2Se_3 .

В связи с тем, что в расплавах Sb–Se существует соединение Sb_2Se_3 [157, 24], плавящееся конгруэнтно, имеющее свою

температуру плавления и кипения, указанная система исследована как две частные $Sb - Sb_2Se_3$ и $Sb_2Se_3 - Se$.

Предварительно было установлено, что величины давления насыщенного пара более летучих компонентов: Sb_2Se_3 и Se более чем на два порядка превышают давление менее летучих компонентов. В этой связи в качестве метода определения величины давления пара выбран метод точек кипения (изотермический вариант). Метод не требует знания молекулярной массы пара, что в других методах вносит ошибку при расчете. При этом считали, что паровая фаза полностью состоит из более летучего компонента.

Принимая во внимание большой объем априорной информации о системе $Sb-Se$ считали, что пар над расплавами частной системы $Sb-Sb_2Se_3$ состоит из селенида сурьмы, над расплавами Sb_2Se_3-Se представлен селеном. Результаты экспериментальных определений парциального давления насыщенного пара селенида сурьмы ($\bar{p}_{Sb_2Se_3}$, эксперимент.) и селена в системе Sb_2Se_3-Se (\bar{p}_{Se} , эксперимент.), а также расчетные величины давления пара сурьмы (\bar{p}_{Sb} , расчет) в первой из них и селенида сурьмы ($\bar{p}_{Sb_2Se_3}$, расчет.) – во второй приведены в таблицах 2.9 и 2.10. Там же приведены составы сплавов, температуры (T , К), при которых проведены эксперименты, и относительная погрешность (Δ , отн. %) аппроксимации данных, полученных опытным путем.

Общая погрешность измерений определена как сумма погрешностей независимых измерений: температуры – 1 %, взвешивания – 0,1 %, давления 0,5 %, аппроксимации экспериментальных данных – 3,88 %, равной 5,48 %.

Таблица 2.9. Давление пара селенида сурьмы и сурьмы в системе **Sb – Sb₂Se₃**

Состав сплава, at. %		T, К	$\bar{P}_{Sb_2Se_3}$, эксперимен т., кПа	$\bar{P}_{Sb_2Se_3}$, расчет, кПа	Δ , отн. %	\bar{P}_{Sb} , расчет. кПа
Se	Sb					
14.82	85.18	1073	2.53	2.75	-8.00	9×10^{-2}
			2.93		+6.54	
			2.80		+1.82	
		1273	24.53	24.65	-0.49	1,00
			25.33		+2.76	
			23.13		-2.11	
26.35	73.65	1073	3.20	3.37	-5.04	8×10^{-2}
			3.60		+6.82	
			3.33		-1.19	
		1273	34.26	34.51	-0.72	0,85
			34.66		+0.43	
			34.66		+0.43	
35.27	64.73	1073	3.33	3.55	-6.20	8×10^{-2}
			3.73		+5.07	
			3.60		+1.41	
		1273	38.66	39.33	-1.70	0,74
			39.73		+1.02	
			39.60		+0.69	
47.51	52.49	1073	3.73	3.83	-2.61	6×10^{-2}
			3.73		-2.61	
			4.00		+4.44	
		1273	45.60	45.29	+0.68	-
			46.00		+1.57	
			44.00		-2.84	
60.00	40.00	973	0.80	097	-17.52	-
			0.80		-17.52	
			1.07		+10.31	
		1273	53.33	54.28	-1.75	
			55.33		+1.93	
			54.13		-0.28	
					$ \Delta_{cp.} =3.88$	

Таблица 2.10. Давление пара селена и селенида сурьмы в системе $Sb_2Se_3 - Se$

Состав сплава, at. %		T, К	\bar{P}_{Se} , эксперим., кПа	\bar{P}_{Se_3} , расче т, кПа	Δ , отн. %	$\bar{P}_{Sb_2Se_3}$, расчет., кПа
Se	Sb					
68.96	31.04	873	14.00	14.30	-2.10	0,10
			14.40		+0.70	
			15.20		+6.29	
		973	57.33	57.17	+0.28	0,71
			58.39		+2.13	
			57.46		+0.50	
75.37	24.63	823	8.53	8.92	-4.37	3×10^{-2}
			9.06		+1.57	
			9.20		+3.14	
		923	41.20	42.56	-3.20	0,24
			42.66		+0.23	
			42.13		-1.01	
83.38	16.62	773	3.87	4.20	-7.86	6×10^{-3}
			4.00		-4.76	
			4.53		+7.86	
		873	23.86	25.12	-5.02	7×10^{-2}
			24.66		-1.83	
			25.86		+2.95	
91.30	8.70	773	4.40	4.66	-5.58	4×10^{-3}
			4.93		+5.79	
			4.67		+0.21	
		873	28.00	28.77	-2.68	5×10^{-2}
			29.33		+1.95	
			29.46		+2.40	
100	-	773	4.93	5.33	-7.50	-
			5.60		+5.07	
			5.47		+2.63	
		873	33.33	34.00	-1.97	-
			34.40		+1.18	
			34.26		+0.76	
					$ \Delta_{cp} =3.12$	

Величины парциального давления насыщенного пара селенида сурьмы над сплавами с сурьмой ($\bar{P}_{Sb_2Se_3}$), определенные экспериментально, приведены в табл. 2.9 и аппроксимированы зависимостью:

$$\ln \bar{p}_{Sb_2Se_3} [Pa] = (-6358x_{Sb_2Se_3}^4 + 16234x_{Sb_2Se_3}^3 - 10839x_{Sb_2Se_3}^2 - 1990x_{Sb_2Se_3} - 14057) \cdot T^{-1} + 4.961x_{Sb_2Se_3}^4 - 11.959x_{Sb_2Se_3}^3 + 8.019x_{Sb_2Se_3}^2 + 0.379x_{Sb_2Se_3} + 22.864 + \ln x_{Sb_2Se_3},$$

где: $x_{Sb_2Se_3}$ - мольная доля селенида сурьмы в расплаве равная:
 $0 \leq x_{Sb_2Se_3} \leq 1$.

Давление насыщенного пара жидкого селенида сурьмы определено следующим:

$$\ln p_{Sb_2Se_3}^o [Pa] = -17010 \cdot T^{-1} + 24.264.$$

Расчетные величины насыщенного пара сурьмы в частной системе Sb – Sb_2Se_3 соответствуют выражению:

$$\ln \bar{p}_{Sb} [Pa] = (-6358x_{Sb}^4 + 17675x_{Sb}^3 - 14082x_{Sb}^2 + 968x_{Sb} - 14958 - 398 \ln x_{Sb}) \cdot T^{-1} + 4.961x_{Sb}^4 - 14.5x_{Sb}^3 + 13.735x_{Sb}^2 - 4.2x_{Sb} + 20.312 + 1.384 \ln x_{Sb},$$

где: $0 \leq x_{Sb} \leq 1$ - мольная доля сурьмы в сплаве)

Общая погрешность измерений определена как сумма погрешностей независимых измерений, равной 4,72 %.

Величины парциального давления насыщенного пара селена (\bar{p}_{Se}) над сплавами с селенидом сурьмы аппроксимированы зависимостью:

$$\ln \bar{p}_{Se} [Pa] = (1042x_{Se}^3 - 2226x_{Se}^2 + 446x_{Se} - 11771) \cdot T^{-1} - 0.583x_{Se}^3 + 2.132x_{Se}^2 - 1.589x_{Se} + 24.803 + \ln x_{Se}$$

где: x_{Se} - мольная доля селена в расплаве равная :
 $0 \leq x_{Se} \leq 1$.

Парциальное давление селенида сурьмы соответствует выражению:

$$\ln \bar{p}_{Sb_2Se_3} [Pa] = (-1042x_{Sb_2Se_3}^3 + 2463x_{Sb_2Se_3}^2 - 920x_{Sb_2Se_3} - 17511 - 880 \ln x_{Sb_2Se_3}) \cdot T^{-1} + 0.583x_{Sb_2Se_3}^3 - 0.491x_{Sb_2Se_3}^2 - 1.692x_{Sb_2Se_3} + 25.864 + 1.926 \ln x_{Sb_2Se_3}.$$

На основании величин парциального давления пара компонентов в расплавленных системах сурьмы с селеном и серой по зависимостям, приведенным выше, рассчитаны границы полей сосуществования жидкости и пара в системе $Sb - SeS$. Границы полей ($L+V$) при атмосферном давлении (101.325 кПа) и в вакууме (0.9 кПа) (заштриховано) нанесены на диаграммы состояния (рис. 2.20)

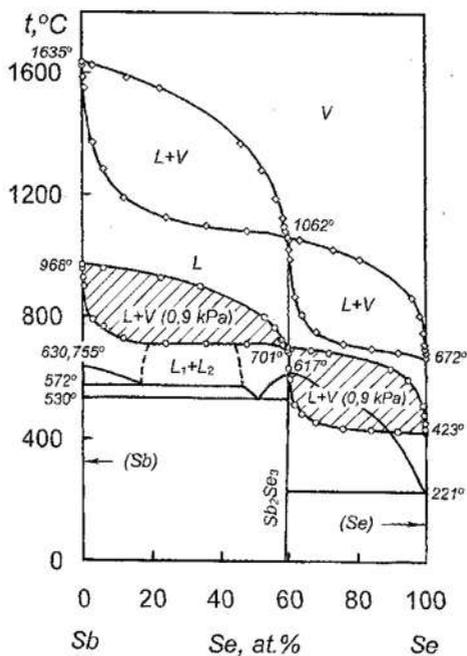


Рис. 2.20 – Полная диаграмма состояния системы сурьма - селен

Рассматривая положение границ полей сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении и в вакууме можно видеть, что сурьма в одну операцию не может быть полно очищена от селенида сурьмы дистилляцией в вакууме из-за малого размера поля ($L+V$) по температуре потребует несколько операций «испарение – конденсация». При разделении селена и селенида сурьмы в вакууме из области расплавов, прилегающих

к селениду сурьмы, поле сосуществования расплава и пара ($L+V$) накладывается на двухфазную область ($Sb_2Se_3_{крст.} + \mathcal{K}$), то есть линия ликвидуса в этой частной системе для сплавов, богатых селенидом сурьмы изображенная на известных фазовых диаграммах [31, 34], не верна. Вместе с тем, технологических затруднений это не вызовет – паровая фаза практически полностью представлена селеном.

При дистилляции селена из расплавов в вакууме (0.9 кПа) во всем интервале концентраций системы Sb_2Se_3-Se протекает из смеси раствора с кристаллами ($Sb_2Se_3_{крст.}$) с накоплением последнего в кубовом остатке.

Парциальные и интегральные энтропии смешения компонентов систем сурьма – селен приведена на рис. 2.21.

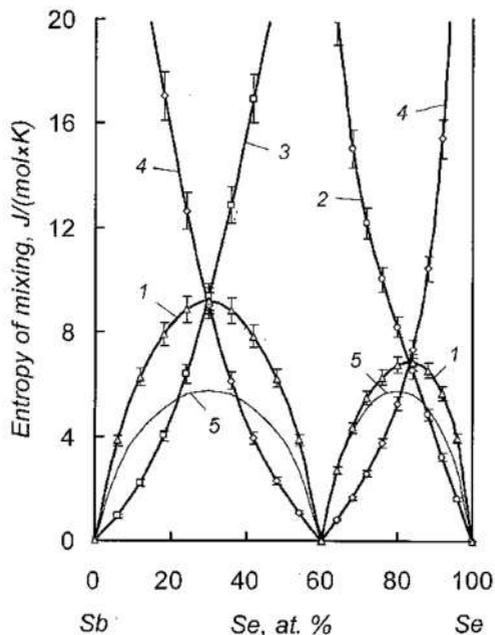


Рис. 2.21. Интегральные (1, 5) и парциальные (2-4) энтропии смешения компонентов расплавов сурьма – селен: 2 – селена; 3 – сурьмы; 4 – селенида сурьмы; 5 – идеальной системы.

Анализируя зависимости можно видеть, что интегральные энтропии смешения сплавов в системе сурьма –селенид сурьмы имеют положительный максимум - образование сплавов сопровождается увеличением беспорядка в системе. Экстремум интегральной энтропии смешения достигает величины $9,18 \pm 0,50$ J/(mol×K) при концентрации 30 ат. % Se в расплаве. В частной системе Sb_2Se_3 –Se максимум энтропии смешения соответствует величине $6,84 \pm 0,34$ J/(mol×K) при содержании $83,5 \div 83,6$ ат. % селена в растворе.

В системе сурьмы с селеном интегральная энтропия смешения значительно превышает таковую для идеальной системы, что свидетельствует о значительной величине избыточной энтропии смешения и коррелирует с диаграммами состояния, где присутствуют области расслаивания.

Интегральная энтальпия смешения сурьмы и селена имеет заметную положительную величину ($7,19 \pm 0,40$ kJ/mol) при 30 ат. % селена и $3,16 \pm 0,15$ kJ/mol при 86,7 ат. % селена в расплаве (рис. 2.22).

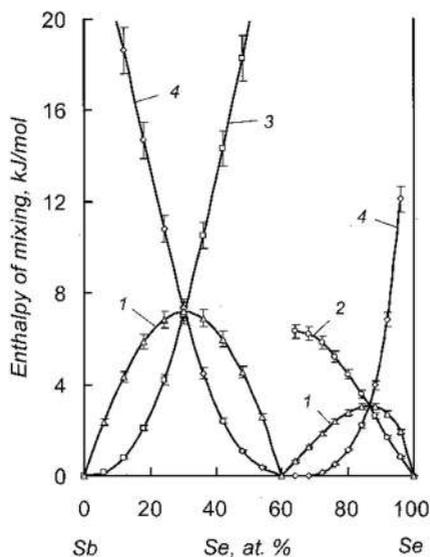


Рис. 2.22. Интегральные (1) и парциальные (2-4) энтальпии смешения компонентов расплавов сурьма –селен: 2 –селена; 3 – сурьмы; 4 – селенида сурьмы;

Положительная величина интегральной энтальпии смешения свидетельствует об отсутствии взаимодействия частиц в жидкой ванне.

Парциальная энтропия испарения компонентов частных систем сурьмы с селеном найдены дифференцированием парциальной энергии испарения Гиббса по температуре, интегральные – суммированием долей парциальных функций.

Величины парциальных энтропий испарения компонентов расплавов: сурьмы ($\Delta\bar{S}_{Sb}^V$), селена ($\Delta\bar{S}_{Se}^V$) и селенида сурьмы ($\Delta\bar{S}_{Sb_2Se_3}^V$) системы сурьма – селен, а также интегральные функции (ΔS_{Sb-Se}^V) и (ΔS_{Sb-S}^V) сведены в табл.2.11.

Таблица 2.11. Изменение парциальных и интегральной энтропий испарения жидких сплавов системы **Sb–Se**

Состав сплава, at. %		$\Delta\bar{S}_{Se}^V$, J/(mol×K)	$\Delta\bar{S}_{Sb_2Se_3}^V$, J/(mol×K)	$\Delta\bar{S}_{Sb}^V$, J/(mol×K)	ΔS_{Sb-Se}^V , J/(mol×K)
Se	Sb				
0	100	-	-	73,02±4.00	73,02±4.00
10	90	-	81,32±4.46	71,28±3.91	72,95±4.00
20	80	-	90,42±4.95	68,28±3.74	75,66±4.15
30	70	-	96,90±5.31	63,67±3.49	80,28±4.40
40	60	-	101,32±5.55	57,50±3.15	86,71±4.75
50	50	-	104,03±5.70	49,25±2.70	94,90±5.20
60	40	-	105,93±5.12	-	105,93±5.12
70	30	96,59±4.56	113,02±5.33	-	108,92±5.14
80	20	101,85±4.81	122,86±5.80	-	112,36±5.30
90	10	106,02±5.00	137,71±6.50	-	113,94±5.38
100	0	110,06±5.19	-	-	110,06±5.19

Изменение энтропии испарения Sb_2Se_3 составило величину 105,93±5,12 J/(mol×K), Sb_2S_3 – 112,17±5,54 J/(mol×K)). Интегральная величина энтропии испарения увеличивается от

сурьмы к соединению Sb_2Se_3 и остается практически постоянной для расплавов Sb_2Se_3 –Se.

Величины парциальных энтальпий испарения компонентов расплавов: сурьмы ($\Delta\bar{S}_{Sb}^V$), селена ($\Delta\bar{S}_{Se}^V$) и селенида сурьмы ($\Delta\bar{S}_{Sb_2Se_3}^V$) системы сурьма–селен, а также интегральные функции (ΔS_{Sb-Se}^V) сведены в табл. 2.12.

Изменение энтальпии испарения Sb_2Se_3 составило величину 141.42 ± 6.68 kJ/mol, Sb_2S_3 – 156.92 ± 7.75 kJ/mol. Интегральная величина энтальпии испарения увеличивается от сурьмы к соединениям Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 , в системе Sb_2Se_3 – Se понижается с приближением состава жидкости к селеновому краю диаграммы состояния. ΔH_{Sb-S}^V жидких сплавов сурьмы с серой равна величине энтальпии испарения элементной серы – $73,26 \pm 3,62$ kJ/mol.

Таблица 2.12. Изменение парциальных и интегральной энтальпий испарения компонентов системы Sb–Se

Состав сплава, ат. %		$\Delta\bar{H}_{Se}^V$, kJ/mol	$\Delta\bar{H}_{Sb_2Se_3}^V$, kJ/mol	$\Delta\bar{H}_{Sb}^V$, kJ/mol	ΔH_{Sb-Se}^V , kJ/mol
Se	Sb				
0	100	-	-	$139,31 \pm 7,63$	$139,31 \pm 7,63$
10	90	-	$121,52 \pm 6,66$	$138,81 \pm 7,61$	$135,93 \pm 7,45$
20	80	-	$128,06 \pm 7,62$	$136,59 \pm 7,49$	$133,75 \pm 7,33$
30	70	-	$134,11 \pm 7,35$	$132,25 \pm 7,23$	$133,18 \pm 7,30$
40	60	-	$138,41 \pm 7,58$	$126,26 \pm 6,92$	$134,36 \pm 7,36$
50	50	-	$140,63 \pm 7,71$	$119,71 \pm 6,56$	$137,15 \pm 7,52$
60	40	-	$141,43 \pm 6,68$	-	$141,42 \pm 6,68$
70	30	$97,96 \pm 4,62$	$141,36 \pm 6,67$	-	$130,51 \pm 6,16$
80	20	$99,56 \pm 4,70$	$140,31 \pm 6,62$	-	$119,93 \pm 5,66$
90	10	$101,84 \pm 4,81$	$136,22 \pm 6,43$	-	$110,44 \pm 5,21$
100	0	$104,00 \pm 4,91$	-	-	$104,00 \pm 4,91$

Полученные данные пополняют сведения о термодинамических величинах жидких сплавов сурьмы с селеном.

Таким образом, интегральная энтропия смешения сплавов в системе $\text{Sb-Sb}_2\text{Se}_3$ сопровождается увеличением беспорядка в системе. Экстремум функции достигает величины $9,18 \pm 0,50$ $\text{J}/(\text{mol} \times \text{K})$ при концентрации 30 ат. % Se в расплаве. В частной системе $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Se}$ максимум соответствует величине $6,84 \pm 0,34$ $\text{J}/(\text{mol} \times \text{K})$ при содержании $83,5 \div 83,6$ ат. % селена в растворе.

В обеих частных системах сурьмы с селеном интегральная энтропия смешения значительно превышает таковую для идеальной системы, что свидетельствует о значительной величине избыточной энтропии смешения.

Интегральная энтальпия смешения сурьмы и селена имеет заметную положительную величину $-7,19 \pm 0,40$ kJ/mol при 30 ат. % и $3,16 \pm 0,15$ kJ/mol при 86,7 ат. % Se, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия частиц в жидкой ванне.

Изменение энтальпии испарения конгруэнтно плавящегося соединения Sb_2Se_3 составило величину $141,42 \pm 6,68$ kJ/mol , Интегральная величина энтальпии испарения увеличивается от сурьмы к соединению Sb_2Se_3 , в системе $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Se}$ понижается с приближением состава жидкости к селеновому краю диаграммы состояния.

Исходя из положения границ полей ($L+V$) на диаграммах состояния, разделение сплавов сурьмы с селеном дистилляцией на компоненты при атмосферном давлении затруднительно из-за высоких температур кипения сплавов на основе сурьмы, в вакууме – потребует повторения нескольких циклов реиспарения конденсата.

* * *

Исходя из поведения металлов и элементов в двойных системах с селеном, приведенных в настоящей главе, с точки зрения испарительного выделения селена в паровую фазу – конденсат, селенсодержащие расплавы делятся на две группы: одна, в которую входят ртуть, мышьяк, сера и теллур, и вторая, к которой относятся все остальные.

Дистилляционное разделение селена от элементов первой группы затруднено близостью величин давления насыщенного

пара или наличием азеотропной смеси, вследствие чего происходит их распределение по продуктам передела.

Для металлов и неметаллов второй группы технологических затруднений при испарении и рафинировании селена не предполагается.

Кроме того, из-за высокой активности селена в конденсированной фазе по отношению к используемым при конструктивном оформлении дистилляционного процесса материалам, как правило на основе группы железа, необходимы соответствующие выбор и организация перемещения материальных потоков расплавленных сред.

Литература:

1. ГОСТ 10298-79. Селен технический. Введ. 1981.01.01. М.: ИПК Изд-во стандартов. 2004.- IV, 5с.

2. *Исакова Р.А., Резняков А.А., Спивак М.М.* Рафинирование селена. Алма-Ата, Наука. 1975. 107 с.

3. *Володин В.Н., Требухов С.А.* Дистилляционные процессы извлечения и рафинирования селена. Алматы, Tengri Ltd. 2017. 220 с.

4. *Володин В.Н.* Фазовый переход жидкость-пар в двойных системах свинца при низком давлении. Караганда: Арко. 2012. 291 с.

5. *Володин В.Н., Исакова Р.А.* Дистилляционные процессы разделения сульфидных и металлических расплавов: теория и технология. Караганда: Tengri Ltd. 2015. 260 с.

6. *Ficalora P.J., Hastie J.W., Margrave J.L.* Mass Spectrometric Studies at High Temperatures. XXVII. The Reactions of Aluminum Vapor with $S_{2(g)}$, $Se_{2(g)}$, and $Te_{2(g)}$ // J. Phys. Chem. 1968. V.72. No.5. P.1660-1663.

7. *Есиркегенов Г.М., Валиев Х.Х., Спицын В.А.* Исследования разложения селенидов меди и состава паровой фазы/ Металлургия и обогащение. Алма-Ата: КазПТИ. 1975. Вып.10. С.37-41.

8. *Есиркегенов Г.М., Валиев Х.Х.* Давление насыщенного пара над селенидами меди/ Металлургия и обогащение. Алма-Ата: КазПТИ. 1977. Вып.12. С.61-65.

9. *Есиркегенов Г.М., Валиев Х.Х.* Состав и давление пара над селенидами меди / Вопросы теории и практики переработки сырья и продуктов цветной металлургии Казахстана. Алма-Ата. 1982. С.40-46.

10. *Darken L.S., Gurry R.W.* Physical chemistry of Metals. New York, Toronto, London: McGraw-Hill Book Company. INC. 1953. 570p.

11. *Морачевский А.Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия. 1987. 240 с.

12. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Челохсаев Л.С.* Основы вакуумной пиротермии полиметаллического сырья. Алма-Ата: Наука. 1973. 255 с.

13. Химия и физика халькогенидов. Под ред. Оболончик В.А. Киев: Наукова думка. 1977. 140 с.

14. *Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П.* Термическая диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука. 1978. 272 с.

15. *Новоселова А.В., Пашилкин А.С.* Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука. 1978. 112 с.

16. *Вайсбурд С.Е.* Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. М.: Металлургия. 1996. 304 с.

17. *Копылов Н.И., Лата В.А., Полывянный И.Р., Хегай Л.Д.* Диаграммы состояния двойных и тройных тиосистем. Комсомольск-на-Амуре: ПКП Жук. 1999. 177 с.

18. *Лебедь А.Б., Набойченко А.А., Шунин В.А.* Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь». Екатеринбург: Уральский Университет. 2015. 112 с.

19. *Капустинский А.Ф., Голутвин Ю.М.* Термохимия и строение атомов. Сообщение 5. Теплота образования соединений алюминия с элементами VI группы периодической системы Д.И. Менделеева // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1951. №2. С.192-200.

20. *Joël H.A., Schneider A.* Die Bildungsenthalpie von Aluminiumtellurid // Naturwissenschaften. 1967. Jg.54. H.22. S.587.

21. *Gattow Dr. G.* Orientierende Berechnung der Bildungswärmen von Aluminium (I,II)-chalkogeniden // Angew. Chem. 1956. Jg.68. №16. P.521.

21. *Howe J.M.* The Al – Se (Aluminum – Selenium) System // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1989. V.10. No.6. P.650-652.
22. *Steigmann G.A., Goodyear J.* The Crystal Structure of Al_2Se_3 // *Acta Crystallogr.* 1966. V.20. P.617-619.
23. *Uy O.M., Drowart J.* Determination by the Mass Spectrometric Knudsen Cell Method of the Atomization Energies of the Gaseous Aluminum Chalcogenides, Al_2 , AlCu , AlCuS , and AlCuS_2 . // *Trans. Faraday Soc.* 1971. V.67. No.5. P.1293-1301.
24. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 1996. Т.1. 992с.
25. *Nitsenko A., Volodin V., Linnik X. Burabaeva N., Trebukhov S.A.*, Melt-Vapor Phase Transition in the Aluminum – Selenium System in Vacuum // *Metals*. 2023. V.13. Is.7. 1297. <https://doi.org/10.3390/met13071297>
26. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 1997. Т.2. 1024 с.
27. *Чижиков Д.М., Счастливым В.П.* Селен и селениды. М.: Наука. 1964. 230 с.
28. *Свешков Ю.В., Алферов В.П., Калмыков В.А., Вагин С.А.* Адсорбция и поверхностная активность раствора селена в жидком железе // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1973. №6. С.74-76.
29. *Placente V., Scardala P., Fontana D.* Decomposition pressure and standard enthalpies of sublimation and formation of iron monoselenide // *J. Alloys and Compounds*. 1992. V.189. №2. P.263-267.
30. Володин В.Н., Требухов С.А., Бурабаева Н.М., Ниценко А.В., Касымжанова А.К. Фазовая диаграмма железа – селен при низком давлении. Комплексное использование минерального сырья. 2016. №3. С.53-56.
31. *Феенберг И.Я., Вайсбурд С.Е.* Термодинамические свойства расплавов системы Co-Se // *ЖФХ*. 1972. Т.46. №6. С.1575-1577.
32. *Феенберг И.Я., Вайсбурд С.Е.* Термодинамические свойства расплавов системы Ni-Se / Термодинамические свойства металлических сплавов. Баку. Элм. 1975. С.395-398.
33. *Новоселова А.В., Пашилкин А.С.* Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука. 1978. 112 с.

34. *Резняков А.А., Исакова Р.А., Есютин В.С.* К вопросу настылеобразования при вакуумной дистилляции селена / В сб. Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата, Наука. 1967. С.22-26.

35. *Бабицина А.А., Емельянова Т.А., Черницына М.А., Калинин В.Т.* Система медь-селен // ЖНХ. 1975. Т.20. №12. С.3093-3096.

36. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука. 1975. 220 с.

37. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 1997. Т.2. 1024 с.

38. *Бурyleв Б.П., Цемехман Л.Ш., Федорова Н.Н.* Активность серы, селена и теллура в жидкой меди // ЖФХ. 1975. Т.49. №12. С.3112-3114.

39. *Есиркегенов Г.М., Прохоров В.Н.* Термодинамический анализ реакций в системе медь-халькоген / КазПТИ. Алма-Ата. 1984. 8с. Деп. в КазНИИНТИ 14.03.1984. №595а.

40. *Есиркегенов Г.М., Валиев Х.Х.* Исследование взаимодействия халькогенов с медью / Металлургия и обогащение. Алма-Ата: КазПТИ. 1977. Вып.12. С.66-71.

41. *Есиркегенов Г.М., Валиев Х.Х.* Синтез и свойства селенида меди / Химия и технология халькогенов и халькогенидов. Тез. I Всесоюзн. Совещ. Караганда. 1978. С.69-70.

43. *Бурханов А.С., Глазов В.М., Курешов В.А., Ниженко В.И.* Корреляция между поверхностной энергией и теплотой образования халькогенидов меди и серебра в жидкой фазе / Термодинамика и полупроводниковое материаловедение. Тез. 2 Всесоюзн. конф. Москва. 1983. С.155-156.

44. *Оболончик В.А.* Селениды. М.: Металлургия. 1972. 296с.

45. *Азизов Т.Х., Алиев И.Я., Мустафаев Ф.М. и др.* Термодинамические свойства халькогенидов меди / Термодинамические свойства твердых металлических сплавов. Минск: Изд БГУ. 1976. С.86-87.

46. *Blachnik R., Bolte G.* Aktivitäten von Se in geschmolzenen Cu-Se und Ag-Se Mischungen // J. Less-Comm. Metals. 1978. V.57. №1. P.21-28.

47. Пашинкин А.С., Павлова Л.М., Амиров Р.А., Бирукова И.В. Р-Т диаграмма системы медь-селен // Комплексное использование минерального сырья. 1984. №8. С.84-85.

48. Бурабаева Н.М., Володин В.Н., Требухов С.А., Ерсайынова А.А. Термодинамика образования и испарения сплавов селен-сера // Комплексное использование минерального сырья. 2016. №1. С.48-53

49. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. С.219.

50. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 1996. Т.1. 992 с.

51. Raub E., Röschel E. Die Löslichkeit von Schwefel, Selen und Tellur in festem Silber // Metall. 1971. Bd.25. Н.1. S.7-10.

52. Ахундов Г.А., Абдуллаев Г.Б., Алиева М.Х., Эфетдинов Г.А. Получение и исследование полупроводниковых материалов Ag₂Te, Ag₂Se, SnTe и CdTe / Вопросы металлургии и физики полупроводников. М.: Изд. АН СССР. 1961. С.104-106.

53. Мустафаев Ф.М., Исмаилов Ф.И., Азизов Т.Х., Аббасов А.С. Термодинамика, выращивание монокристаллов и некоторые физические свойства халькогенидов серебра / Термодинамические свойства твердых металлических сплавов. Минск: Изд. БГУ. 1976. С.84-85.

54. Куснищына Т.А., Петренко Л.В., Эйчис Б.А. Термо-э.д.с. халькогенидных расплавов серебра // Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1974. №5. С.62-64.

55. Мулдагалиева Р.А., Мальшеев В.П., Махметов М.Ж., Пашинкин А.С. Поведение селенида серебра при повышенных температурах / Химия и технология серы, селена, теллура. Алма-Ата: Наука. 1978. С.30-35.

56. Есиркегенов Г.М., Смагулова А.М., Раимбеков Е.С. Разложение селенида серебра при спекании с кальцинированной содой под вакуумом / Металлургия и обогащение. Алма-Ата: КазПТИ. 1966. Т.2. С.66-68.

57. Житенева Г.М., Румянцев Ю.В., Болондзь Ф.М. К вопросу летучести селенистого и теллуристого серебра / Тр. Вост.-Сиб. отд. АН СССР. 1962. Вып. 41. С.121-127.

58. *Есиркегенов Г.М., Раимбеков Е.С.* Давление диссоциации селенида серебра // Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1969. №3. С.101-104.

59. *Вол А.Е., Каган И.К.* Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т.3. 815с.

60. *Rabenau A., Rau H., Rosenstein G.* Phase relationships in the gold-selenium system // J. Less-Common Metals. 1971. V.24. №3. P.291-299.

61. *Сидякин В.Г.* Электрические свойства селена с примесью золота // ФТТ. 1959. Т.1. №8. С.1172-1175.

62. *Vogel R., Gerhard R.* Über den zweiten Siedepunkt in den Systemen Gold-Schwefel und Gold-Selen // Z. Metallkunde. 1961. Bd.52. H.5. S.318-320.

63. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. М.: Высшая школа. 1988. 496 с.

64. *Strauss A.J., Farrel L.B.* Hg-Se system // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. V.24. P.1211-1213.

65. *Елпатьевская О.Д., Конилова Р.А., Регель А.Р., Яворский И.В.* Об устойчивости кристаллической структуры системы твердых растворов HgSe-HgTe // ЖТФ. 1956. Т.26. №10. С.2154-2156.

66. *Елпатьевская О.Д., Регель А.Р.* Некоторые особенности электрических свойств пленок HgSe-HgTe // ЖТФ. 1957. Т.27. №1. С.45-50.

67. *Елпатьевская О.Д.* О механизме образования тонких слоев селенида и теллурида ртути // ЖТФ. 1958. Т.28. №12. С.2669-2675.

68. *Sato T., Kaneko H.* Studies on Selenium and Its Alloys. III. Vapor Pressure and Electric Conductivity of Molten Selenium Alloys // Techn. Reports Tôhoku Univ. 1952. V.16. №2. P.18-33.

69. *Несмеянов Ан. Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изд. АН СССР. 1961. 282с.

70. *Силина Э.Ю., Хачатурян Т.А.* Температурная зависимость давления насыщенного пара селенида ртути // Тр. МХТИ им. Менделеева. Исследования в области физической химии, аналитической химии и электрохимии. М. 1963. Вып. 44. С.20-33.

71. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Есютин В.С.* Определение давления пара селенида ртути / Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1963. Т.8. С.6-8.

72. *Шахтактинский М.Г.* Исследования упругости насыщенных паров некоторых полупроводников с применением изотопа // Тр. Ин-та физики АН Аз ССР. 1963. Т.11. С.52-107.

73. *Goldfinger P., Jeunehomme M.* Mass Spectrometric and Knudsen-Cell Vaporization Studies of group 2B-6B Compaunds // Trans. Farad. Soc. 1963. V.59. №12. P.2851-2867.

74. *Гольдфингер П., Дженхом М.* Масс-спектрометрическое изучение термодинамических свойств соединений элементов III-V и II-VI групп периодической системы / Успехи масс-спектрометрии. М.: ИЛ. 1963. С.521-530.

75. *Munir Z.A., Meschi D.I., Pound G.M.* The partial pressures of Hg(g) and Se(g) in equilibrium Withcrystalline mercury selenide // J. Cryst. Growth. 1972. V.15. №4. P.263-267.

76. *Brebrick R.F.* Pressures of Hg and Selenium over HgSe(c) from Optical Density Measurements // J. Chem. Phys. 1965. V.43. №11. P.3846-3852.

77. *Силина Э.Ю., Каранетьянуц М.Х.* Исследование диссоциации паров селенида ртути // ЖФХ. 1965. Т.39. №12. С.3020-3024.

78. *Резняков А.А., Исакова Р.А.* Термическая диссоциация паров селенида ртути // ЖНХ. 1968. Т.13. №3. С.625-629.

79. *Пашилкин А.С., Устюгов Г.П., Вигдорович Е.Н. и др.* Исследование процесса испарения селенида ртути // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1969. Т.5. №3. С.481-486.

80. *Flögel P.* Zum Gleichgewicht zwischen Selen und Wasserstoff bei 400 °C // Z. anorg. allg. Chem. 1972. Bd.388. H.3. S.218-228.

81. *Новоселова А.В., Пашилкин А.С.* Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука. 1978. 112с.

82. *Резняков А.А., Исакова Р.А., Юдина А.К., Нечипоренко Г.И.* Исследование испарения и конденсации селена и селенида ртути в вакууме / Извлечение и рафинирование цветных металлов в вакууме. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1968. Т.31. С.31-39.

83. Молдабаев М., Абрамов А.С., Храпунов В.Е. и др. Термическое поведение селенида ртути в вакууме // Комплексное использование минерального сырья. 2003. №3. С.37-41.

84. Абрамов А.С., Храпунов В.Е., Исакова Р.А. и др. Влияние пористых добавок на скорость испарения селенида ртути // Комплексное использование минерального сырья. 2003. №5. С.14-19.

85. Храпунов В.Е., Исакова Р.А., Абрамов А.С., Володин В.Н. Переработка ртутьсодержащего минерального и техногенного сырья при пониженном давлении. Алматы: Комплекс. 2004. 320 с.

86. Miller E., Komarek K.L. Retrograde Solubility in Semiconducting Intermetallic Compounds. Liquidus Curves in the Pb-S, Pb-Se and Pb-Te Systems // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1966. V.236. №6. P.832-840.

87. Chou N., Komarek K., Miller E. Retrograde Solubility of PbS, PbSe, and PbTe // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1969. V.245. №7. P.1553-1560.

88. Brebrick R.F., Gubner E. PbSe Composition Stability Limits // J. Chem. Phys. 1962. V.36. №1. P.170-172.

89. Новоселова А.В., Зломанов В.П., Матвеев О.В. Физико-химическое исследование селенида свинца // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1967. Т.3. №8. С.1323-1329.

90. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Якишева Н.П. М.: Машиностроение. 2001. Т.3. Кн.1. 872 с.

91. Зломанов В.Н., Поповкин Б.А., Новоселова А.В. Определение давления насыщенного пара твердого селенида свинца // ЖНХ. 1959. Т.4. №12. С.2661-2664.

92. Hansen E.E., Munir Z.A., Mitchell M.J. Sublimation Pressure and Sublimation Coefficient of Single-Crystal Lead Selenide // J. Amer. Ceram. Soc. 1969. V.52. №11. P.610-612.

93. Соколов В.В., Пашилкин А.С., Новоселова А.В. и др. Давление насыщенного пара твердых теллуридов олова и свинца и селенида свинца // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1969. Т.5. №1. С.15-19.

94. *Schneider M., Guillaume J.-C.* Détermination de grandeurs thermodynamiques relatives au système plomb – selenium // Colloq. Int. CNRS. 1972. №201. P.283-286.

95. *Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е.* Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 195с.

96. *Мелех.Б.Т., Семенович С.А.* Исследование характера испарения жидких теллуридов и селенидов элементов IV и V групп по временной развертке эмиссионного спектра // ЖФХ. 1971. Т.45. №8. С.1973-1975.

97. *Володин В.Н., Бурабаева Н.М., Требухов С.А., Касымжанова А.К.* Давление пара и термодинамическая активность составляющих в системе селенид свинца – селен // Комплексное использование минерального сырья. 2014. №1. С.36-41.

98. *Бурабаева Н.М., Володин В.Н., Требухов С.А., Касымжанова А.К.* Давление насыщенного пара и термодинамическая активность составляющих в системе свинец-селенид свинца // Комплексное использование минерального сырья. 2014. №4. С.55-60.

99. *Володин В.Н., Бурабаева Н.М., Требухов С.А.* Фазовый переход свинцово-селеновый расплав – пар при атмосферном и низком давлении // ЖФХ. 2016. Т.90. №3. С.367-369.

100. *Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т. Шило В.П.* Стеклообразные полупроводники. II Стеклообразование в сплавах халькогенидов фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута и таллия // ЖТФ. 1958. Т28. №5. С.981-985.

101. *Дембовский С.А.* Изучение системы As–Se // ЖНХ. 1962. Т.7. №12. С.2788-2793.

102. *Дембовский С.А.* О соединении AsSe // ЖНХ. 1963. Т.8. №6. С.1534-1535.

103. *Дембовский С.А., Лужная Н.П.* Диаграмма состояния системы As–Se // ЖНХ. 1964. Т.9. №3. С.1534-1535.

104. *Blachnik R., Hoppe A., Wickel Ulrike.* Die Systeme Arsen-Schwefel und Arsen-Selen und thermodynamischen Daten ihrer Verbindungen // Z. anorg. allg. Chem. 1980. Bd.463. №4. S.78-80.

105. *Неверов В.Г., Рыбакова Г.А. Панус В.Р.* Термодинамическое исследование сплавов системы As–Se // Изв.

АН СССР. Неорганические материалы. 1989. Т.25. №2. С.225-227.

106. Чукова Ю.П., Фрумкин Е.И. Тонкие пленки халькогенидов мышьяка в светоизлучающих гетеропереходах / Химия и физика халькогенидов. Киев, Наукова думка. 1977. С.122-124.

107. Sigai A.G. Open boat evaporation of low arsenic-selenium alloys // J. Vac. Sci. and Technol. 1975. V.12. №1. P.573-577.

108. Горбов С.И., Крестовников А.Н. Давление пара селенида мышьяка // ЖНХ. 1968. Т.13. №6. С.1482-1487.

109. Устюгов Г.П., Кудрявцев А.А., Куадже Б.М., Вигдорович Е.Н. Давление насыщенного пара селенида и теллурида мышьяка // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т.5. №2. С.378-379.

110.. Господинов Г.Г., Молодых А.Д., Пашилкин А.С., Стрельченко С.С. Определение давления насыщенного пара твердого AsSe // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т.10. №6. С.1125-1126.

111. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 2000. Т.3. Кн.2. 448 с.

112 Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: ГНТИ по черной и цветной металлургии. 1962. Т.2. 1488с.

113. Журавлева М.Г., Чуфаров Г.И. О разделении серы и селена // ЖПХ. 1951. Т.24. №1. С.28-31.

114. Альтшулер О.В., Звиададзе Г.Н., Чижиков Д.М. Изучение равновесия жидкость – пар в системе сера–селен // ЖНХ. 1957. Т.2. №7. С.1581-1586.

115. Лапина Л.М. Исследование бинарной системы сера-селен в области низких концентраций селена // ЖНХ. 1958. Т.3. №6. С.1386-1390.

116. Девярых Г.Г., Односецев А.И., Умилин В.А. Равновесие жидкость – пар в системе сера–селен // ЖНХ. 1962. Т.7. №8. С.1928-1932.

117. Девярых Г.Г., Умилин В.А., Руновская И.В. Равновесие жидкость–пар в системе сера-селен при повышенном давлении // ЖНХ. 1963. Т.8. №1. С.149-152.

118. Умили́н В.А., Агафо́нов И.Л., Корне́в Л.Н., Де́вятых Г.Г. Масс-спектр смеси сера-селен // ЖНХ. 1964. Т.9. №10. С.2491-2493.
119. Rao Y.K. Composition of liquid-saturated selenium vapor // Met. Trans. 1983. V.B14. №1-4. P.308-311.
120. Де́вятых Г.Г., Умили́н В.А., Аглиу́лов Н.Х., Куце́пин В.Ф. Равновесие жидкость-пар в системе сера-селен // ЖНХ. 1965. Т.10. №7. С.1647-1652.
121. El Ela A.H. Abou, Sharaf K.A., Labib H.H.A. Viscosity of liquid selenium and selenium-sulphur mixtures // Appl. Phys. 1981. V.A26. №3. 3.203-206.
122. Буле́р П.И., Протасо́ва Л.Г., Вла́сова С.Г. Поверхностное натяжение расплавов селен-сера // ЖФХ. 1986. Т.60. №8. С.1954-1957.
123. Yong Nian Dai, Bing Yang. Vacuum Metallurgy of Non-Ferrous Metals. Beijing: Metallurgical Ind. Press. 2000. V.3. P.516-543.
124. Lanyon H.P.D., Hockings E. F. The selenium-tellurium system // Phys. status solid. 1966. V.17. №2. P.185-186.
125. Сморо́дина Т.П. Рентгенографическое исследование системы теллур-селен // ФТТ. 1960. Т.2. №5. С.883-886.
126. Hoyer W., Wobst M. X-ray diffraction investigation on molten $Se_{87}-Te_{13}$ allous / Tagungsber. Conf. Amorphous Semiconductors '74. Reinhardbrunn. 1974. T.I. S.192-200.
127. Takeda Shin'ichi, Tamaki Shigeru, Waseda Yoshio. Change of local atomic structure in liquid Se – Te alloys on gradual metal-nonmetal transition // Z. phys. Chem. (BRD). 1988. Bd.56. №1. P.247-251.
128. Gaskill. L.K., Gardner John A., Krane K.S., Rasera R.L. TDPAC study of liquid and amorphous $Se_{1-x}Te_x$ alloys // J. Non-Crist. Solids. 1984. V.61-62. №1. P.457-462.
129. Титов А.А., Устюгов Г.П., Тараскин В.В. и др. Исследование процесса высокотемпературной ректификации на примере селена / В сб. Тепло- и массоперенос. 1968. Т.4. С.76-87.
130. Конопелько Ф.Л., Белашенко Д.К. Диффузия в расплавах системы теллур-селен // ФТТ. 1970. Т.12. №1. С.283-284.

131. *Конопелько Ф.Л., Белащенко Д.К.* Термодиффузия в расплавах системы Te-Se // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т.10. №4. С.737-738.
132. *Блум А.И., Регель А.Р.* Исследование электропроводности и вязкости в расплавах Te-Se // ЖТФ. 1953. Т.23. №6. С.964-975.
133. *Абдинов Д.Ш., Намазов В.Р., Алиев Г.Б.* Электропроводность и термо-э.д.с. системы Se-Te в жидком состоянии // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т.10. №11. С.1960-1963.
203. *Kao Shaw Shya, Cutler M.* Electronic behavior of selenium-rich selenium-tellurium liquid alloys // Phys. Rev. B. 1988. V.38. №14. P.9457-9468.
134. *Рябова Р.И., Устюгов Г.П., Кудрявцев А.А.* Исследование равновесия жидкость – пар в системе селен – теллур / Исследования в области физической химии и электрохимии. Тр. МХТИ. 1965. Т.44. С.47-51.
135. *Устюгов Г.П., Ванюков А.В., Герасимов А.Д. и др.* Исследование равновесия жидкость – пар в системах селен – примесь // Электронная техника. Сер. материалы. 1967. №8. С.111-114.
136. *Черняев В.Н., Кожитов Л.В.* Исследование процесса получения особо чистого теллура вакуумной ректификацией // Электронная техника. Сер. материалы. 1968. №1. С.101-109.
137. *Нисельсон Л.А., Устюгов Г.П., Тараскин В.В.* Очистка селена и теллура методами, основанными на их летучести // Цветн. металлы. 1971. №2. С.40-44.
138. *Кожитов Л.В.* Очистка теллура от селена методами перегонки // Электронная техника. Сер. материалы. 1968. №4. С.17-28.
140. *Mouloudj N., Petot-Ervas G., Petot C., Legendre B.* Etude des proprietes thermodynamiques des alliages liquids selenium-tellure. Partie I. Determination des proprietes thermodynamiques par la methode des F.E.M. de piles // Thermachim. acta. 1988. V.136. P.87-102.
141. *Rao Y.K.* Composition of liquid-saturated selenium vapor // Met. Trans. 1983. V.B14. №1-4. P.308-311.

142. Устюгов Г.П., Вигдорович Е.Н., Кудрявцев А.А. Молекулярный состав пара в системе теллур – селен // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1968. Т.4. №10. С.1796-1797.

143. Конопелько Ф.Л., Свешников Ю.Н., Белащенко Д.К. Термодинамическая активность компонентов в расплавах системы Te – Se // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т.9. №6. С.935-937.

144. Ghosh G., Lukas H.L., Delaey L. Thermodynamic assessment of the Se – Te system // Calphad. 1988. V.12. №3. P.295-299.

145. Clavaguera-Mora M.T., Comas C., Clavaguera N. Contributions to the modeling of the thermodynamic behaviour of Se – Te liquid solutions // J. Alloys and Compounds. 1995. V.220. №1-2. P.39-47.

146. Андрианова Т.Н., Александров А.А., Разумейченко Л.А., Охтин В.С. Исследование вязкости и плотности системы сурьма – селен в жидком состоянии // Теплофиз. высоких температур. 1970. Т.8. №6. С.1192-1196.

147. Mehta N., Zulfequar M., Kumar A. Kinetic parameters of crystallization in glass $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$ alloys // Phys. Status Solid. A. 2006. V203. №2. P.236-246.

148. Господинов Г.Г., Поповкин Б.А., Пашишкин А.С., Новоселова А.В. Изучение поведения сульфидов висмута и сурьмы и селенида сурьмы при возгонке в вакууме // Вестн. МГУ. Сер. химия. 1967. №2. С.54-57.

149. Горбов С.И., Крестовников А.Н. Анализ и оценка молекулярных постоянных двухатомных молекул халькогенидов V группы // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 1966. №6. С.26-35.

150. Sullivan C.L., Prusaczyk J.E., Carlson K.D. Molecules in the Equilibrium Vaporization of Antimony Sulfide and Selenide // J. Chem. Phys. 1970. V.53. №3. P.1289-1290.

152. Устюгов Г.П., Вигдорович Е.Н., Куадже Б.М., Тимошин И.А. Давление насыщенного пара халькогенидов сурьмы // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т.5. №3. С.589-590.

153. Predel B., Piehl J., Pool M.J. Beitrag zur Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften flüssiger Thallium-Selen-, Wismut-Selen- und Antimon-Selen-Legierungen // Z. Metallkunde. 1975. Bd.66. H.7. S.388-395.

154. *Predel B., Gerdes F., Gerling U.* Berücksichtigung der Assoziation in der Dampfphase bei Aktivitätsbestimmungen und Revision der Aktivitäten flüssiger Legierungen der Systeme Selen-Thallium, Selen-Wismut und Selen-Antimon // *Z. Metallkde.* 1979. Bd.70. H.2. P.109-112.

155. *Maekawa Takashi, Yokokawa Toshio, Niwa Kichizo.* Enthalpies of mixing in the liquid state IV. Bi +Se and Sb + Se // *J. Chem. Thermodynamics.* 1972. 4 (6) P.873-878. Doi: 10.1016/0021-9614(72)90009-2

156. *Gosh G., Lukas H.L., Delaey L.* A thermodynamic assessment of the Sb – Se system // *Z. Metallkde.* 1989. Bd.80. S.663-668.

157. *Kakinuma Fujio, Ohno Satoru, Suzuki Kenji.* Heat capacities of liquid Sb – Se and Bi – Se alloys // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1990. 117/118 P.575-578. Doi:10.1016/0022-3093(90)90597 –f.

158. *Gierlotka W., Lin I-tsen, Chen Sinn-wen, Gasior W., Debski A.* Re-optimization of the binary Sb – Se system aided by ab-initio calculation // *Calphad.* 2021. 102257. [https://doi.org/10.1016/j/calphad.2021.102257](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102257)

159. *Ibragimov, Ye.T., Shendyapin, A.S., Nesterov, V.N., Khobdabergenov, R.Zh.* Vapor pressure in the Sb₂S₃–Cu₂S system. *Proc. Instit. Metallurgy Ore Benefic. Acad. Sci. KazSSR.* 1977. 52. P.61-65.

160. *Volodin V., Nitsenko A., Trebukhov S., Linnik X, Gapurov Ye.* Thermodynamics of Formation and Liquid-Vapor Phase Transitions of Antimony alloys with Selenium and Sulfur // *Materials.* 2024. V17. Is.1, 125. <https://doi.org/10.3390/ma17010125>

Глава. 3. ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕЛЕНА ИЗ ПРОМПРОДУКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Высокая величина давления пара и некоторых его соединений предполагает возможность перевода их в паровую фазу и выделение в отдельный продукт с высокой концентрацией селена в нем. Это сокращает материальные потоки при последующей переработке подобного концентрата.

В лаборатории вакуумных процессов ИМиО АН КазССР с начала шестидесятых годов был выполнен большой объем технологических и конструкторских разработок по дистилляционному извлечению селена из шламов. В связи с этим стал вопрос о выборе конструкционных материалов для технического оформления технологических процессов.

3.1 Выбор конструкционных материалов для дистилляционных аппаратов.

Вследствие высокой химической активности селена по отношению к легированным сталям представилось целесообразным проследить взаимодействие никеля, титана и хрома (основных составляющих в стали X18H10T), а также собственно железа в жидком и парообразном селене [1].

В связи с тем, что активности указанных элементов в твердых растворах железа не известны, рассмотрено взаимодействие селена с каждым из металлов в свободном состоянии. Из-за трудностей лабораторного оформления исследований подобного рода использован метод термодинамических расчетов константы равновесия системы селенид – селен (жидкий) и метод диаграмм парциальных давлений, где в качестве газовой составляющей представлен пар селена.

Дистилляционное извлечение селена из промпродуктов и его рафинирование протекает при 400-500 °С (673-773 К) в вакууме до 13 Па и при температуре кипения 672 °С (945 К), определенной нами при атмосферном давлении [1, 2]. В этой

связи интервал температур для исследований выбран равным 673-945 К (400-672 °С), давления $1,3 \cdot 10^{-5}$ -0,1 МПа.

Термодинамические константы для расчетов заимствованы из работ [3-5] и приняты независимыми от температуры. Недостающие значения найдены приближенно, в основном по методу однотипных соединений [6].

Взаимодействие селена с никелем. Возможные обратимые реакции образования селенидов никеля в *жидкой ванне селена* и константы равновесия при граничных температурах интервала приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1.- Константы равновесия реакций образования селенидов никеля в жидком селене

№ пп	Система	Реакции разложения - образования селенидов	Значения $\ln k_p$ при температуре, К:	
			673	945
1.	Ni - Se	$\text{Se}_{(\text{ж})} + \text{NiSe}_{(\text{кр})} = \text{NiSe}_{2(\text{кр})}$	+0,090	-0,566
		$\text{Se}_{(\text{ж})} + \text{Ni}_3\text{Se}_{2(\text{кр})} = 3\text{NiSe}_{(\text{кр})}$	-1,125	-2,979
		$2\text{Se}_{(\text{ж})} + 3 \text{Ni}_{(\text{кр})} = \text{Ni}_3\text{Se}_{2(\text{кр})}$	+28,833	+20,614
		$2\text{Se}_{(\text{ж})} + \text{Ni}_{(\text{кр})} = \text{NiSe}_{2(\text{кр})}$	+9,326	+5,312
		$\text{Se}_{(\text{ж})} + \text{Ni}_{(\text{кр})} = \text{NiSe}_{(\text{кр})}$	+9,236	+5,867

Анализируя данные, приведенные в табл. 1, можно видеть, что в условиях дистилляции жидкий селен взаимодействует с никелем с образованием устойчивых селенидов. Диссоциация дисселенида никеля возможна при температуре кипения селена при атмосферном давлении (945 К). Разложение моноселенида никеля на $\text{Ni}_3\text{Se}_{2(\text{кр})}$ и $\text{Se}_{(\text{ж})}$ термодинамически вероятно во всем интервале температур. То есть образование моноселенида никеля через взаимодействие жидкого селена и $\text{Ni}_3\text{Se}_{2(\text{кр})}$ в этих условиях не реализуется.

Таким образом, жидкий селен будет взаимодействовать с никелем, являющимся легирующим элементом в железе, с образованием селенидов переменного состава, что будет сопровождаться деградацией конструкционного материала.

Взаимодействие парообразного селена с никелем подробно рассмотрено нами в работе [7] и здесь не приведено.

Наиболее полную информацию об устойчивых соединениях в системе металл–селен можно получить на основании равновесной диаграммы состояния, включающей фазовый переход расплав–пар и позволяющей судить о взаимодействии никеля и селена, а также о составе образующихся фаз.

При расчете границ сосуществования расплавов и пара температуру кипения принимали равной температуре, при которой сумма парциальных давлений пара составляющих равна 100 Па, то есть фазового перехода расплав–пар, а состав паровой фазы определяли, как отношение парциального давления компонента к суммарному давлению.

Термодинамические исследования системы никель – селен немногочисленны [8, 9]. Авторами [8] методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей определена активность никеля при температуре 1300 °С в интервале 50–85 ат. % Ni в области гомогенных расплавов. Данные этого исследования использованы нами при построении фазового перехода жидкость–пара. При этом активность селена в указанных растворах рассчитана нами интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема.

В связи с малой растворимостью расчет равновесия жидкость–пар выполнен при допущении существования предельно разбавленных растворов селена в никеле. Вследствие высокой температуры кипения никеля расчет выполнен для условий форвакуума.

Давление пара жидкого никеля заимствовано из работы [10] и преобразовано к виду: $\ln p_{Ni(ж)} [Па] = 26,235 - 46572 \cdot T^{-1}$. Давление пара селена определено нами ранее [1, 2] и в расчетах принято соответствующим уравнению: $\ln p_{Se(ж)} [Па] = 24,797 - 12540 \cdot T^{-1}$.

Границы поля сосуществования расплавов и пара селена в форвакууме 100 Па: температура кипения и соответствующий ей состав пара на диаграмме состояния никель – селен [11] отображены на рис. 3.1.

Здесь, области сосуществования расплавов и паровой фазы при атмосферном давлении и в вакууме частично накладываются друг на друга и на области существования конденсированных фаз. Паровая фаза, практически полностью, представлена элементарным селеном. В условиях дистилляционного разделения системы на составляющие при низком давлении никель будет концентрироваться в кубовом остатке в виде диселенида никеля.

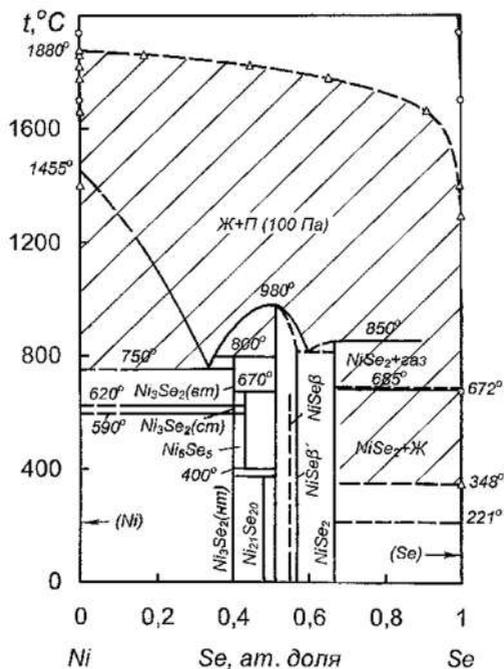


Рис. 3.1. Фазовая диаграмма никель – селен при 100 Па.

Стойкость сталей, легированных никелем, при конструктивном оформлении технологического процесса будет относительно невысокой вследствие образования диселенида никеля при взаимодействии с жидким селеном и моноселенида – с паробразным Se [7].

Взаимодействия селена с титаном и хромом. Возможные обратимые реакции образования селенидов титана и хрома в

жидкой ванне селена и константы равновесия при граничных температурах интервала приведены в таблице 3.2.

Из данных таблицы 3.2 видно, что в условиях дистилляции жидкий селен взаимодействует с титаном и хромом с образованием устойчивых селенидов. Причем, образование диселенида титана из элементов, исходя из величины константы равновесия, более предпочтительно. Образование $Ti_3Se_{4(кр)}$ через взаимодействие жидкого селена и моноселенида титана в этих условиях не реализуется.

Таблица 3.2. Константы равновесия реакций образования селенидов титана и хрома в жидком селене

№ пп	Система	Реакции разложения - образования селенидов	Значения $\ln k_p$ при температуре, К:	
			673	945
2.	Ti-Se	$Ti_{(кр)} + Se_{(ж)} = TiSe_{(кр)}$	+40,261	+28,600
		$3TiSe_{(кр)} + Se_{(ж)} = Ti_3Se_{4(кр)}$	-67,323	-48,658
		$Ti_3Se_{4(кр)} + 2Se_{(ж)} = 3TiSe_{2(кр)}$	+155,55	+110,78
		$3Ti_{(кр)} + 4Se_{(ж)} = Ti_3Se_{4(кр)}$	+53,217	+37,889
		$Ti_{(кр)} + 2Se_{(ж)} = TiSe_{2(кр)}$	+69,589	+49,559
		$2TiSe_{(кр)} + Se_{(ж)} = 2TiSe_{2(кр)}$	+62,686	+39,692
3.	Cr-Se	$2Cr_{(кр)} + 3Se_{(ж)} = Cr_2Se_{3(кр)}$	+25,514	+13,705

Таким образом, жидкий селен будет взаимодействовать с титаном и хромом, являющимися легирующими элементами в железе, с образованием селенидов переменного состава, что будет сопровождаться разрушением конструкционного материала.

Образование селенидов титана в паре селена. Диаграмма состояния Ti-Se не построена [12]. В системе установлено образование трех соединений: $TiSe$, $TiSe_2$ и Ti_3Se_4 .

Термохимические исследования ограничены работой [4], в которой с использованием теплопроводящего высокотемпературного калориметра с изотермической

оболочкой по тепловому эффекту реакций прямого синтеза из элементов определены стандартные энтальпии образования селенидов титана переменного состава $TiSe_x$, где x изменяется от 1,45 до 1,85. Установлено, что зависимость $\Delta H^\circ = f(x)$ соответствует уравнению прямой $\Delta H^\circ = 156x + 64$. Для нахождения энтальпии образования соединений из-за отсутствия данных в справочной литературе нами расширен концентрационный интервал в этом уравнении до $1 \leq x \leq 2$. Величины энтропий образования определены приближенно по правилу аддитивности.

Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз и расчетные величины логарифмов констант равновесия приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Реакции и константы равновесия реакций образования селенидов титана

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
		673	945
1.	$2 Ti_{(кр)} + Se_{2(г)} = 2TiSe_{(кр)}$	+86,517	+56,733
2.	$2TiSe_{(кр)} + Ti_{(кр)} + Se_{2(г)} =$ $i_3Se_{4(кр)}$	-22,320	-20,777
3.	$6TiSe_{(кр)} + Se_{2(г)} = 2Ti_3Se_{4(кр)}$	-131,157	-98,287
4.	$Ti_3Se_{4(кр)} + Se_{2(г)} = 3TiSe_{2(кр)}$	+161,041	+109,807
5.	$2TiSe_{(кр)} + Se_{2(г)} = 2TiSe_{2(кр)}$	+63,641	+40,442
6.	$3Ti_{(кр)} + 2Se_{2(г)} = Ti_3Se_{4(кр)}$	+64,197	+35,956
7.	$Ti_{(кр)} + Se_{2(г)} = TiSe_{2(кр)}$	+75,079	+48,588

На диаграмме парциальных давлений (рис. 3.2) единственной термически стабильной фазой при всех температурах внутри интервала 673-945 К (400-672 °С) и парциальных давлениях селена от 13 Па до атмосферного является кристаллический диселенид титана.

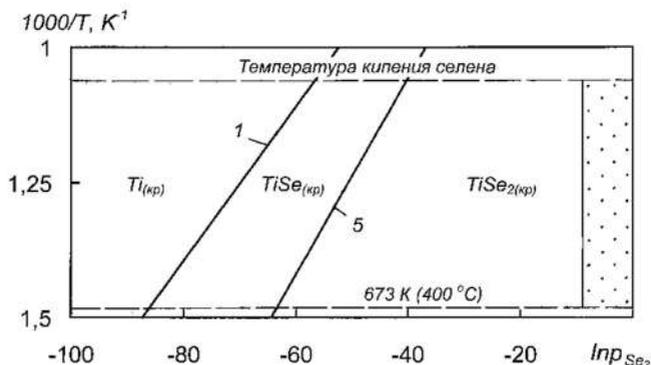


Рис. 3. 2 - Диаграмма парциальных давлений $Ti_{(кр)} - Se_{2(r)}$

Здесь и далее область температур и давлений, при которых реализуется дистилляционный процесс, выделена. Номера линий на рисунке соответствуют номеру равновесной реакции в таблице 3.

То есть, титан, присутствующий в стали в качестве легирующего элемента будет взаимодействовать с газообразным селеном с образованием диселенида титана, что будет способствовать химической коррозии конструкционного материала. В расчетах константы равновесия за неимением не использована термодинамическая активность титана в кристаллическом железе, однако это не окажет влияние на образование $TiSe_{2(кр)}$, так, как по схеме образования селенидов $Ti_{(кр)} \rightarrow TiSe_{(кр)} \rightarrow TiSe_{2(кр)}$ с повышением парциального давления селена, вначале из элементов образуется моноселенид титана, в реакции которого и должна быть учтена активность металла.

Образование - разложение сесквиселенида хрома в паре селена. В системе в интервале концентраций ~50 – 60 ат. % селена из расплава конгруэнтно образуется соединение, представляющее собой неупорядоченный твердый раствор на основе соединения $Cr_{1-x}Se$ [13]. Температура плавления его находится между ~1550 и ~1500 °С, что соответствует граничным составам $CrSe$ и Cr_2Se_3 . С понижением температуры происходит распад неупорядоченного твердого раствора с образованием при 305, 911 и 811 °С упорядоченных фаз $CrSe$, Cr_3Se_4 и Cr_2Se_3 . То есть в условиях

дистилляционного процесса извлечения и рафинирования селена устойчивыми будут Cr_3Se_4 и Cr_2Se_3 .

Термодинамические функции селенидов хрома определены лишь для сесквиселенида в исследовании [5], где авторами методом измерения электродвижущих сил концентрационных гальванических элементов при 140-220 °С найдены энтальпия и энтропия образования $\gamma\text{-Cr}_2\text{Se}_3$. В этой связи при построении диаграммы парциальных давлений учтена лишь реакция разложения сесквиселенида хрома на исходные элементы.

Термически устойчивой фазой при температурах и давлениях, характерных для процессов дистилляции селена, будет $\text{Cr}_2\text{Se}_3(\text{кр})$ (рис. 3.3).

Хром, присутствующий в стали в качестве легирующего элемента, взаимодействует с газообразным селеном с образованием сесквиселенида хрома, что будет способствовать химической деградации конструкционного материала.

Для более полной информации об образующихся и устойчивых соединениях в системе хром–селен можно в условиях форвакуума построена равновесная диаграмма состояния, включающей фазовый переход расплав – пар.

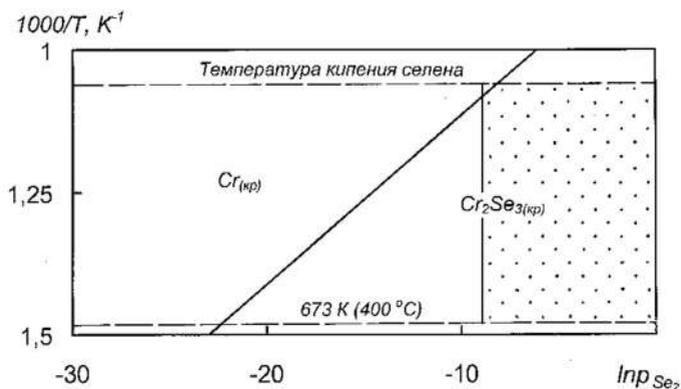


Рис. 3.3. Диаграмма парциальных давлений $\text{Cr}_{(\text{кр})} - \text{Se}_{2(\text{г})}$

В связи с относительно высокими по сравнению с никелем и титаном величинами давления пара кристаллического хрома и

малой растворимостью в нем селена расчет равновесия конденсированная фаза-пар выполнен при допущении существования предельно разбавленных растворов селена в кристаллическом хrome. Давление пара кристаллического хрома заимствовано из работы [10] и преобразовано к виду: $\ln p_{Cr(kp)} [Па] = 29,173 - 41627 \cdot T^{-1}$.

Границы поля сосуществования конденсированной фазы (кристаллической или жидкой) и пара селена в форвакууме 100 Па: температура кипения и соответствующий ей состав пара приведены на рис. 3.4.

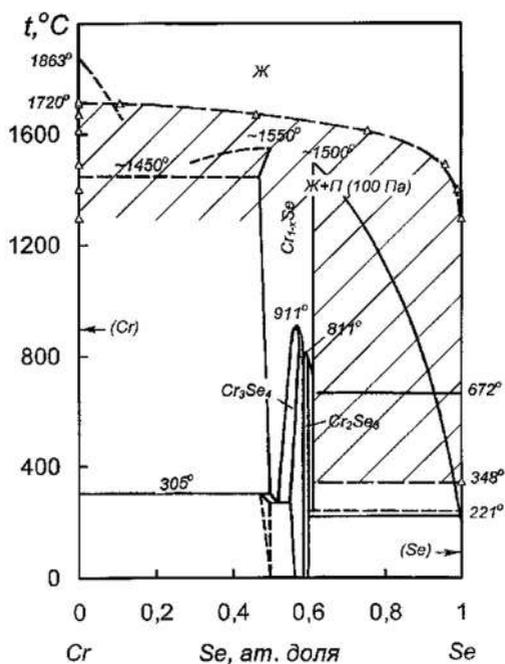


Рис. 3.4 - Фазовая диаграмма хром селен при 100 Па

На диаграмме состояния область существования паровой фазы в вакууме накладывается на поля существования конденсированных фаз. Паровая фаза, практически полностью,

представлена элементарным селеном. В условиях дистилляционного разделения системы на составляющие при низком давлении хром будет взаимодействовать с жидким селеном и концентрироваться в кубовом остатке в виде сесквиселенида хрома. Стойкость сталей, легированных хромом, при конструктивном оформлении технологического процесса будет относительно невысокой вследствие образования указанного селенида хрома.

Взаимодействие железа с селеном.

Возможные обратимые реакции образования селенидов железа в *жидкой ванне селена* и константы равновесия при граничных температурах интервала приведены в табл. 3.4.

На диаграмме состояния Fe-Se присутствуют два соединения селенид FeSe, плавящийся конгруэнтно при 1075 °С, и диселенид железа FeSe₂, образующийся по перитектической реакции при 585 °С. При построении диаграммы учитывали равновесие между кристаллическими Fe_(кр), FeSe_(кр), FeSe_{2(кр)} и газообразным Se_{2(г)}. Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз и расчетные величины логарифмов констант равновесия приведены в табл. 3.5.

Константа равновесия реакции 3.4 (табл. 2.5) равна $K_p = p_{Se_{2(a)}}^2$, остальных реакций – $K_p = p_{Se_{2(a)}}$.

Таблица 3.4. Константы равновесия реакций разложения селенидов в жидком селене

№ пп	Система	Реакции разложения селенидов	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
			673	945
16.	Fe – Se	$FeSe_{2(кр)} = FeSe_{(кр)} + Se_{(ж)}$	-4,649	-1,884
		$FeSe_{(кр)} = Fe_{(кр)} + Se_{(ж)}$	-13,314	-9,096
		$FeSe_{2(кр)} = Fe_{(кр)} + 2Se_{(ж)}$	-17,964	-10,980

Диаграмма парциальных давлений разложения селенидов железа приведена на рис. 3.5.

Таблица 3.5. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенидов железа

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
		673	945
1.	$2 \text{FeSe}_{(\text{кр})} = 2 \text{Fe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{r})}$	-32,119	-17,221
2.	$2 \text{FeSe}_{2(\text{кр})} = 2 \text{FeSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{r})}$	-14,796	-2,803
3.	$\text{FeSe}_{2(\text{кр})} = \text{Fe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{r})}$	-18,063	-4,618
4.	$3 \text{FeSe}_{2(\text{кр})} = 2 \text{FeSe}_{(\text{кр})} + \text{Fe}_{(\text{кр})} + 2\text{Se}_{2(\text{r})}$	-61,236	-36,107

Из диаграммы видно, что в условиях дистилляции селена из его расплавов в вакууме при 673 – ~803 К (400-530 °С) термодинамически устойчивой фазой существования примеси железа является диселенид $\text{FeSe}_{2(\text{кр})}$, то есть диссоциации соединения не предполагается. При температурах от ~803 К (определено графически) до 945 К и давлениях 0,013-6,46 кПа (при соответствующих температурах) протекает разложение диселенида железа по реакции: $2 \text{FeSe}_{2(\text{кр})} = 2 \text{FeSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{r})}$ до моноселенида Fe с переводом селена в паровую фазу. Разложение моноселенида железа в условиях дистилляции селена из расплава, как при атмосферном давлении, так и в вакууме невероятно.

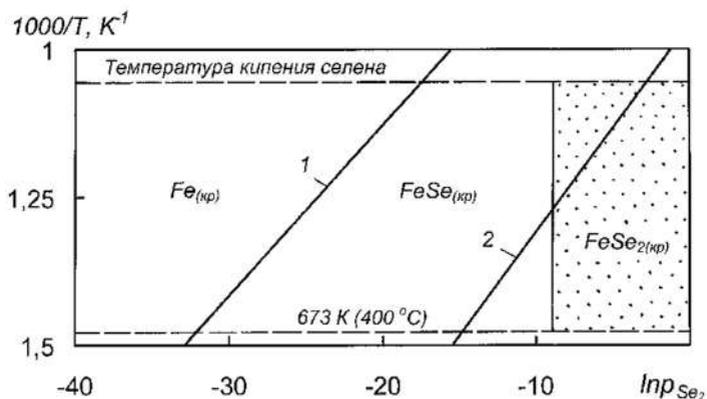


Рис. 3.5. Диаграмма парциальных давлений $\text{Fe}_{(\text{кр})} - \text{Se}_{2(\text{r})}$

На основании термодинамического исследования взаимодействия жидкого и парообразного селена с легирующими металлами: никелем, титаном и хромом в матрице железа установлено, что указанные элементы в расплаве будут взаимодействовать с селеном с образованием селенидов.

На основании диаграмм парциальных давлений селена в системах с легирующими металлами установлено, что титан и хром в условиях дистилляционного извлечения и рафинирования селена при низких давлениях будут представлены термически устойчивыми высшими селенидами, никель в жидком селене диселенидом, при контакте с паровой фазой – моноселенидом никеля.

При сопоставлении величин констант равновесия реакций образования низших селенидов железа и легирующих металлов (обратных реакциям разложения), можно предположить следующую очередность растворения (без учета активностей легирующих металлов в твердом железе): хром, кобальт, никель, железо, титан. Это приведет к преимущественному переходу элементов, стоящих в ряду перед железом, в жидкий селен и деградации конструкционного материала на основе легированной стали. Причем повышение температуры будет ожидаемо интенсифицировать процесс образования селенидов.

Таким образом, конструктивное оформление технологических процессов извлечения селена из промпродуктов при температурах до 450-500 °С может быть выполнено из нелегированных сталей [14].

Оценивая организацию технологического дистилляционного процесса в непрерывном и периодическом режимах в аппаратах из легированной стали (X18H10T) следует отдать предпочтение периодическому. Это обусловлено тем, что в непрерывном процессе происходит постоянный смыв образующихся селенидов движущимся потоком расплава и сдвиг равновесия реакций образования в сторону селенидов. В периодическом процессе образующийся на поверхности конструкционного материала слой селенидов играет роль защитного гарниссажа.

3.2. Технологические исследования и их конструктивное оформление

Один из ранних способов извлечения селена из шламов предложен в патенте [15], последние нагревали в муфельной печи до 500-650 °С в отсутствии кислорода. Стекающий расплавленный селен собирали в сборнике. Извлечение селена превышало 85 %.

В лаборатории вакуумных процессов ИМиО АН КазССР в начале шестидесятых годов был выполнен большой объем технологических и конструкторских разработок по дистилляционному извлечению селена из шламов сернокислотного производства свинцового и суперфосфатного заводов [16-18].

Исследования выполнены со шламами сернокислотного производства свинцово-цинкового завода и суперфосфатного производства, состав которых приведен в табл. 6. Кроме того, в шламах суперфосфатного завода найдено 0,016-0,02 % теллура и до 7 % железа.

Таблица 3.6. Состав шламов [16].

Состав шламов, %								
Se	Hg	Pb	Zn	Cu	S	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Шламы сернокислотного производства								
0,9	0,7	48,3	3,3	-	10,6	-	15,0	-
1,8	15,0	31,0	5,0	0,14	8,7	-	20,4	-
2,8	27,6	26,0	-	-	-	-	20,0	-
3,1	6,5	37,0	-	-	-	-	-	-
Шламы суперфосфатного завода								
0,46	0,05	-	-	-	-	16,0	30,0	2,8
48,0	5,8	3,0	0,05	0,15	-	-	30,0	2,5

В результате лабораторных испытаний с бедным по селену (0,9 % Se) шламом было установлено, что степень извлечения элемента в газовую фазу значительно изменяется с температурой, причем, на кривой зависимости отмечен экстремум (83,9 %), относящийся к 350-400 °С (рис. 3.6). Понижение степени извлечения селена при повышенных температурах может быть

объяснено оплавлением исходного материала. Степень извлечения селена может быть повышена до 90-97 % добавкой (10 %) серы. Конденсат вакуум-термической обработки (при 250-320 °С) содержал 15-30 % селена и 60-70 % ртути.

При подобной обработке шлама богатого ртутью (27,6 % Hg) в конденсате получены два продукта: металлическая ртуть и возгоны, содержащие 27-30 % селена и 67-70 % ртути, что близко по составу к селениду ртути (HgSe).

Аналогичные результаты получены при переработке шламов суперфосфатного производства. Из шлама, с содержанием селена 0,46 % при 350 °С улетучивалось 95,7 %, из сырья с 48,0 % - 96 %. При переработке, в этом случае, получен конденсат с содержанием 86-87 % селена и десятые доли процента ртути [16].

Укрупненные технологические испытания по переработке шламов выполнены на установке, схема которой приведена рис. 3.7 [16, 18]. Аппарат представлял собой три последовательно соединенные реторты, первая (электрообогреваемая) из которых служила испарителем, вторая (электрообогреваемая) – горячим конденсатором, третья (водоохлаждаемая) – конденсатором для низкотемпературной фракции конденсата.

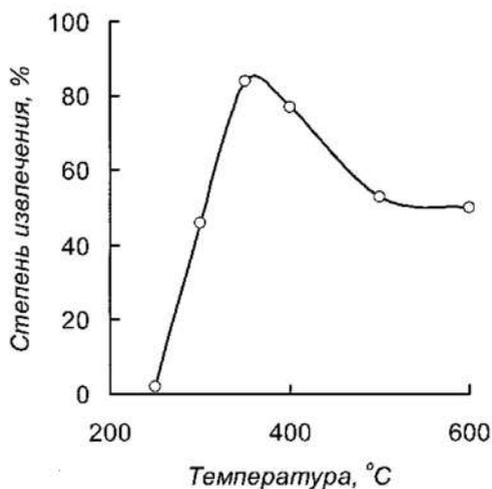


Рис. 3.6 Влияние температуры на степень извлечения селена из шлама

Аппарат посредством вакуумпровода соединен с фильтром-ресивером и далее с откачной системой.

Испытания проведены со шламами содержащими, %: 2,8-3,1 селена, 6,5-27,6 % ртути, 26-37 – свинца, 20 – кремнезема.

В результате переработки такого сырья при высоте слоя шлама в испарителе 120 мм степень возгонки селена не превышала 50-58 %, а ртути – 92-98 %. Конденсат представлял собой возгоны, смешанные с пылевидной фракцией, содержащие 17-27 % селена и 65-70 % ртути, и отдельно металлическую ртуть.

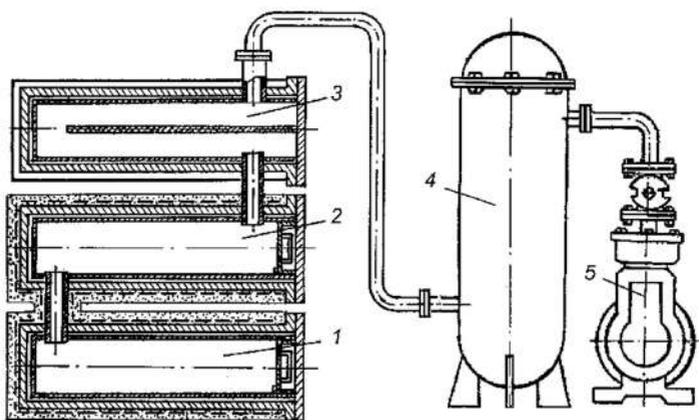


Рис. 3.7. Схема установки для извлечения селена из шламов:
1 - испаритель; 2 – конденсатор обогреваемый; 3 – конденсатор охлаждаемый; 4 –фильтр- ресивер; 5 – насос вакуумный.

Низкое извлечение селена в укрупненных испытаниях обусловлено несовершенством конструктивного оформления. Предпринятые исследования по разделению селена и ртути в процессе вакуумной дистилляции [19-21] методом фракционной конденсации парогазовой смеси [19, 21] и разложения селенида ртути железом [19, 20] в первом случае не принесли желаемого результата из-за распределения ртути по продуктам переработки и вследствие высокой температуры (600-800 °С) протекания реакции: $\text{HgSe}_{(r)} + \text{Fe} = \text{FeSe} + \text{Hg}_{(r)}$.

трудности разделения железа и селенида железа и необходимости разложения селенида железа хлоридом железа – во втором.

Получение возгонов селена смешанных со ртутью, вследствие невозможности разделения их при дистилляции из-за образования азеотропной смеси, сделало целесообразным предварительное обогащение бедных по селену шламов и удаление ртути известными способами, а также брикетирование перерабатываемого сырья.

Авторами [16] проведены укрупненные испытания и промышленная проверка по переработке брикетированного селенового концентрата дистилляцией в вакууме. Исследования укрупненного масштаба выполнены на установке, схема которой приведена на рис. 3.2. Использован концентрат, содержащий, %: селена – 84; железа - 0,12; свинца – 3,6; меди – 0,04; серы – 0,35; нерастворимого осадка - 5,36; влаги - 0,38.

Условия и результаты балансовой плавки были следующими [17]:

Исходная масса брикетов, кг	6,7
Температура испарителя, °С	400
Температура горячего конденсатора, °С	300
Температура холодного конденсатора, °С	50
Давление, Па	80-95
Продолжительность дистилляции, ч	3,5
Получено:	
Селена в горячем конденсаторе, кг	3,850
Селена в холодном конденсаторе, кг	1,300
Пусьера, кг	0,080
Твердого остатка, кг	0,970

Был получен конденсат, содержащий 99,2 % селена; 0,1 % ртути; 0,1 % свинца; 0,03 % железа; 0,02 % меди; 0,07 % нерастворимого осадка. Возгоны холодного конденсатора содержали, %: 99,0 – Se; 0,85 – Hg; 0,01 – Pb; 0,03 – Fe.

В остатке от дистилляции обнаружено 8,35 % селена. Невязка баланса обусловлена механическими потерями при

ручной загрузке исходного материала и выгрузке продуктов переработки.

Промышленные испытания по дистилляции селена из концентратов проведены на установке периодического действия (рис. 3.8).

Аппарат представляет собой герметичный электрообогреваемый испаритель, внутри которого размещали противень с брикетированным концентратом, соединенный паропроводом с горячим конденсатором. Горячий конденсатор снабжен в нижней части обогреваемым сборником селена. К нагреваемому конденсатору примыкает охлаждаемый (водой) конденсатор для низкотемпературных фракций и пусьеры, сообщаемые окном для прохода парогазовой смеси.

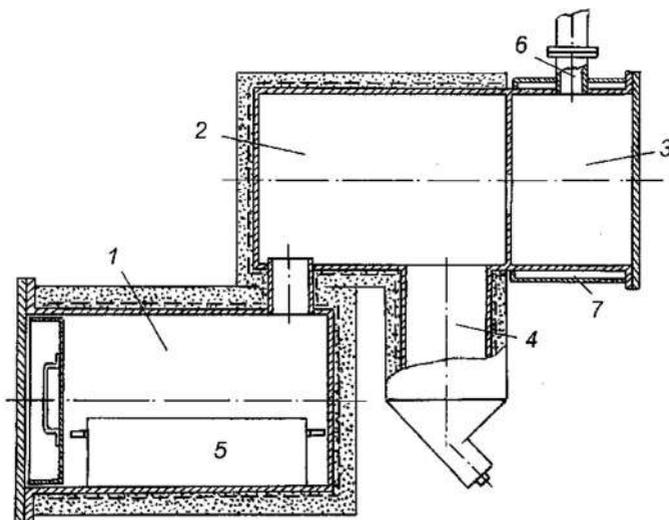


Рис. 3.8. Схема промышленного аппарата для извлечения селена из шламов: 1 - испаритель; 2 – конденсатор обогреваемый; 3 – конденсатор охлаждаемый; 4 - сборник селена; 5 – противень для шлама; 6 - вакуумпровод; 7 – кессон.

Порядок работы был следующим. Противень с брикетами концентрата размещали в испарителе, корпус герметизировали и эвакуировали из него воздух. При достижении давления, равного

90-270 Па посредством электропечей нагревали испаритель, паропровод, горячий конденсатор и сборник конденсата до соответствующих технологии температур. Достижение заданной температуры в испарителе считали началом процесса. По окончании возгонки селена электронагрев отключали, аппарат охлаждали и заполняли воздухом. Жидкий селен из сборника сливали при температуре 230-250 °С в изложницы из легированной стали. Из охлаждаемого конденсатора выгребали селеновую пусьеру. Продукты переработки взвешивали и опробовали.

Дистилляционной переработке подвергнуты две партии концентрата, состав которых приведен в табл. 3.7.

Таблица 3.7. Состав концентратов [17]

Материал	Состав, %				
	Se	Pb	Fe	Cu	Осадок
Концентрат 1	83,0	2,82	0,25	0,03	3,8
Концентрат 2	92,5	0,12	0,15	0,02	2,0

Испытания проведены при технологическом давлении 130-270 Па. Баланс распределения селена по продуктам дистилляции приведен в табл. 3.8.

Из приведенных данных видно, что при дистилляционном извлечении селена из концентратов возможно непосредственное получение марочного элемента. Выход марочного селена составил 88-95 % от загруженного с концентратом, в пусьере перешло 0,5-2,5 % Se, в твёрдые остатки от дистилляции – 2-6 %, потери – 2-3 %.

Технический селен был получен в одну операцию даже при форсированном ведении процесса. При этом значительное влияние на степень извлечения селена оказала высота слоя концентрата. При ее увеличении стало необходимым повышение температуры и длительности процесса дистилляции.

Оптимальными условиями процесса дистилляционного извлечения селена с получением элемента марки «технический» определены: температура процесса 420-440 °С, температура горячего конденсатора 260-270 °С, температура сборника селена 250 °С.

Таблица 3.8. Распределение селена по продуктам дистилляции

Материал		Концентрат 1	Концентрат 2	Концентрат 2
Загружено Se с концентратом, кг		24,817	12,668	9,828
Получено, кг:	Селен	22,017	12,089	9,192
	Пусьера	0,61	0,32	0,06
	Остаток	1,97	0,99	0,995
Распределение селена, кг/%:	Селен	<u>21,928</u>	<u>12,065</u>	<u>9,174</u>
		88,35	95,24	93,34
	Пусьера	<u>0,604</u>	<u>0,317</u>	<u>0,054</u>
		2,43	2,50	0,55
	Остаток	<u>1,550</u>	<u>0,307</u>	<u>0,496</u>
		6,25	2,42	5,05
Потери, кг/%:		<u>-0,735</u>	<u>+0,021*</u>	<u>-0,104</u>
		-2,97	+0,16	-1,06
Примечание: * - Плюсовой баланс за счет остатка от предыдущей операции				

Технический селен более высокой марки может быть получен в одну стадию при температуре дистилляции 380-400 °С из концентратов с содержанием более 90 % Se или в результате повторной возгонки селена при указанной температуре.

Таким образом, в промышленном масштабе была показана принципиальная возможность извлечения селена из шламов сернокислотного и суперфосфатного производств дистилляцией в вакууме.

Позднее разработка технического оформления процессов дистилляции селена из промпродуктов металлургического производства привела к созданию нескольких конструкций аппаратов, предназначенных для извлечения селена вакуумной возгонкой, и совершенствованию технологии [22-27]. На рис. 3.9 и 3.10 приведены конструкции вакуумных дистилляционных печей для переработки анодных шламов электролиза меди.

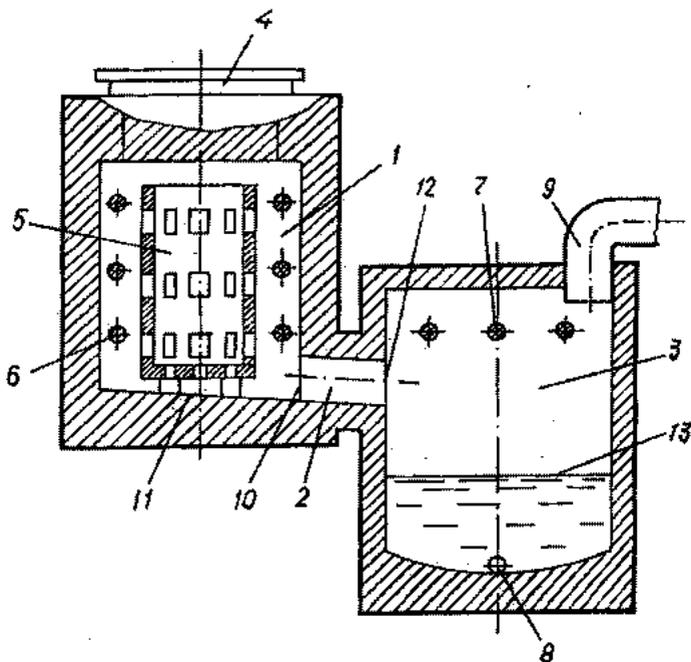


Рис. 3.9. Вакуумная печь для переработки промпродуктов, содержащих легкоплавкие компоненты (1 вариант): 1 – плавильная и дистилляционная камера; 2 – паропровод; 3 – конденсатор; 4 – загрузочный люк; 5 - перфорированный контейнер; 6,7 – нагреватели; 8 – устройство для выпуска расплава; 9 – система эвакуации газов; 10, 12 - начало и конец паропровода; 11 – под; 13 – уровень расплава.

Вакуумная печь работает следующим образом Перфорированный контейнер со шламом загружают через люк после чего люк герметизируют. Через систему эвакуации газов из печи удаляют воздух до давления необходимого для дистилляции. Посредством нагревателей нагревают плавильную, дистилляционную камеру.

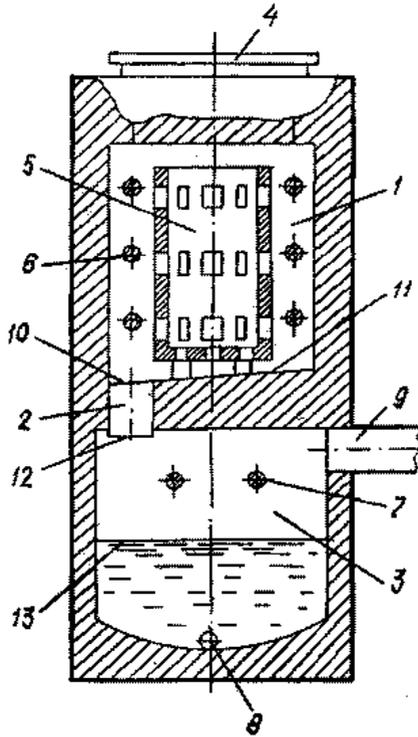


Рис. 3.10 Вакуумная печь для переработки промпродуктов, содержащих легкоплавкие компоненты (2 вариант): 1 - плавильная и дистилляционная камера; 2 - паропровод; 3 - конденсатор; 4 - загрузочный люк; 5 - перфорированный контейнер; 6, 7 - нагреватели; 8 - устройство для выпуска расплава; 9 - система эвакуации газов; 10, 12 - начало и конец паропровода; 11 - под; 13 - уровень расплава.

При этом летучие легкоплавкие компоненты из шламов после расплавления стекают из перфорированного контейнера на под печи и далее через паропровод, один конец которого расположен на уровне пода, в конденсатор. Одновременно с расплавлением происходит дистилляция летучих компонентов из промпродукта в контейнере.

Паровая фаза через обогреваемый паропровод выводится в конденсатор, где конденсируется в твердую или жидкую фазу. При недостатке тепла температуру в конденсаторе поддерживают выше температуры плавления конденсата.

После завершения процесса дистилляции из промпродукта давление в печи выравнивают с атмосферным заполнением газа, не взаимодействующим при этих температурах с компонентами шлама. После завершения процесса дистилляции летучих из шлама, люк открывают и извлекают контейнер с остатком от дистилляции. Конденсат, объединенный с расплавом от зейгерования – выгружают (разливают) через сливное устройство. При получении твердого конденсата его расплавляют с помощью нагревателей, размещенных в конденсаторе. При этом максимальный уровень расплава в конденсаторе всегда поддерживают ниже выхода паропровода в конденсатор. После замены контейнера другим и размещения его в плавилино-дистилляционной камере, процесс повторяют. Порядок работы 2 варианта вакуумной печи аналогичен первому.

Дальнейшее совершенствование оборудования привело к созданию наиболее приемлемого варианта вакуумной установки для извлечения селена из некондиционных промпродуктов. В этой связи на протяжении ряда лет в АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», ныне АО «Институт металлургии и обогащения» выполнен большой объем технологических исследований и конструкторских разработок для изыскания рациональной схемы переработки подобного сырья [23, 28-30]. В результате исследований разработана технология переработки некондиционного селенсодержащего сырья, включающая приемную плавку исходного сырья и последующую вакуумную дистилляцию селена с получением продукта марки «технический» СТ1 [24].

Распределение селена и материальных потоков прослежено на примере переработки партии некондиционного сырья массой 342,5 кг влажностью 18,8 %.

Технологические испытания проведены на установке, представленной на рис. 3.11

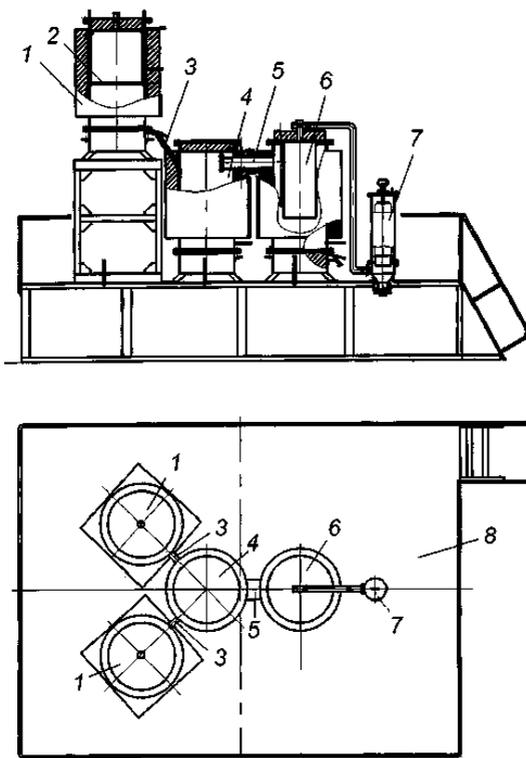


Рис. 3.11. Установка для дистилляционного извлечения селена из некондиционного сырья: 1 – печь плавильная; 2 – дно ложное; 3 – трубопровод; 4 – испаритель; 5 – паропровод; 6 – конденсатор; 7 – фильтр рукавный; 8 – площадка обслуживания.

Установка включает две печи приемной плавки, соединенных обогреваемыми трубопроводами с испарителем. Испаритель посредством обогреваемого паропровода сообщается с конденсатором. Между конденсатором и откачной системой (на рис. не показана) для очистки газового потока от тонкодисперсного конденсата установлен рукавный фильтр.

Паропровод снабжен термостойким фильтрующим элементом. Печи приемной плавки снабжены ложными днищами в виде сетки из легированной стали (X18H10T) с размером ячейки 0,5×0,5 мм. Влажный некондиционный селен был

подвергнут сушке и приемной плавке при атмосферном давлении и температуре 395-480 °С. Загрузка выполнена в 4 этапа партиями от 51,75 до 131,95 кг (от 42,03 до 107,17 кг по сухой массе).

В результате зейгерования при указанных температурах в жидкую фазу переведено от 78,17 до 85,94 %, в шлак – от 9,64 до 18,71 % селена. Бóльший показатель извлечения селена вытапливанием соответствовал температурам 465-480 °С.

Суммарный баланс распределения селена в процессе приемной плавки сухого некондиционного сырья $[342,5 \times (100 - 18,8) / 100 = 278,22 \text{ кг}]$ приведен в табл. 3.9.

Таблица 3.9. Баланс распределения селена по продуктам приемной плавки

Статьи баланса	Масса, кг	Выход, %	Содержание Se		Распре- деление Se, %
			%	кг	
Загружено:					
Селен некондиционный сухой	276,22	100	82,40	229,25	100
Получено:					
Селен плавленный	196,15	71,01	95,12	186,58	81,39
Шлак	52,05	18,84	63,95	33,29	18,51
Всего получено:	248,20	89,85	-	219,98	95,90
Невязка:	-28,02	-10,15	-	-9,38	-4,10

Анализ отдельных партий жидкой фазы показал, что содержание основного элемента в ней колебалось в интервале 94,3÷96,15 %, что свидетельствовало об обогащении селеном расплава в процессе фильтрации селена в нем колебалась от 48 до 76 %. Процесс приемной плавки характеризовался значительной продолжительностью и высокими удельными энергетическими затратами от 2,56 до 4,77 кВт·ч/кг выплавленного селена, причем максимальные значения соответствовали низким температурам процесса.

Для оценки состава газовой фазы, образующейся при сушке и плавке некондиционного селена, газоход печей приемной плавки подключали к водоохлаждаемому теплообменнику куллерного типа, снабженному в нижней части сборником конденсата, являющегося одновременно гидравлическим затвором. Раствор из сборника конденсата имел $pH=2,22$ и содержал незначительное количество твердой взвеси. В фильтрате указанного раствора методом инфракрасной спектроскопии было установлено наличие сернистой и серной кислот, что свидетельствовало о нарушении технологического режима отмывки селенсодержащего осадка после восстановления селена из промывного раствора технологических газов печи Калдо.

Состав сухой взвеси из раствора сборника соответствовал составу исходного материала, что было следствием механического уноса частиц интенсивным потоком пара.

Полученный в результате приемной плавки шлак представлял собой окускованный, спеченный материал, который сравнительно легко отделялся от внутренних стенок и ложного дна печи.

Селен после зейгерования был подвергнут вакуумной дистилляции в испарителе установки для извлечения селена (рис.3.5) при давлении 400 ± 10 °С и давлении 0,4-1,1 кПа. Продолжительность процесса при разовой загрузке 40-53 кг составляла 6-8 часов. Результаты приведены в табл. 3.10.

После завершения процесса дистилляции селена температуру в конденсаторе посредством электронагревателей поднимали до 220-240 °С и дистиллированный селен разливали в изложницы. Полученный селен по содержанию основного элемента соответствовал марке СТ1, а по большинству регламентируемых примесей, за исключением теллура, и марке СТ0 (табл. 3.11).

Состав сухого остатка от дистилляции выплавленного черного селена приведен в табл. 3.12.

В связи с тем, что благородные металлы из черного селена практически полностью концентрировались в остатке от дистилляции признан целесообразным их возврат в печь Калдо.

С целью более полного извлечения селена из исходного некондиционного селена были проведены технологические испытания по дистилляционному извлечению его из шлаков приемной плавки. Процесс проводили при температуре в испарителе 500-550 °С и давлении 0,4-0,9 кПа. Переработано 52,05 кг шлака с содержанием 33,29 кг Se.

В результате дистилляции дополнительно получено 29,95 кг селена (при выходе 57,54 %) при содержании в нем 99,15 % основного элемента и извлечении 89,19 %. Содержание примесей в нем приведено в табл. 3.13. Дополнительно извлеченный селен не соответствовал марочному по содержанию теллура, свинца и мышьяка.

В остатке от дистилляционной переработки шлака содержалось 8,85-43,93 % селена, 1,8 % серебра и 50 г/т золота. Выход остатка составил 20,9 кг, или 40,15 % от загруженного.

Таблица 3.10. Баланс распределения селена по продуктам вакуумной дистилляции

Статьи баланса	Масса, кг	Выход, %	Содержание Se		Распределение Se, %
			%	кг	
Загружено:					
Селен плавный	196,15	100	95,12	186,58	100
Получено:					
Селен-дистиллят	185,05	94,34	99,63	184,37	98,81
Остаток	1,10	0,56	0,12	0,001	$7 \cdot 10^{-4}$
Всего получено:	186,15	94,90	-	184,37	98,81
Невязка:	-10,0	-5,10	-	-2,21	-1,19

Таблица 3.12. Состав остатка от дистилляции селена

Элемент	Se	Na	Si	Mg	Al
Содержание, %	0,12	0,61	1,46	0,3	0,23
Элемент	S	Cr	Mn	Fe	Ni
Содержание, %	0,83	7,50	0,49	38,25	6,38
Элемент	Cu	Ag	Sb	Pb	Au
Содержание, %	0,38	1,64	2,12	0,86	$(1-5) \cdot 10^{-5}$

Таблица 3.11. Результаты спектрального анализа дистиллированного селена

Элемент	Te	Mg	Cu	Al	Fe	Si	Ni
Содержание, %	~0,1	~0,001	≤0,001	≤0,001	≤0,003	~0,003	≤0,003
	>0,1	≥0,001	≤0,001	≤0,001	≤0,003	~0,003	≤0,003
	~0,1	~0,001	≤0,001	≤0,001	≤0,001	~0,003	≤0,001
Элемент	Mn	Pb	Sn	Bi	Ca	Sb	Cr
Содержание, %	≤0,001	≥0,001	не опр.	<0,001	не опр.	≥0,03	≤0,001
	≤0,001	≥0,003	<0,001	<0,001	≤0,001	~0,05	≤0,001
	следы	~0,001	не опр.	<0,001	~0,001	~0,03	≤0,001

Примечания:

1. не опр. – не определено;
2. не определены кобальт, ртуть, мышьяк, молибден;
3. чувствительность определения, %: Co – 0,001; Hg – 0,01; Sn – 0,001; As – 0,01; Tl – 0,001; Mo – 0,01

Таблица 3.9. Результаты спектрального анализа селена, дистиллированного из шлака

Элемент	Te	Mg	Cu	Al	Fe	Si	Ni
Содержание, %	≥0,3	≤0,001	~0,003	≤0,001	≥0,001	≤0,003	~0,001
	>1,0	≤0,001	<0,001	<0,001	≥0,010	~0,003	~0,003
	≥0,3	>0,001	≥0,003	<0,001	≥0,010	≤0,003	~0,003
	≥1,0	≥0,001	<0,001	≤0,003	≤0,003	≤0,003	~0,001
Элемент	Mn	Pb	As	Bi	Ca	Sb	Cr
Содержание, %	следы	~0,01	≤0,01	≥0,001	не опр.	≤0,10	≤0,001
	<0,001	≤0,01	≥0,10	<0,001	не опр.	~0,30	<0,001
	≤0,001	≤0,01	≤0,01	≤0,003	~0,001	≤0,10	≤0,001
	<0,001	≤0,01	≥0,10	~0,001	~0,001	~0,30	≤0,001

Примечание: не определены ртуть, олово, молибден

В процессе переработки отмечена деградация масла откачной системы. Анализ жидкой фазы из маслоуловителя показал кислую реакцию раствора ($\text{pH}=2,1$). В масле вакуумного насоса наряду с водой определено присутствие ионов селенистой кислоты $[\text{SeO}_3]^{2-}$.

В этой связи, несмотря на то, что дистилляционная переработка шлаков приемной плавки некондиционного сырья более чем на 12 % (с 80,42 до 93,37 %) повышала сквозное извлечение селена, признан целесообразным возврат шлака на окислительную плавку во избежание коррозионного воздействия на аппаратуру.

Технологами до настоящего времени продолжается совершенствование вакуум-термического извлечения селена из селен содержащих материалов [31].

Параллельно с простой дистилляцией селена из промпродуктов велись работы по вытеснению селена из селенида меди серой или серусодержащим материалом (пиритом) при температурах до $900\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме [32].

На примере халькогенидов меди (Cu_2S , Cu_2Se и Cu_2Te) было показано, что при прямой термовакuumной обработке при $835\text{--}914\text{ }^\circ\text{C}$ селенид меди теряет лишь около 4 % (здесь и далее массовые доли) селена теллурид (при $835\text{--}880\text{ }^\circ\text{C}$) - около 2 % теллура. Давление диссоциации в этих условиях для сульфида меди составляет $(1,5\text{--}12)\cdot 10^{-3}$ Па, селенида меди – 2,3-3,4 Па, теллурида меди – 0,6-1,5 Па [29]. Разница в величинах давления пара серы над халькогенидами в два порядка свидетельствует о более прочной связи серы с медью по сравнению с такой для селена и теллура и возможности протекания процесса сульфидирования селенида и теллурида меди.

Авторами [32, 29] при двухстадийной обработке: сульфидизации смеси никелевого и медного шламов в кипящей сере в течение двух часов с последующей обработкой в вакууме (2,7-6,7 Па) при $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ было установлено, что при отношении смеси шламов к сере 1:1 на первой операции отгоняется 67 % селена и 59 % теллура. Последующая обработка остатка при низком давлении и $600\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет повысить степень извлечения селена до 92 %, теллура – до 95 %.

При использовании пирита в качестве сульфидизатора исходную смесь шламов на первом этапе подвергали термическому вакуумированию в течение 30 минут, на втором смешивали с пиритом в соотношении 1:1,5 и подвергали второй термовакуумной обработке при 800 °С. Общее извлечение селена в возгоны составило 87 %, теллура 99 %. Проведенные исследования по сульфидированию электролитных шламов пиритом показали принципиальную возможность его применения, однако, по мнению самих авторов необходимость многократной обработки и загрязнение остатка сульфидом железа, поставили под сомнение его использование.

Аналогичное исследование по извлечению селена и теллура из шламов электролитического рафинирования меди с использованием в качестве сульфидизатора элементной серы выполнено в ИМиО АН КазССР [16]. В экспериментах использован шлам с содержанием 8,8 % селена и 0,4 % теллура. В результате было установлено, что селениды и теллуриды меди могут быть довольно полно разложены при температуре 450 °С. Для разложения селенидов и теллуридов серебра необходима более высокая температура и несколько циклов сульфидирования. Лучшие результаты по извлечению халкогенов в газовую фазу были достигнуты при сульфидировании шлама в кипящей сере в течение 1 часа и последующей возгонке летучих составляющих при температуре 750 °С и давлении 13 Па. В газовую фазу в этом случае было переведено 84,7 % селена и 80,45% теллура. Повышение температуры сульфидирования с 400 до 600 °С, а также увеличение времени процесс с 15 минут до 2 часов не оказало заметного влияния на процесс разложения селенидов и теллуридов металлов.

Позднее исследованием отгонки селена и теллура из обезмеженных анодных шламов в вакууме в присутствии кальцинированной соды и оксида меди занимались авторы работы [33]. Максимальная степень перевода селена в газовую фазу при температуре 700 °С, добавке 5-10 % соды и 1,8-2 % оксида меди составила 69,5 %, теллура – 49 %.

В работе [34] разработана технология вакуумной перегонки черного селена, содержащего 91,35 % основного элемента,

полученного в гидрометаллургическом процессе переработки шлама электролиза меди. При температуре 420 °С давлении 50 Па в течение 90 минут дистилляцией получен селен, содержащий 98,91 %. Полностью разделить селен и теллур не представилось возможным. Полупромышленные испытания с партией сырья 100 кг при тех же условиях и времени экспозиции 160 минут суммарные энергозатраты составили 587 кВт·ч/тонну при прямом извлечении селена 96,78 %. Извлечение золота и серебра в остаток от дистилляции составил 99,72 % и 99,56 % соответственно.

Авторами [35] для извлечения селена из анодных шламов медного производства использовали процесс вакуумной возгонки без химических реакций. Процесс включает удаление влаги при низком давлении и извлечение селена вакуумной дистилляцией. В результате лабораторных исследований из шлама извлечено 90,76 % селена с концентрацией его в конденсате 98,68 %. Оптимальными условиями процесса являлись: температура 420 °С, время выдержки 90 минут, давление 30-50 Па. Далее для промышленного производства был разработан процесс плавки-вакуумной дистилляции при низком давлении на производительность 500 т селенового шлама в год. Данные непрерывного производства показали, что чистота извлеченного селена превышала 98,0 % при прямом извлечении более 96,5 % при расходе электрической энергии 1150 кВт·ч на тонну произведенного слитка селена. При этом происходило обогащение остатка от дистилляции по драгоценным металлам – золоту и серебру более чем в 11 раз.

В исследовании [36] для извлечения селена разработан метод, использующий фазовые превращения в сочетании с вакуумной дистилляцией. Основные примеси: теллур, медь и свинец присутствуют в шламе в виде Te , PbTe , TeO , Cu_2Se и PbSe . Для перевода этих примесей в мало летучие TeO , CuSeO_3 и PbSeO_3 используют пероксид водорода H_2O_2 при расходе 15 мл на 100 г шлама при комнатной температуре. Оптимальными условиями процесса вакуумной дистилляции являются: температура 460 °С, давление 1-10 Па и продолжительность 1 час. Извлечение селена составляет 87,86 % при содержании в нем 99,998 % основного элемента.

Авторами [37] предложен метод удаления мышьяка, свинца и висмута из шламов электролиза меди с использованием одностадийного вакуумного карботермического восстановления. Оптимальными условиями переработки были: температура процесса 800 °С давление в системе 10 Па, время выдержки 2 часа. В результате были удалены 81,81 % мышьяка, весь свинец в форме сульфида и висмут (последний в виде селенида висмута). Процесс полностью разделил мышьяк, свинец и висмут от драгоценных металлов. Извлечение золота и серебра в остаток от карботермического восстановления в вакууме составило 99,76% и 99,9 % соответственно.

* * *

Таким образом, наряду с гидрометаллургическими процессами переработки селенсодержащих шламов присутствуют и разрабатываются пирометаллургические технологии с преобладанием в них дистилляционных операций извлечения редкого элемента при низком давлении.

Литература:

1. Бурабаева Н.М., Володин В.Н., Требухов С.А., Ерсайынова А.А. Фазовая диаграмма селен – сера при давлениях $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$ МПа // Журнал физической химии. 2016. Т.90. №11. С.1663-1668.
2. Бурабаева Н.М., Володин В.Н., Требухов С.А., Ерсайынова А.А. Термодинамика образования и испарения сплавов селен-сера // Комплексное использование минерального сырья. 2016. №1. С.48-53.
3. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, ИВТ. 1972. Вып.6. Ч.1.369 с.
4. Панкратова О.Ю., Ундуск Е.П., Владимирова В.А. и др. Термохимия селенидов титана переменного состава $TiSe_{1,5-2,0}$ // Журнал неорганической химии. 1991. Т.36. №5. С.1249-1253.
5. Гончарук Л.В., Лукашенко Г.М. Термодинамические свойства селенида хрома Cr_2Se_3 // Журнал физической химии. 1986. Т.60. №7. С.1810-1811.
6. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия. 1975. 535 с.

7. *Trebukhov S.A., Volodin V.N., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M., Trebukhov A.A.* Decomposition of iron, cobalt and nickel selenides in selenium distillation conditions // Комплексное использование минерального сырья. 2016. №4. С.58-62.

8. *Феенберг И.Я., Вайсбурд С.Е.* Термодинамические свойства расплавов системы Ni-Se / Термодинамические свойства металлических сплавов. Баку. Элм. 1975. С.395-398.

9. *Морозова М.П., Владимирова В.А., Столярова Т.А., Павлинова Л.А.* Физико-химическое исследование сульфидов, теллуридов и селенидов кобальта и никеля в пределах областей гомогенности / Химия и физика халькогенидов. Киев: Наукова думка. 1977. С.52-54.

10. *Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В.* Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. С.219.

11. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 2001. Т.3. Кн.1. 872 с.

12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 2000. Т.3. Кн.2. 448с.

13. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 1997. Т.2. 1024с.

14. *Trebukhov S.A., Volodin V.N., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M., Trebukhov A.A.* Interaction of Alloying Metals of Construction Steels with Liquid and Vaporous Selenium // Complex Use of Mineral Resources. 2017. No.2. P.16-21.

15. А.С. №60545 СССР. Способ получения селена / Казанцев А.В.: опубл. 01.01.41.

16. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н.* Извлечение селена и теллура из некоторых производственных продуктов возгонкой в вакууме // Металлургия, обогащение, огнеупоры. Тр. ИМиО АН КазССР. 1960. Т.3. С.124-133.

17. *Нестеров В.Н., Исакова Р.А., Неверов Л.П.* Получение марочного селена из богатых селеновых концентратов методом возгонки в вакууме // Металлургич. и химич. промышленность Казахстана. 1960. №4. С.43-49.

18. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н.* Извлечение селена и теллура из шламов методом возгонки в вакууме// Применение вакуума в металлургии. Тр. 3 Всесоюзного совещ. М.: 1963. С.158-162.

19.. *Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Цефт А.Л.* Разделение селена и ртути при переработке шламов сернокислотного производства методом возгонки в вакууме / Цветная металлургия. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1962. Т.4. С.8-13.

20. А.С. №149765 СССР. Способ извлечения селена из шламов / Цефт А.Л., Исакова Р.А., Нестеров В.Н.: опубл. 01.01.62.

21. *Цветков Ю.В., Басиева И.Я., Чижиков Д.М.* К вопросу о поведении примеси ртути в процессе вакуумной дистилляции селена // Применение вакуума в металлургии. Тр. 3 Всесоюзного совещ. М.: 1963. С.174-179.

22. Патент Республики Казахстан №12003. Способ и вакуумная печь для переработки промпродуктов, содержащих легкоплавкие компоненты / Володин В.Н., Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К., Исакова Р.А., Требухов С.А., Садвакасов Д.А., Молдабаев М.: опубл. 16.09.2002.

23. Патент Республики Казахстан №27273. Установка для рафинирования черного селена вакуумной дистилляцией/ Храпунов В.Е., Требухов С.А., Абишева З.С., Марки И.А., Адылканова М.А.: опубл. 15.08.2013.

24. *Храпунов В.Е., Требухов С.А., Марки И.А., Адылканова М.А., Калдыбеков Ф.Х.* Укрупненные испытания вакуум-дистилляционного рафинирования некондиционного черного селена // Цветные металлы. 2013. №7. С.75-80.

25. *Требухов С.А., Володин В.Н., Требухов А.А., Бурабаева Н.М., Ниценко А.В.* Вакуум-дистилляционное извлечение селена из селенсодержащих промпродуктов и материалов // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия: техника и технологии. 2017. Т.10. №7. С.932-939. DOI: 10.17516/1999-494X-2017-10-7-932-939

26. Кенжалиев Б.К., Требухов С.А., Володин В.Н., Требухов А.А., Тулетай Ф.Х. Извлечение селена из промпродуктов металлургического производства// Комплексное использование

минерального сырья. 2018. №4. С.56-64. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.30>

27. Кенжалиев Б.К., Требухов С.А., Ниценко А.В., Бурабаева Н.М., Требухов А.А. Определение технологических параметров извлечения селена из промпродуктов металлургического производства на вакуум-дистилляционной установке // *Modern Science*. 2019. V.2. No.7. P.289-295.

28. Патент РК №12098. Способ рафинирования легколетучих химических элементов вакуумной дистилляцией и аппарат для его осуществления / Храпунов В.Е, Кенжалиев К.К., Исакова Р.А. и др.: опубл. 14.10.2005.

29. Патент РК №12427. Вакуумная дистилляционная печь для переработки промпродуктов на основе летучих металлов / Челохсаев Л.С., Левинтов Б.Л., Сухарников Ю.И., Храпунов В.Е. и др.: опубл. 17.12.2002.

30. Пред. патент РК №12428. Способ переработки промпродуктов на основе летучих металлов дистилляцией / Храпунов В.Е., Левинтов Б.Л., Исакова Р.А. и др.: опубл. 17.12.2002.

31. Патент КНР № 1636867А. Вакуум-плавильный процесс извлечения селена / Ян В., Чжан Ю., Дай Ю.: опубл 13.07.05.

32. *Цефт А.Л., Румянцев Ю.В., Житенева Г.М., Кочкин В.П.* Об извлечении селена и теллура при переработке медных и медно-никелевых шламов // *Тр. Вост.-Сиб. филиала СО АН СССР*. 1960. Вып.25. С.52-59.

33. *Есиркегенов Г.М., Раимбеков Е.С., Смагулова А.* К вопросам отгонки селена и теллура из обезмеженных анодных шламов // *Металлургия и обогащение. Алма-Ата, КазПТИ*. 1966. Т.2. С.62-65.

34. *Zha Guozheng, Kong Xiangfeng, Huang Daxin, Yang Bin, Jiang Wenlong, Liu Dachun, Mei Qingsong.* Purification of Crude Selenium and Recovery of Gold and Silver by Vacuum Distillation // 11th International Symposium on High-Temperature Metallurgical. 2020. P.369-380. DOI: 10.1007/978-3-030-36540-0_33

35. *Zha Guozheng, Kong Xiangfeng, Jiang Wenlong, Yang Bin, Xu Baogiang, Liu Dachin, Mei Qingsong, Chen Wei.* Sustainable chemical reaction-free vacuum separation process to extract selenium from high-value-added hazardous selenium sludge // *Journal of*

Cleaner Production.2020. V.275.124083. DOI:
10.1016/j.jclepro.2020.124083

36. *Zha Guozheng, Yang Bin, Luo Huan, Huang Daxin, Jiang Wenlong, Xu Baoqiang, Liu Dachun*. Innovative green approach for the selective extracting of high-purity selenium from hazardous selenium sludge // Separation and Purification Technology. 2021. V.266. 118536. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118536

37. *Li Baole, Deng Juhai, Jiang Wenlong, Zha Gujzheng, Yang Bin*. Removal of arsenic, lead and bismuth from copper anode slime by a one-step sustainable vacuum carbothermal reduction process // Separation and Purification Technology. 2023. V.310. 1230596. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.123059

Глава 4. РАФИНИРОВАНИЕ СЕЛЕНА

Для рафинирования технического селена применяют разнообразные методы очистки или их сочетания, одни из которых основаны на различии химических свойств элементарного селена и его соединений, другие – физических характеристик. При рассмотрении основных методов очистки селена их можно условно разделить на две группы: химические и физические. Сведения о них изложены ниже в указанной последовательности.

4.1 Химические и физические методы рафинирования селена

Сульфитные, оксидные и гидридные методы.

С половины прошлого столетия в Российской Федерации для получения селена повышенной чистоты применяется сульфитно-циклический метод рафинирования, основанный на растворимости элементарного селена в растворах сульфита натрия с образованием селеносульфита [1-3].

Для растворения селена используют 15 % раствор сульфита натрия при нагревании до 50-60 °С. После нейтрализации раствора бисульфитом натрия до pH = 8,5-9,5 при температуре 100 °С и отстоя раствор фильтруют при температурах 85-95 °С. Фильтрат поступает на кристаллизацию в охлаждаемый кристаллизатор. При охлаждении до 4-5 °С выпадают кристаллы селена и сульфита натрия. Затем раствор в кристаллизаторе нагревают до 20 °С и выдерживают некоторое время для растворения сульфита натрия.

Полученные после фильтрации раствора на нутч-филт্রে кристаллы селена тщательно промывают горячей водой, сушат и переплавляют. Повторяя операции можно достигнуть глубокой очистки селена с оставлением примесей в кеках от выщелачивания. Метод получил широкое распространение вследствие высокого (до 95 %) извлечения селена малым расходом реактивов и относительно небольшой себестоимостью. Недостатком является невозможность глубокой очистки от ртути, сурьмы и серы.

Японской фирмой «Сумитомо кидзоку косан К.К.» разработан способ производства сверхчистого селена [4, 3], содержащего следы ртути, путем очистки раствора селенистой кислоты. К исходному

раствору селенистой кислоты $2,3 \text{ м}^3$ с содержанием селена 120 г/дм^3 при комнатной температуре добавляют $2,1 \text{ дм}^3$ водного раствора, насыщенного сернистым ангидридом, который частично восстанавливает селен до элементарного. Раствор с выделившимся красным селеном перемешивают в течение 20 часов, при этом примесь ртути из раствора поглощается осадком, а фильтрат содержащий $1 \cdot 10^{-5} \text{ г/дм}^3$ ртути направляют на выделение селена. При восстановлении сернистым газом получают элементарный селен с содержанием ртути менее $1 \cdot 10^{-4} \%$ ртути.

В патенте США №3433596 [5, 3] для получения чистого селена предложено вначале выделять селен из водных растворов селенитов в виде селенита магния при добавлении аммониево-магниево-соли и аммиака для получения $\text{pH} = 7,5-8,5$, а затем после промывки осадка растворять его в кислоте и восстанавливать сернистым газом.

Авторами [6, 3] предложен азотнокислый метод рафинирования селена, содержащего $99,99 \%$ масс. % основного элемента, растворением в концентрированной азотной кислоте и последующим выпариванием раствора досуха. Диоксид селена при $350-380 \text{ }^\circ\text{C}$ дважды сублимируют в кварцевой аппаратуре.

Сублимат выщелачивают водой и затем из раствора осаждают селен муравьиной кислотой в присутствии углекислого аммония. Осадок промывают, сушат и подвергают вакуумной дистилляции при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ и 65 Па . Причем, для удаления газообразных продуктов сначала проводят выдержку при $250-300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Вакуумную дистилляцию проводят дважды. Чистота селена, полученного таким способом, достигает $99,998 \%$. Способ не нашел промышленного применения из-за высокой стоимости реагентов.

Известен способ получения чистого селена [7, 3], по которому черновой селен растворяют в концентрированной азотной кислоте, селенистую кислоту упаривают до сублимации диоксида селена, а сублимат растворяют в воде. Элементарный селен выделяют из раствора аммиаком, полученным в результате разложения введенного в раствор азотнокислого аммония.

В изобретении [8, 3] предложена промывка свежесаждаемого сернистым ангидридом селена из содержащих селен растворов смесью разбавленных кислот – селенистой и азотной, с последующей сушкой и переплавкой.

При наличии в селене большого количества примеси теллура одним из способов повышения селена повышенной чистоты является его оксидирование и сублимация диоксида селена [9, 10, 3]. Это связано с тем, что диоксид теллура менее летуч, чем элементный теллур, а диоксид селена более летуч, чем элементный селен. Сжигание технического селена проводили в кварцевом сосуде. Над поверхностью расплавленного селена пропускали кислород, а диоксид селена собирали в конденсаторе. Температура оксидирования 560 °С, расход кислорода 60 дм³/час.

Для более глубокой очистки от примесей диоксид селена подвергали в токе воздуха при 320-350 °С, а сублимат растворяли дважды дистиллированной водой. Из полученного раствора элементарный селен осаждали гидразин-гидратом, расход которого составил 72 % от массы селена. В связи с высоким расходом дорогостоящего реактива опробовано восстановление селена из предварительно нагретого до 80-90 °С раствора 100 %-ным диоксидом серы. Затем осадок отфильтровывали, дважды промывали дистиллированной водой, подвергали сушке при 100-120 °С и направляли на вакуумную дистилляцию. Однократной вакуумной дистилляцией получали селен чистотой 99,999%.

В японском патенте [11, 3] предложена технология сжигания селена подобная вышеописанной, но процесс двойной сублимации диоксида селена проводится в вакууме. В результате получают селен такой же чистоты.

В изобретении [12, 3] предложено фильтровать пар диоксида селена при температуре 400-500 °С через стекловату, а конденсацию паров производить при 317-140 °С; при этом получается селен высокой чистоты.

Спектрально чистый селен может быть получен методом термической диссоциации диоксида селена, полученного сжиганием в струе кислорода с последующим одновременным восстановлением его графитом в непрерывном потоке [13, 3]. Из-за большого расхода Ва(ОН)₂ для осаждения сульфатов, а также вследствие необходимости специального приготовления графита этот метод, несмотря на простоту осуществления, применяют только в лабораторных условиях или для получения опытных партий элемента.

Спектрально чистый селен может быть получен гидридным способом [14, 3], в соответствии с которым расплав жидкого селена барботируют водородом сначала при 550 °С для улетучивания тех примесей, которые быстрее реагируют с водородом, а затем при 650 °С, когда селен начинает активно взаимодействовать с водородом. Образовавшийся селеноводород пропускают через кварцевую трубу при 1000 °С, в результате чего 75 % селеноводорода диссоциирует. Образующийся порошок селена собирают в конденсаторе и сплавляют в кварцевом тигле. Следует отметить, что этим методом могут перерабатываться любые марки технического селена. Однако токсичность селеноводорода ограничивает применение гидридного метода в промышленных масштабах.

Известен способ очистки технического селена от примесей, включающий его растворение в кипящем растворе сульфита натрия, фильтрацию раствора и кристаллизацию селена из раствора путем его охлаждения, в котором для повышения степени очистки селена при растворении добавляют 0,5-3 г/дм³ гидроксида натрия и выдержкой раствора в течение 6-12 часов [15]. Аналогичный результат достигают добавлением при растворении технического селена 1-8 г/дм³ тиосульфата натрия.

В заявке Японии [16] измельченный в порошок селен (или его сплав), содержащий примеси, обрабатывают раствором соляной кислоты в интервале значений рН от 0,1 до 1 при температуре более 80 °С. Примеси при этом практически полностью удаляются, а степень очистки селена повышается до 99,9998 %.

Автором [17] для повышения чистоты селена, содержащего серу и извлекаемого из отходящих газов, образующихся при обжиге сульфидных руд, селен с примесью серы растворяют в водном растворе сульфита натрия с последующим перемешиванием и отстаиванием. В результате чего происходит растворение серы в данном растворе и осаждение селена повышенной чистоты. Концентрация водного раствора сульфита натрия составляет 5-20 %.

В российском изобретении [18] предложен способ очистки технического селена от примесей путем сплавления его с азотнокислым аммонием при 200-300 °С. Для повышения степени очистки селена от ртути процесс ведут в присутствии хлористого

аммония, взятого в количестве 10 % от массы селена. Это позволяет снизить содержание ртути до 0,005-0,003 %.

В способе получения селена высокой чистоты [19] водный раствор селенистой кислоты подают в реактор со временем пребывания более трех часов при 75-90 °С сернистый газ, содержащий 90 об. % SO₂, в количестве, необходимом для восстановительного выпадения 50-90 % селена из раствора селенистой кислоты. Обработанный раствор вводят при той же температуре во второй реактор со временем пребывания более 1 часа и подают сернистый газ с такой же температурой, что и у раствора, в количестве необходимом для восстановления оставшегося селена.

При получении селена для электрофоточувствительных материалов [20] в нагретый до температуры более 80 °С водный раствор селенистой кислоты с концентрацией менее 250 г/дм³ заливают в реактор, куда одновременно противотоком подают газ, содержащий около 60 об. % сернистого газа. К смеси при постоянной температуре и непрерывном перемешивании добавляют воду. В результате реакции непрерывно выделяются ультрадисперсные частицы (менее 2,4 мкм) элементарного селена.

При регенерации или очистке селена [21] органический растворитель (тетрагидрофуран), селен содержащий материал (Se-Te – сплав) и аммиак или амин помещают в автоклав и растворяют селен в органическом растворителе под давлением 10-30 атм при температуре 50-100 °С. После отделения нерастворимого осадка селен содержащий раствор нагревают для осаждения селена. В итоге получают селен с содержанием 99,999 % основного элемента и более.

В патенте РФ [22] предложено рафинирование селена путем катодного электровыщелачивания в неразделенном электродном пространстве при катодной плотности тока 500-1000 А/м² и концентрации едкого натра 50-100 г/дм³ с получением селенидных растворов и их последующей аэрацией. В результате чего происходит повышение качества селена до 99,992 %

Хлоридные методы рафинирования селена основаны на получении хлорида селена с последующим разложением их извлечением элементного селена.

Известен способ рафинирования селена [23, 3], заключающийся в обработке дробленого кускового селена газообразным хлором в башне-хлораторе. Образующийся жидкий монохлорид селена подвергается перегонке, после чего смесь паров монохлорида селена с воздухом направляется в смесительную гидролизную камеру, куда одновременно подают соответствующее количество водяного пара. Отходящие из камеры пары промывают водой посредством оросительной системы и конденсируют в конденсаторе. Конденсат, в свою очередь промывают водой до исчезновения в промывных водах иона хлора, затем сушат и сплавляют. В итоге получают чистый селен.

Существует способ получения особо чистого селена через его оксихлорид [24]. Исходные продукты технической селен и его диоксид хлорировали в реакторе, а полученный оксихлорид подвергали низкотемпературной вакуумной дистилляции или ректификации. Очищенный оксихлорид восстанавливают одним из способов - сернистым газом, муравьиной кислотой в присутствии гидрата окиси аммония или водородом.

При восстановлении оксихлорида сернистым газом селен загрязняется серой до $0,8-1 \cdot 10^{-2}$ %. Использование в качестве восстановителя муравьиной кислоты снижает содержание серы в селене до $1,2 \cdot 10^{-3}$ %. Лучшие результаты получены при восстановлении оксихлорида водородом при температуре 1000 °С. Количество примесей в полученном селене находится за пределами чувствительности спектрального анализа.

Авторы [25, 3] предложили схему рафинирования селена, основанную на хлорировании в солянокислой среде, при этом элементарный селен переходит в раствор в виде селенистой кислоты. Очистке можно подвергать технический селен с содержанием 96,5 % основного элемента. Исходная концентрация соляной кислоты плотностью $1,19 \text{ г/дм}^3$ в растворе должна составлять 40 г/дм^3 , скорость тока хлора $8 \text{ дм}^3/\text{час}$. Чистый селен осаждали барботированием раствора сернистым газом. После фильтрации и промывки селен подвергали сушке при 105 °С и вакуумной дистилляции при 400-420 °С и давлении 30-65 Па. Извлечение селена составило 90-95 %, чистота – 99,99 %.

Этими же авторами [26, 3] разработана хлоридная схема переработки отходов сернокислотных и бумажно-целлюлозных

заводов при извлечении селена 95 % и содержании в нем 99,9-99,98 % основного элемента.

Другие химические методы. Предложено сплавлять технический селен с азотнокислым аммонием при температуре 200-230 °С [27, 3], при этом сера, железо и теллур переходят в шлак, который удаляли травлением соляной кислотой.

Окислительный метод рафинирования [28, 3] заключается в следующем. Черновой селен, содержащий примеси мышьяка, сурьмы, свинца и олова, расплавляют и вводят в расплав сильный окислитель, например, селитру около 8 % от массы селена. Расплав тщательно перемешивают при 320-340 °С и после отстаивания шлак сливают. Содержание селена в шлаке составило 4,8 %, извлечение селена в очищенный продукт 98,5 %. Спектральным анализом указанных примесей в очищенном селене не обнаружены.

Этим же автором [29, 3] предложено выделять селен из растворов в виде селенита магния, который отфильтровывают, растворяют в разбавленной соляной или серной кислоте и восстанавливают селен из раствора сернистым газом.

Известен цианидный способ получения чистого селена [30, 3], который заключается в обработке технического селена 10 %-ным раствором цианида нитрия. В полученный раствор вводят окислители, такие, как пероксид водорода, перманганат калия и оксихлорид натрия. Соляной кислотой доводят рН до трех и после подкисления осаждают из фильтрата чистый селен. Процесс проводят ступенчато с декантацией части загрязненного раствора. Аналогичный результат получают при спекании технического селена с цианидом калия [31, 3] при 200 °С. Основным недостатком является токсичность реагентов.

Имеется опыт [32, 3] рафинирования селена гидрогенизацией. Для этого черновой селен подвергали гидрогенизации в присутствии сульфидов молибдена и вольфрама в качестве катализатора. Образующийся при этом селеноводород далее разлагали с выделением элементарного селена. Метод способствует очистке селена от ртути, мышьяка, теллура и примесей золы.

Из описания методов рафинирования селена видно, что все они являются подготовительной операцией в процессе доводки селена от технического до марочного. В большинстве случаев они заканчиваются дистилляционным процессом в вакууме.

Электрохимический метод очистки селена. Известен опыт электролитического осаждения селена [33, 3]. Селен из раствора, содержащего около 10 % гидроксида натрия и 20% хлорида натрия выделяют при 15-25 °С после нейтрализации раствора соляной кислотой при плотности тока 0,07-0,15 А/см².

В последние десятилетия большой объем технологических исследований и разработок по очистке селена электрохимическим методом выполнен в Санкт-Петербургском горном институте [34-37]. Разработаны аппараты катодного электровыщелачивания без разделения катодного и анодного пространства, а также устройства с ионообменной мембраной МК 40. При использовании последнего [38] возможно непосредственное получение марочного селена (СТ0) при переработке шламов электролитного производства меди. При использовании безмембранного электролиза с использованием эффекта гравитационного расслаивания электролита получен рафинированный селен, близкий по составу к марке ОСЧ-15-2 [34].

Разработан способ получения марочного селена [39] путем восстановления газообразного гексафторида селена водородом в тлеющем электрическом разряде при давлении $(4-6) \cdot 10^2$ Па при мольном соотношении гексафторида селена и водорода, равном 1:(5-6,5). Полученный селен соответствовал марке СТ0.

Ионообменные и экстракционные методы [3]. Известен способ очистки селенистой кислоты пропускаем ее через ионообменные смолы [40, 3]. Для этого диоксид селена растворяли в воде из расчета 6,5 дм³ воды на 1кг SeO₂ и на каждый литр воды добавляли 0,06 г хлорида натрия. После недельного отстоя раствор пропускали через смолу, на которой адсорбировались примесные катионы. Затем селен осаждали сернистым газом, отфильтровывали, промывали соляной кислотой, сушили и переплавляли. Чистота полученного таким образом селена составляла 99,996 %.

Способ очистки селена [41, 3] заключается в растворении черного селена и его диоксида в воде с образованием селенистой кислоты, при этом рН раствора регулируется введением хлорида водорода в пределах от 1 до 4. После этого раствор пропускают через ионообменную смолу (катионит) для улавливания примесей и затем из него сернистым ангидридом выделяют чистый селен.

Бьюкер Э и Кофрон В. [42, 3] разработали схему очистки селена от примесей, главным образом от ртути, в соответствии с которой селен переводят в селенистую кислоту и при $\text{pH} = 0,8-2$ из раствора осаждают небольшое количество селена, с последним при температуре $6-45\text{ }^\circ\text{C}$ в осадок выпадает ртуть. Раствор фильтруют и пропускают через катионит, адсорбирующий остальные примеси. После этого из очищенного раствора выделяют селен диоксидом серы.

Для очистки селена от ртути, олова, висмута, меди, серебра, кальция и свинца предложен способ [43, 3], заключающийся в том, что 99,95 % селен растворяют в серной кислоте с добавкой соляной кислоты из расчета, что содержание селена в растворе составит $100-150\text{ г/дм}^3$ в виде SeO_3^{2-} , серной кислоты – $5-50\text{ г/дм}^3$ и соляной кислоты – $1-5\text{ г/дм}^3$. Далее раствор обрабатывают восстановителем и пропускают через две колонки с катионитом, затем через две колонки с анионитом. При этом все примеси адсорбируются на смолах, а селен из раствора выделяют пропусканием диоксида серы. После сушки при $150\text{ }^\circ\text{C}$, переплавки и грануляции осажденного селена получают продукт чистотой 99,999 %.

В патенте [44, 3] разработана схема рафинирования черного селена, согласно которой его растворяют в концентрированных серной и азотной кислотах при нагревании. Раствор разбавляют до концентрации селена не более 5 % и дважды отстаивают. Примеси отделяют фракционным осаждением и далее раствор барботируют диоксидом серы до начала выделения селена. После отстаивания основную массу примесей выводят вместе с осадками, а из раствора диоксидом серы осаждают селен чистотой 99,8 %.

При этом теллур остается в растворе. Осадок промывают и растворяют в концентрированной азотной кислоте, далее раствор выпаривают и разбавляют дистиллированной водой до концентрации селена не более 2 % и $0,1\text{N HNO}_3$. После этого раствор пропускают сначала через катионит для очистки селена от примесей, а затем через анионит для осаждения селена, который впоследствии вымывают из анионита раствором гидроксида натрия, и вновь сернистым ангидридом в сернокислой среде осаждают селен чистотой 99,9998 %.

В патенте Франции [45, 3] предложено производить очистку селена ионообменным методом. Для этого черновой селен

(до 99 %), содержащий 0,015 % ртути, обрабатывают кипящим раствором сульфита натрия, отделяют нерастворимый осадок, а к раствору Na_2SeSO_3 при 90-100 °С добавляют соляную или серную кислоту до pH = 1-2. Далее выделяют селен чистотой 99,98 % с содержанием ртути $3 \cdot 10^{-4}$ %. По другому варианту селен растворяют в азотной кислоте, отделяют остаток, раствор разбавляют водой и при pH = 1 пропускают через катионит. К очищенному раствору добавляют соляную кислоту, нагревают до 90 °С и осаждают чистый селен пропуская через раствор диоксид серы или добавляя NaHSO_3 .

Исследованиями по получению селена высокой чистоты из сырья с большим содержанием ртути и свинца занимались авторы [46, 47, 3]. Вначале 2% раствор селена с содержанием примесей от 0,1 до $1 \cdot 10^{-4}$ % в 0,1Н растворе азотной кислоты пропускали через колонку с катионитом КУ-2 со скоростью 0,12 $\text{дм}^3/\text{час}$.

При этом примеси сорбировали на катионите, а очищенный раствор направляли в колонку с анионитом АН-1. После сорбции селена анионитом колонку промывали 2Н раствором гидроксида натрия со скоростью 0,18 $\text{дм}^3/\text{час}$, элюат подкисляли серной кислотой и восстанавливали селенистую кислоту гидразином N_2H_4 . Полученный в осадке элементарный селен содержал примесей значительно меньше, чем в исходном.

В патенте Японии [48, 3] предложена экстракция селен-иона жидким катионообменным реагентом триалкиламинной группы. Для этого в 10Н раствор соляной кислоты, содержащий селен, добавляли 10 % раствор три-2-этил-гексил-амин в керосине и тщательно перемешивали. Селен при этом экстрагировался в органическую фазу. Коэффициент экстракции составил 100 %, а извлечение его после рекстракции около 98 %.

Рафинирование селена кристаллизацией. Сведения о зонной плавке селена приведены в [3, 51]. В результате зонной плавки отмечено перемещение примесей меди, железа, магния, серебра, теллура, свинца, висмута, кремния, кадмия, кобальта, олова, сурьмы, и никеля в начальную зону слитка.

В патенте Японии [51, 3] зонную плавку проводили в кварцевой и фарфоровой лодочках длиной 150 мм и шириной 10 мм нагретых до 130-210 °С. Температуру зоны расплава поддерживали немного выше 220 °С. Перемешивание осуществляли вибрацией с

частотой 100 Гц кварцевой палочкой. Скорость перемещения зоны составила 0,04 м/час. Однако в результате зонной плавки отмечено незначительное снижение содержания примесей в конце слитка – в очищенном селене при перемещении примесей в начальную часть слитка.

Сорбционные методы очистки селена сводятся к адсорбции примесей на различных сорбентах, в качестве которых применяют гидроксиды металлов [52-54, 3] и активированные угли [55-57, 3].

Схема очистки селена от примесей соосаждением гидроксидами металлов разработана Плотниковым В.И. [52-55, 3]. Для этого селен чистотой 99,6 % растворяли в азотной кислоте, добавляли концентрированную серную кислоту и раствор упаривали до появления густых белых паров, то есть до удаления избытка азотной кислоты. Далее раствор разбавляли дистиллированной водой, к нему добавляли двукратное по отношению к селену количество сухого перманганата калия и раствор сульфата железа. Полученную смесь нагревали до 50 °С и тщательно перемешивали. Осаждение железа и марганца осуществляли аммиаком при $\text{pH} = 9,5-9,8$. Осадок отфильтровывали, раствор кипятили для удаления избытка аммиака. Затем к раствору вновь добавляли сульфат железа и операцию осаждения повторяли, но при $\text{pH} = 7,5$, селен при этом осаждали сернистым газом в солянокислой среде при 70 °С. Выход селена достигал 95 %, а чистота после осаждения 99,996 %. Данный способ характеризуется очень малой производительностью, большим расходом реагентов, длительностью и громоздкостью аппаратуры.

В патенте Японии [55, 3] предложено селенсодержащие растворы очищать адсорбцией ртутных соединений на активированном угле. Полученный после восстановления селен почти не содержал примеси ртути.

Гарднер Д. [56, 3] предложил гранулированный черновой селен смешивать с порошкообразным графитом и нагревать при температуре 620-688 °С для испарения низкокипящих примесей – мышьяка и серы. Затем температуру повышают до 850 °С и испаряют селен при этом пар селена проходя через плавающий на поверхности слой углерода с высокими адсорбционными свойствами, дополнительно очищается от примеси.

В работе [57, 3] проверена возможность очистки элементного селена от примесей с использованием активированных углей и графита. Опробованы три варианта: фильтрация селена через активированный уголь; перемешивание расплава селена с активированным углем при 310-380 °С с последующей фильтрацией расплава; фильтрация паров селена через активированный уголь.

При фильтрации селена через пятисантиметровый слой активированного угля (фракция +1,2-2,5 мм) при 300-400 °С отмечена очистка от сурьмы в 2,5 раза и марганца (в 3 раза), однако при этом наблюдали десорбцию кремния, магния, алюминия и меди, присутствующих в угле, селеном.

При сорбции примесей из паровой фазы селена на фильтре из активированного угля (толщиной 15-20 мм, крупностью 1,5-2,0 мм) были получены удовлетворительные результаты. Подобный прием позволил в значительной мере (на два порядка) снизить содержания висмута, кроме того, не наблюдали десорбцию примесей из угля для меди, алюминия, кремния и магния.

Проведенные исследования показали возможность использования активированных углей для рафинирования селена, причем наиболее эффективна дистилляция селена с сорбцией примесей из паровой фазы на угле марки АГ-3.

Анализ описанных методов свидетельствует об эффективности экстракционных и ионообменных методов получения селена высокой чистоты.

4.2 Рафинирование селена фильтрацией и дистилляцией

Рафинирование селена методом фильтрации [3, 49]. В патенте [48] предложено расплавленный селен чистотой 99,99 % выдержать при температуре 280 °С и отделить от всплывшей пены. После грануляции расплава и сушки гранул центрифугированием получен селен чистотой 99,999 % при выходе пены 5-7 %.

В ИМиО АН КазССР выполнен большой объем исследований по фильтрации селена при температурах 250-500 °С в лабораторных [50] и заводских [3] условиях и показана

эффективность очистки. В табл. 4.1 представлен состав продуктов фильтрации. Видно, что и в промышленных условиях содержание некоторых примесей заметно снижается: сурьмы в 2-4 раза, а кремния, железа, марганца, олова, никеля и висмута – до пределов чувствительности анализа. Повышение температуры процесса до 350-400 °С снижает качество фильтрата. Оптимальные результаты получены при 290-300 °С. На основании исследований была предложена и спроектирована центрифуга, схема которой приведена рис.4.1.

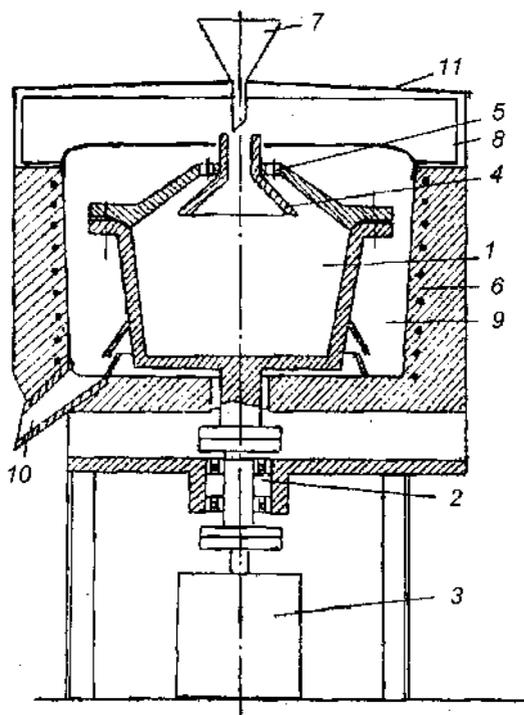


Рис. 4.1. Схема центрифуги для рафинирования селена: 1 – головка центрифуги [3]; 2 – вращающий вал; 3 – электродвигатель; 4 – разделитель; 5 – отверстие для пены; 6 – электропечь; 7 – загрузочная воронка; 8 – сборник пены; 9 разгрузочная камера; 10 – сливной патрубок; 11 – крышка.

Таблица 4.1 Анализ продуктов фильтрации

Температура, °С	Продукт	Содержание примесей, %:									
		Te	Si	Hg	Sb	Fe	Mg	Mn			
300 [3]	Исходный селен	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	2·10 ⁻²	6·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻³			
	Осадок на фильтре	2·10 ⁻⁴	>2·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	>2·10 ⁻²	>1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴			
	Фильтрат	2·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻³	<1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	<3·10 ⁻⁵			
300 [44]	Исходный селен	-	>3·10 ⁻³	1·10 ⁻³	>1·10 ⁻²	>5·10 ⁻³	1·10 ⁻²	-			
	Осадок на фильтре	-	>3·10 ⁻³	1·10 ⁻³	>1·10 ⁻²	>5·10 ⁻³	>1·10 ⁻²	-			
	Фильтрат	-	3·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	5·10 ⁻³	2·10 ⁻³	1·10 ⁻³	-			
350 [3]	Исходный селен	<2·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	>1·10 ⁻²	>1·10 ⁻²	2,5·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴			
	Фильтрат	<2·10 ⁻⁴	7·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	7·10 ⁻³	6·10 ⁻³	2,5·10 ⁻⁴	4·10 ⁻³			
Температура, °С	Продукт	Содержание примесей, %:									
		Pb	Sn	Ni	Bi	Al	Cu	Ag			
300 [3]	Исходный селен	2·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	>1·10 ⁻²	5·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵			
	Осадок на фильтре	2·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	>1·10 ⁻²	2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵			
	Фильтрат	<1·10 ⁻⁴	н.о.	н.о.	н.о.	1,5·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	н.о.			
300 [44]	Исходный селен	>1·10 ⁻²	1,3·10 ⁻³	>1·10 ⁻²	>1·10 ⁻²	1·10 ⁻³	2·10 ⁻³	-			
	Осадок на фильтре	>1·10 ⁻²	>1·10 ⁻³	>1·10 ⁻²	>1·10 ⁻²	>1·10 ⁻³	>2·10 ⁻³	-			
	Фильтрат	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	н.о.	н.о.	1·10 ⁻⁵	-			
350 [3]	Исходный селен	5·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	н.о.	<1·10 ⁻⁵	-			
	Фильтрат	8·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	н.о.	1·10 ⁻⁵	-			

Центрифуга состояла из головки, охлаждаемого воздухом вала, вращение которому придавалось электрическим мотором. Головку обогревали электрической печью и собирали из двух частей – нижней и верхней с разделителем и отверстиями 5.

Центрифуга функционировала следующим образом. Расплавленный технический селен через воронку заливали в предварительно нагретую до 300 °С вращающуюся головку центрифуги, где происходило разделение по плотности расплава. Тяжелая фракция накапливалась на стенках головки по разделителю перемещается к разгрузочной горловине и отбрасывается к стенкам сборника, а селен через отверстия 5 попадает в разгрузочную камеру 9 и через патрубок 10 сливается в изложницы. По окончании операции (200-300 кг селена) центрифугу останавливают, сборник с пеной заменяют пустым и проводят следующую операцию.

4.2.1 Дистилляционное рафинирование селена

В промышленности дистилляционное рафинирование селена производят в вакуумных аппаратах периодического действия, представляющих собой электрообогреваемые испаритель и соединенный с ним паропроводом конденсатор. Просушенный и переплавленный селен загружают в испаритель. Аппарат герметизируют. После создания разрежения 100-700 Па включают электрообогрев испарителя и ведут процесс дистилляции при 400-450 °С. После завершения процесса конденсат – рафинированный селен плавят и разливают в изложницы. Иногда для повышения качества товарного селена проводят двух- трехкратную дистилляцию.

Недостатком способа является возможность увлечения потоком пара селена труднолетучих примесей из испарителя в виде микрокапель.

На Мансфельдском комбинате (Германия) [58,59,3] дистилляцию селена проводили при атмосферном давлении. Для этого в испарительную камеру загружали сухой тонкоизмельченный селен, затем пропускали (через камеру)

сильный ток азота, очищенного от кислорода. Продувку азотом прекращали, когда в отходящем азоте не обнаруживали кислорода. После этого включали нагрев. В процессе дистилляции получали три фракции конденсата: первую – при испарении ниже температуры кипения – чистотой 99,99-99,993 %; вторую при испарении при температуре кипения – чистотой 99,995 % для производства выпрямителей; третью – при температуре кипения, последующие порции, направляемые в стекольную промышленность. Суммарное извлечение в три фракции конденсата составляло 99 %.

Фракционная дистилляция селена заключается в отгонке летучего вещества по фракциям: первые фракции конденсата обогащены легколетучими примесями, последующие – менее летучими. Это позволяет выделить наиболее чистый конденсат элемента.

Четырехкратным повторением дистилляционного процесса в кварцевом аппарате, глазурированном ротасилом, при 260 °С и давлении 0,1 Па автор работы [60,3] получил спектрально чистый селен с содержанием нелетучего остатка $3 \cdot 10^{-6}$ %, состоящего из диоксида кремния (95 %) и меди (5 %).

В патенте ГДР [61] для получения высокочистого селена в процессе дистилляции подают газ с определенным содержанием кислорода. Образующийся дистиллят с температурой немного выше температуры плавления селена переводят в мелкозернистую форму и устанавливают желательное содержание кислорода путем смешивания с высокочистым селеном с известным содержанием кислорода. В качестве подаваемого в дистилляционную установку газа применяют азот или аргон с содержанием кислорода 0,1-5 об. %.

В ИМиО АН КазССР с прошлых шестидесятых начаты [62-67] под руководством Исаковой Р.А. и продолжаются по настоящее время исследования и конструкторские разработки, направленные на совершенствование процесса дистилляционной очистки селена от трудноудаляемых примесей. Исследованы приемы фракционной дистилляции и фракционной конденсации паров рафинируемого селена.

Фракционная дистилляция селена. Способ фракционной дистилляции селена реализован на установке [64,65], схема которой приведена рис. 4.2, некоторые результаты экспериментов – в табл. 4. 2.

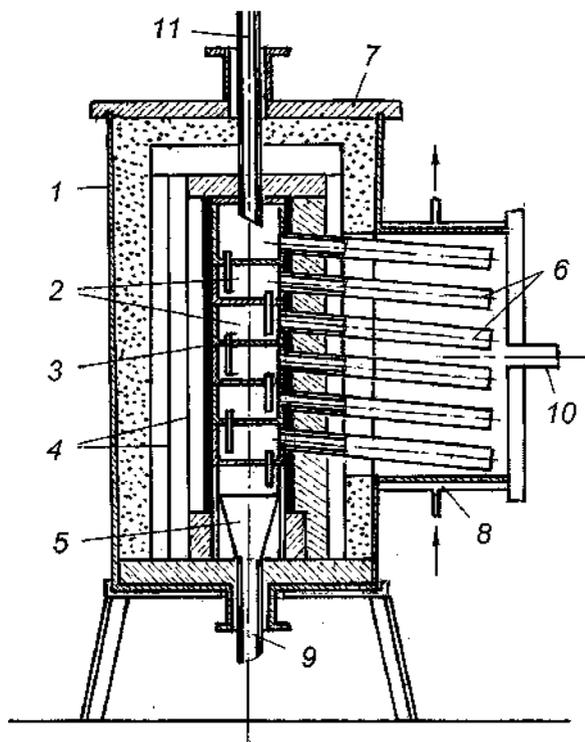


Рис. 4.2. Схема установки для фракционной дистилляции селена: 1 – корпус; 2 – тарельчатая колонна; 3 - нагреватель сопротивления; 4 – экраны; 5 – воронка сливная; 6 – конденсаторы; 7 – крышка корпуса; 8 кессон корпуса конденсатора; 9 – труба слива кубового остатка; 10 – патрубок вакуумной системы; 11 – труба загрузочная.

Таблица 4.2. Состав конденсатов при фракционном испарении селена (температура 370 °С, давление 7-27 Па)

Продукт дистилляции	Выход, %	Содержание примесей, масс. %:							
		Hg	Sb	Fe	Cu	Pb	Mg	Al	
Скорость подачи исходного селена 232 кг/(м ² ·ч)									
Исходный селен	-	3·10 ⁻³	9,5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	3·10 ⁻⁵	1·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁵	-
Конденсат 1	7,0	5·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	-	-
Конденсат 2	8,0	3·10 ⁻³	-	6·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	2,8·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	-
Конденсат 3	7,0	3·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	2,7·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	-	-
Конденсат 4	10,5	1,7·10 ⁻³	-	5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	-	-
Конденсат 5	3,5	3,6·10 ⁻³	-	5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	2,8·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	-	-
Конденсат 6	4,0	6·10 ⁻³	-	5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	-	-
Скорость подачи исходного селена 93 кг/(м ² ·ч)									
Исходный селен	-	6·10 ⁻³	1·10 ⁻²	7·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	-
Конденсат 1	21,0	2,6·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁵	-	-
Конденсат 2	6,0	1,3·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	-	-
Конденсат 3	13,5	1,6·10 ⁻³	-	5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	-	-
Конденсат 4	15	1,6·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	-
Конденсат 5	14,5	2·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	-
Конденсат 6	3,5	2·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	6·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	-

Установка включает герметичный кожух (1), внутри которого соосно размещена тарельчатая колонна (2), обогреваемая снаружи нагревателем сопротивления (3). Тарели имеют переливные патрубки, размещенные таким образом, что образуют затвор из расплавленного селена, нижний конец патрубка верхней тарели находится ниже верхнего среза переливного патрубка ниже расположенной тарели. Каждая тарель снабжена своим конденсатором (6). Таким образом были организованы автономные процессы «дистилляция – конденсация». Конденсаторы, в свою очередь, размещены в части корпуса, охлаждаемой водой, подаваемой в кессон (8). Расплавленный селен подавали в установку через трубу 11 из поршневого дозатора при температуре 300 °С со скоростью 17 - 68 г/мин. Эксперименты выполнены при температуре 370 °С и давлении 7 – 55 Па.

В данных условиях очистка селена от сурьмы происходит почти в 100 раз, особенно в 4 и 5 конденсаторах, от железа примерно в 20 раз, от меди – 10 раз. Количество других примесей снижается в 1,5-2 раза. Выход конденсата при этом составил 30-60 % от загруженного селена.

Анализируя данные, приведенные в табл. 4.2 можно видеть, что при фракционной дистилляции селена рафинирование происходит лишь от сурьмы, железа, меди, частично свинца и магния. Очистка от ртути происходит незначительно, что подтверждает данные термодинамического исследования парожидкостного равновесия в системе ртуть–селен.

Фракционная конденсация пара селена [64,65].

Эксперименты по фракционной конденсации пара селена выполнены на вакуумной установке, схема которой приведена рис. 4.3.

Установка представляет собой герметичный корпус с крышкой, внутри которого соосно установлена тарельчатая колонна с открытыми тарелями и нагреватель сопротивления. Между нагревателем и корпусом установлены 4 сплошных экрана – конденсатора. Пространство между нагревателем и экранами сообщаются каналами для прохода пара, размещенными поочередно в верхней и нижней части экранов, что значительно удлиняет время пребывания пара в конденсаторе

за счет прохождения более длинного зигзагообразного пути. селена поддерживали равной 300 °С

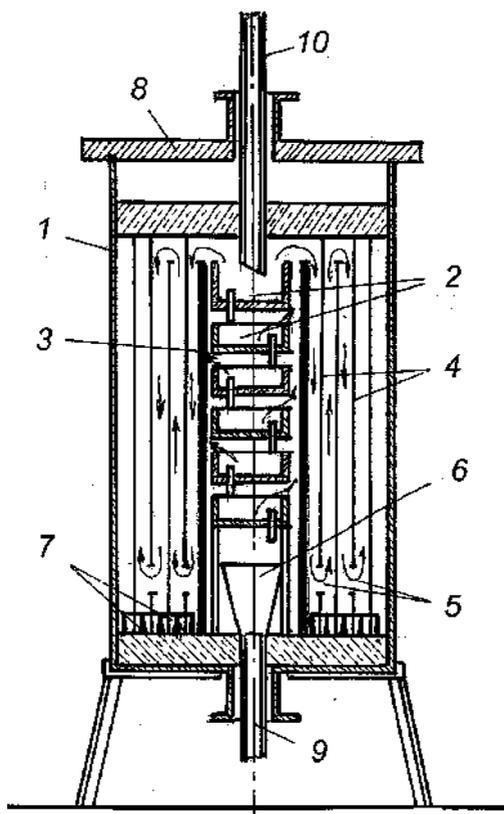


Рис. 4.3. Схема установки для фракционной конденсации пара селена: 1 – корпус; 2- тарельчатая колонна; 3 – нагреватель сопротивления; экраны – конденсаторы; 5 – каналы для прохода пара; 6 – воронка сливная; 7 – сборники конденсата; 8 – крышка корпуса; 9 - труба слива кубового остатка; 10- труба загрузочная.

Стрелками показан путь прохождения пара. Внизу каждого конденсатора были установлены сборники конденсата. Испарение селена проводили при температурах 250-350 °С и давлении 5-11 Па. Температуру загружаемого В связи с тем, что

на первый от дистилляционной колонны экран попадали капли и брызги, механически унесенные паровым потоком при испарении, анализу подвергнуты конденсаты, начиная со второго экрана.

Результаты некоторых экспериментов приведены в табл. 4.3.

Как видно из табл. 4.3 наиболее чистыми по содержанию примесей оказались фракции третьего и четвертого экранов – конденсаторов, имеющих температуру 240 – 270°C. Ожидаемого улучшения качества очистки селена от примесей при этом не наблюдалось.

Опытно-промышленные испытания процесса вакуумной дистилляции селена в аппаратах непрерывного действия [66-67, 3] вначале на тарелях выполненных из графита, впоследствии на испарителе выполненного в виде винтового желоба, огибающего по спирали центральный нагреватель (рис. 4.4).

Аппарат представлял собой испаритель, помещенный в вакуумную камеру, сочлененный с конденсатором, снабженный водоохлаждаемой ловушкой легколетучих примесей, барометрическими столбами для подачи и слива селена и затворов в виде котлов из расплавленных продуктов.

При работе исходный селен плавил, фильтровали через сетку и посредством барометрического столба направляли в аппарат на верхний виток испарителя. Перетекая по испарителю селен и легколетучие примеси испарялись, а остаток от дистилляции, обогащенный котел и да труднолетучими примесями через барометрический столб выводили в лее в изложницы. Пары через паропровод выводились в конденсатор и посредством барометрического столба через котел рафинированного селена сливали в дистиллированную воду на грануляцию. Пары легколетучих элементов конденсировались в ловушке, охлаждаемой водой. Продукты переработки взвешивали и анализировали.

Таблица 4.3. Состав конденсатов при фракционной конденсации пара селена*

Продукт дистилляции	Содержание примесей, масс. %:							
	Hg	Sb	Fe	Cu	Pb	Mg	Al	
Температура 350 °С, давление 11 Па. Скорость подачи исходного селена 93 кг/(м ² ·ч)								
Исходный селен	2·10 ⁻³	>1·10 ⁻²	>2·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	
Конденсат 2	2·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³	>2·10 ⁻³	2·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	
Конденсат 3	1,4·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	-	1·10 ⁻⁵	-	
Конденсат 4	1·10 ⁻³	<1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	<1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	
Кубовый остаток	8·10 ⁻⁴	2,8·10 ⁻³	2·10 ⁻³	2·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	
Температура 300 °С, давление 7 Па. Скорость подачи исходного селена 23 кг/(м ² ·ч)								
Конденсат 2	3·10 ⁻⁴	>1·10 ⁻²	>2·10 ⁻³	8·10 ⁻⁵	>8·10 ⁻⁴	>2·10 ⁻³	>5·10 ⁻⁴	
Конденсат 3	<1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	
Конденсат 4	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	-	2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	
Кубовый остаток	-	6·10 ⁻³	>2·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	
Температура 250 °С, давление 5 Па. Скорость подачи исходного селена 23 кг/(м ² ·ч)								
Исходный селен	1,3·10 ⁻³	2·10 ⁻³	>3·10 ⁻³	1,3·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³	8·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	
Конденсат 2	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁵	-	1·10 ⁻⁵	-	
Конденсат 3	-	1·10 ⁻³	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	-	8·10 ⁻⁵	-	
Конденсат 4	1·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁵	<1·10 ⁻⁴	
Кубовый остаток	-	8·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	

* - анализы выполнены в спектральной лаборатории Шелковского химического завода

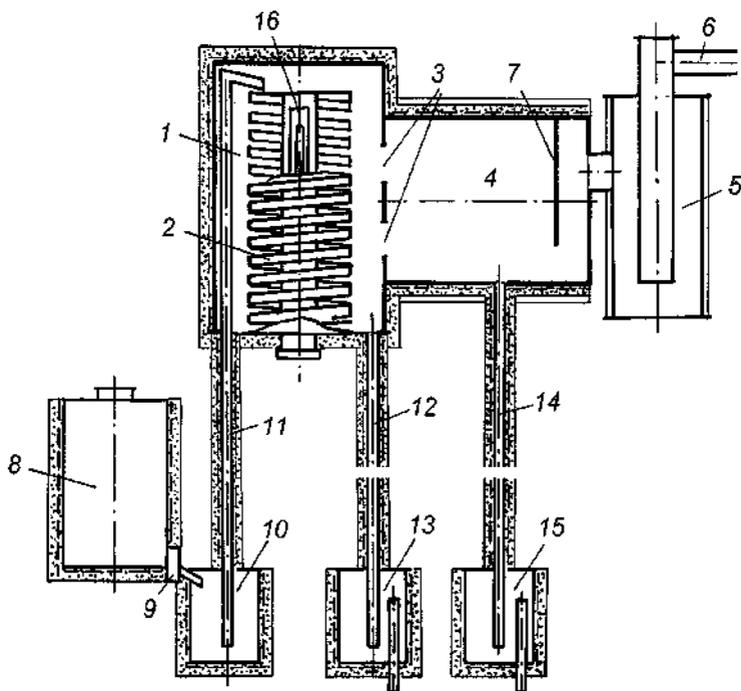


Рис. 4.4. Схема опытно-промышленного аппарата для непрерывного процесса дистилляции селена [3]: 1 – испаритель; 2 – желоб винтовой; 3 – паропровод; 4 – конденсатор; 5 – ловушка; 6 – вакуумпровод; 7 - перегородка; 8 – плавильная печь; 9 – дозатор шнековый; 10 - котел заборный; 11 – трубопровод подающий; 12 – трубопровод слива остатка; 13 – котел остатка; 14 – трубопровод рафинированного селена; 15 – котел рафинированного селена; 16 - нагреватель.

Процесс вели при температуре 400–420 °С и давлении 65–130 Па, скорости подачи селена в аппарат 40 кг/час. В результате были получены фракции конденсата, соответствующего марке СВЧ-2 (табл. 4.4.).

Использование оборудования с организацией непрерывного процесса дистилляционного рафинирования селена позволило значительно увеличить производительность. Однако при использовании черного селена со значительным содержанием

серы, ртути и теллура получить селен высокой чистоты в результате обычной дистилляции не представилось возможным. Кроме того, отмечено некоторое растворение элементов конструкции, выполненных из легированной стали, соприкасающихся с жидким селеном, что также ухудшает качество продукта.

При этом было установлено, в условиях дистилляции селена испарительные тарели зарастали настылью, выход которой достигал примерно 1,5% от веса переработанного селена.

Состав технического селена и настыли приведен в табл. 4.5

Таблица 4.5. Состав технического селена и настыли [65]

Материал	Содержание примесей, масс. %					
	Se	Fe	Ni	Na ₂ O	S	Cr ₂ O ₃
Se исходный	99,0	$>1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
Настыль	43,5	15,3	3,5	12,5	6,0	4,4
	Sb	Cu	Mg	Cd	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Se исходный	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Настыль	0,65	$7 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,5	0,6

Анализируя данные, приведенные в табл. 4.5 применительно к составляющим конструкционных легирующих сталей можно видеть, что соотношение железа и никеля – основной легирующей примеси в исходной стали составляет величину равную примерно 5, в то время как соотношение Fe:Ni в настыли – 4,4.

Последнее подтверждает «вымывание» никеля из железной матрицы.

Отмеченные недостатки, а также наличие электрообогреваемых трубопроводов большой длины (из-за малой плотности селеновых расплавов) для подачи черного селена и выпуска продуктов дистилляции, также подверженных деградации, дальнейшее совершенствование технологии и аппаратуры проводили применительно к периодическому процессу дистилляционного рафинирования селена.

Таблица 4.4. Результаты рафинирования селена в ольтно-промышленном аппарате [3]

Температура процесса, °С	Продукты	Содержание примесей, %											
		Al	Bi	Fe	Si	Mg	Mn	Cu	Ni	Hg	Pb	Sb	Te
400	Исходный селен	$>1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$					
	Фильтрат	$1,5 \cdot 10^{-3}$	не обн.	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$					
	Дистиллят	не обн.	-	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	не обн.	$1 \cdot 10^{-5}$					
	Легколетучая фракция	не обн.	-	$<1 \cdot 10^{-4}$	-	-	не обн.	-					
	Остаток	$5 \cdot 10^{-3}$	-	$7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$					
420	Фильтрат	$1 \cdot 10^{-3}$	не обн.	$<1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$					
	Дистиллят	не обн.	-	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	не обн.	не обн.					
	Легколетучая фракция	не обн.	-	не обн.	-	-	не обн.	не обн.					
	Остаток	$1 \cdot 10^{-4}$	-	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$					
Температура процесса, °С	Продукты	Содержание примесей, %											
		Ni	Su	Hg	Ag	Pb	Sb	Te					
400	Исходный селен	$2 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$<2 \cdot 10^{-4}$					
	Фильтрат	$<1 \cdot 10^{-4}$	не обн.	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	не обн.					
	Дистиллят	$<1 \cdot 10^{-4}$	-	$8 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	не обн.	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-					
	Легколетучая фракция	не обн.	-	много	не обн.	не обн.	-	-					
	Остаток	$3 \cdot 10^{-4}$	-	$7 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	-					
420	Фильтрат	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	не обн.	$1 \cdot 10^{-2}$	не обн.					
	Дистиллят	не обн.	не обн.	$1 \cdot 10^{-3}$	не обн.	не обн.	$3 \cdot 10^{-3}$	-					
	Легколетучая фракция	-	не обн.	много	не обн.	не обн.	-	-					
	Остаток	-	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	-					

Примечание: кадмий и мышьяк в исходном селене не обнаружены.

Исаковой Р.А. с сотрудниками [3, 68] разработан и использован в промышленных условиях метод рафинирования селена в вакуумных дистилляционных аппаратах периодического действия с применением фильтрации пара, где в качестве фильтра использована стекло- или кварцевая ткань.

Схема вакуумного аппарата представлена на рис. 4.5. Аппарат представляет собой дистиллятор, соединенный обогреваемым паропроводом с конденсатором. Паропровод наклонен в сторону дистиллятора. Внутри дистиллятора на паропроводе смонтировано устройство для фильтрации паров с отверстиями для прохода парогазовой смеси. Внизу конденсатор снабжен устройством для выгрузки конденсата – рафинированного селена, а дистиллятор для выпуска остатка. В конденсаторе установлено устройство для эвакуации газов, входное отверстие которого размещено уровня входного отверстия паропровода и снабжено фильтром. Дистиллятор и конденсатор снабжены нагревателями.

Работа аппарата осуществляется следующим образом. Исходный рафинируемый селен загружают через загрузочное устройство в дистиллятор и герметизируют аппарат. Затем из аппарата откачивают воздух и после достижения необходимого давления включают нагретый дистиллятор и паропровод. При достижении температуры дистилляции селен переходит в паровую фазу, который подвергается фильтрации от брызг и капель и через паропровод выводится в конденсатор, где происходит процесс конденсации в твердую или частично в жидкую фазу. Некоторая часть пара конденсируется в объеме и увлекается неконденсируемыми газами в фильтр, где происходит отделение пылевидной фракции конденсата от неконденсируемых газов. Менее летучие, чем селен примеси после фильтрации на входе в паропровод и некоторого понижения температуры в паропроводе от дистиллятора к конденсатору, конденсируются в паропроводе и стекают в дистиллятор

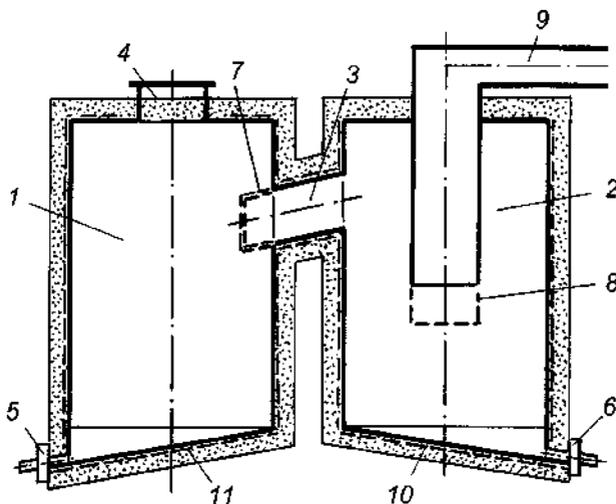


Рис. 4.5. Схема вакуумного аппарата для дистилляционного рафинирования селена: 1 – испаритель; 2 – конденсатор; 3 – паропровод; 4 – загрузочный люк; 5 – устройство для слива остатка; 6 – устройство для слива рафинированного селена; 7, 8 – фильтры; 9 – вакуумпровод; 10, 11 – электронагреватели.

После перевода 70-90 % селена в паровую фазу процесс дистилляции прекращают, аппарат заполняют инертным по отношению к селену газом и остаток от дистилляции выводят через устройство для слива остатка. При давлении в аппарате, равном атмосферному, подачей электрической мощности на нагреватель нагревают конденсатор до температуры плавления селена, переводят его в расплавленное состояние и через устройство для слива конденсата разливают в изложницы. После завершения всех операций технологический цикл повторяют.

Использование фильтра увеличило на 10-20 % длительность дистилляционного процесса, однако позволило повысить качество рафинированного селена (табл. 4.5). В результате за одну операцию был получен селен с содержанием основного элемента 99,992 %. Однако, очистка от трудноудаляемых примесей производилась предварительно. Из таблицы 4.5 видно, что очистка от ртути происходит незначительно.

Таблица 4.5 Анализ продуктов процесса дистилляции селена с фильтрацией пара

Продукты	Содержание примесей, %:										
	Hg	Sb	Fe	Mg	Pb	Cu	Mn	Ni	Si		
Исходный селен	$4 \cdot 10^{-1}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	-	$1 \cdot 10^{-4}$		
Конденсат	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-	-		
Остаток	-	$>4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$>1 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	-	$5 \cdot 10^{-4}$		
Исходный селен	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$		
Конденсат	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-	$<1 \cdot 10^{-3}$		
Остаток	-	$3 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$>3 \cdot 10^{-3}$	$>2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$		
Исходный селен	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$		
Конденсат	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	$<5 \cdot 10^{-3}$		
Остаток	-	$2 \cdot 10^{-2}$	МНОГО	МНОГО	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$>2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$		
Исходный селен	-	$>1 \cdot 10^{-2}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	МНОГО	МНОГО		
Конденсат	-	$2 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-	-		
Остаток	-	$4 \cdot 10^{-2}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	МНОГО	МНОГО		

В АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», ныне АО «Институт металлургии и обогащения» выполнен большой объем технологических исследований и конструкторских разработок для изыскания рациональной схемы некондиционного сырья и рафинирования селена [69-72]. В результате разработана технология и аппаратура, включающая приемную плавку исходного сырья и последующую вакуумную дистилляцию селена с получением продукта марки «технический» СТ1 [73].

Технологические испытания проведены на установке, представленной на рис.4.6 [70, 71]. Установка включает две печи приемной плавки, соединенных обогреваемыми трубопроводами с испарителем. Испаритель посредством обогреваемого паропровода сообщается с конденсатором. Между конденсатором и откачной системой (на рис. не показана) для очистки газового потока от тонкодисперсного конденсата установлен рукавный фильтр.

Паропровод снабжен термостойким фильтрующим элементом. Печи приемной плавки снабжены ложными днищами в виде сетки из легированной стали (X18H10T) с размером ячейки 0,5×0,5 мм.

Влажный некондиционный селен был подвергнут сушке и приемной плавке при атмосферном давлении и температуре 395-480 °С. Загрузка выполнена в 4 этапа партиями от 51,75 до 131,95 кг (от 42,03 до 107,17 кг по сухой массе).

Распределение селена и материальных потоков прослежено на примере переработки партии некондиционного сырья массой 342,5 кг влажностью 18,8 %.

В результате зейгерования при указанных температурах в жидкую фазу переведено от 78,17 до 85,94 %, в шлак – от 9,64 до 18,71 % селена. Бóльший показатель извлечения селена вытапливанием соответствовал температурам 465-480 °С.

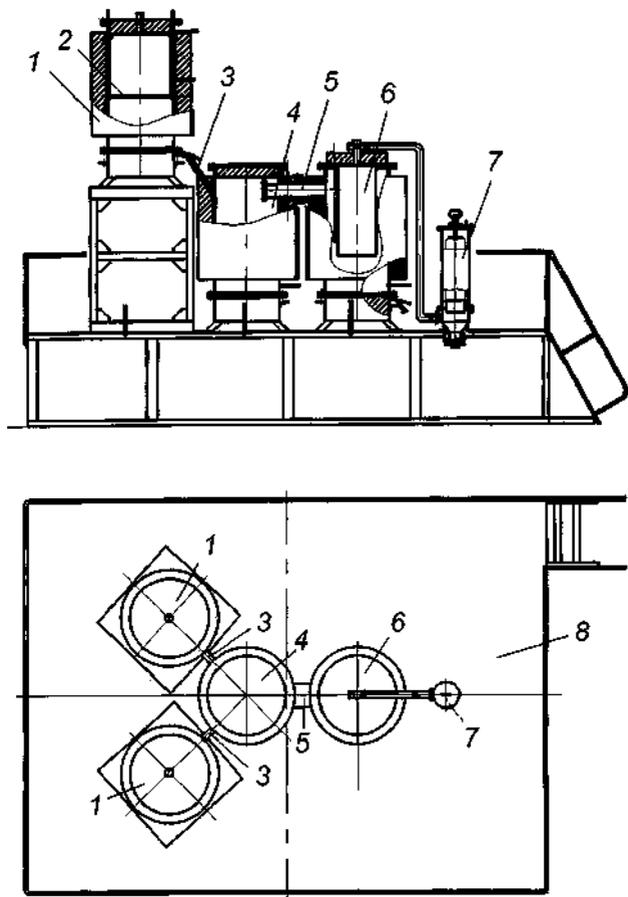


Рис. 4.6. Установка для дистилляционного извлечения селена из некондиционного сырья и рафинирования селена: 1 – печь плавильная; 2 – дно ложное; 3 – трубопровод; 4 – испаритель; 5 – паропровод; 6 – конденсатор; 7 – фильтр рукавный; 8 – площадка обслуживания.

Суммарный баланс распределения селена в процессе приемной плавки сухого некондиционного сырья $[342,5 \times (100 - 18,8) / 100 = 278,22 \text{ кг}]$ приведен в табл. 4.6.

Таблица 4.6. Баланс распределения селена по продуктам приемной плавки

Статьи баланса	Масса, кг	Выход, %	Содержание Se		Распреде ление Se, %
			%	кг	
Загружено:					
Селен некондиционный сухой	276,22	100	82,40	229,25	100
Получено:					
Селен плавный	196,15	71,01	95,12	186,58	81,39
Шлак	52,05	18,84	63,95	33,29	18,51
Всего получено:	248,20	89,85	-	219,98	95,90
Невязка:	-28,02	-10,15	-	-9,38	-4,10

Анализ отдельных партий жидкой фазы показал, что содержание основного элемента в ней колебалось в интервале 94,3÷96,15 %, что свидетельствовало об обогащении селеном расплава в процессе фильтрации. Полученный в результате приемной плавки шлак представлял собой окускованный, спеченный материал, который сравнительно легко отделялся от внутренних стенок и ложного дна печи. Концентрация селена в нем колебалась от 48 до 76 %. Процесс приемной плавки характеризовался значительной продолжительностью и высокими удельными энергетическими затратами от 2,56 до 4,77 кВт·ч/кг выплавленного селена, причем максимальные значения соответствовали низким температурам процесса.

Для оценки состава газовой фазы, образующейся при сушке и плавке некондиционного селена, газоход печей приемной плавки подключали к водоохлаждаемому теплообменнику куллерного типа, снабженному в нижней части сборником конденсата, являвшегося одновременно гидравлическим затвором. Раствор из сборника конденсата имел рН=2,22 и содержал незначительное количество твердой взвеси. В фильтрате указанного раствора методом инфракрасной спектроскопии было установлено наличие сернистой и серной

кислот, что свидетельствовало о нарушении технологического режима отмывки селеносодержащего осадка после восстановления селена из промывного раствора технологических газов печи Калдо.

Состав сухой взвеси из раствора сборника соответствовал составу исходного материала, что было следствием механического уноса частиц интенсивным потоком пара.

Селен после зейгерования был подвергнут вакуумной дистилляции в испарителе установки для извлечения селена (рис.3.4) при давлении 400 ± 10 °С и давлении 0,4-1,1 кПа. Продолжительность процесса при разовой загрузке 40-53 кг составляла 6-8 часов. Результаты приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7. Баланс распределения селена по продуктам вакуумной дистилляции

Статьи баланса	Масса, кг	Выход, %	Содержание Se		Распределение Se, %
			%	кг	
Загружено:					
Селен плавный	196,15	100	95,12	186,58	100
Получено:					
Селен-дистиллят	185,05	94,34	99,63	184,37	98,81
Остаток	1,10	0,56	0,12	0,001	$7 \cdot 10^{-4}$
Всего получено:	186,15	94,90	-	184,37	98,81
Невязка:	-10,0	-5,10	-	-2,21	-1,19

После завершения процесса дистилляции селена температуру в конденсаторе посредством электронагревателей поднимали до 220-240 °С и дистиллированный селен разливали в изложницы. Полученный селен по содержанию основного элемента соответствовал марке СТ1, а по большинству регламентируемых примесей, за исключением теллура, и марке СТ0 (табл. 4.8).

Состав сухого остатка от дистилляции выплавленного черного селена приведен в табл. 4.9.

Таблица 4.8. Результаты спектрального анализа дистиллированного селена

Элемент	Te	Mg	Cu	Al	Fe	Si	Ni
Содержание, %	~0,1	~0,001	≤0,001	≤0,001	≤0,003	~0,003	≤0,003
	>0,1	≥0,001	≤0,001	≤0,001	≤0,003	~0,003	≤0,003
	~0,1	~0,001	≤0,001	≤0,001	≤0,001	~0,003	≤0,001
Элемент	Mn	Pb	Sn	Bi	Ca	Sb	Cr
Содержание, %	≤0,001	≥0,001	не опр.	<0,001	не опр.	≥0,03	≤0,001
	≤0,001	≥0,003	≤0,001	<0,001	<0,001	~0,05	≤0,001
	следы	~0,001	не опр.	<0,001	~0,001	~0,03	≤0,001

Примечания:

1. не опр. – не определено;
2. не определены кобальт, ртуть, мышьяк, молибден;
3. чувствительность определения, %: Co – 0,001; Hg – 0,01; Sn – 0,001; As – 0,01; Tl – 0,001; Mo – 0,01

Таблица 4.9. Состав остатка от дистилляции селена

Элемент	Se	Na	Si	Mg	Al
Содержание, %	0,12	0,61	1,46	0,3	0,23
Элемент	S	Cr	Mn	Fe	Ni
Содержание, %	0,83	7,50	0,49	38,25	6,38
Элемент	Cu	Ag	Sb	Pb	Au
Содержание, %	0,38	1,64	2,12	0,86	$(1-5) \cdot 10^{-5}$

В связи с тем, что благородные металлы из черного селена практически полностью концентрировались в остатке от дистилляции, признан целесообразным их возврат его в печь Калдо.

С целью более полного извлечения селена из исходного некондиционного селена были проведены технологические испытания по дистилляционной переработке шлаков приемной плавки. Процесс проводили при температуре в испарителе 500-550 °С и давлении 0,4-0,9 кПа. Переработано 52,05 кг шлака с содержанием 33,29 кг Se.

В результате дистилляции дополнительно получено 29,95 кг селена (при выходе 57,54 %) при содержании в нем 99,15 % основного элемента и извлечении 89,19 %. Содержание примесей в нем приведено в табл. 4.10. Дополнительно извлеченный селен не соответствовал марочному по содержанию теллура, свинца и мышьяка.

В остатке от дистилляционной переработки шлака содержалось 8,85-43,93 % селена, 1,8 % серебра и 50 г/т золота. Выход остатка составил 20,9 кг, или 40,15 % от загруженного.

В процессе переработки отмечена деградация масла откачной системы. Анализ жидкой фазы из маслоуловителя показал кислую реакцию раствора (рН=2,1). В масле вакуумного насоса наряду с водой определено присутствие ионов селенистой кислоты $[\text{SeO}_3]^{2-}$. В этой связи, несмотря на то, что дистилляционная переработка шлаков приёмной плавки некондиционного сырья более чем на 12 % (с 80,42 до 93,37 %) повышала сквозное извлечение селена, признан целесообразным возврат шлака на окислительную плавку во избежание коррозионного воздействия на аппаратуру.

Таблица 4.10 Результаты спектрального анализа селена, дистиллированного из шлака

Элемент	Te	Mg	Cu	Al	Fe	Si	Ni
Содержание, %	≥0,3	≤0,001	~0,003	≤0,001	>0,001	≤0,003	~0,001
	>1,0	≤0,001	≤0,001	≤0,001	≥0,010	~0,003	~0,003
	≥0,3	>0,001	≥0,003	≤0,001	≥0,010	≤0,003	~0,003
	>1,0	≥0,001	<0,001	≤0,003	≤0,003	≤0,003	~0,001
Элемент	Mn	Pb	As	Bi	Ca	Sb	Cr
Содержание, %	следы	~0,01	<0,01	≥0,001	не опр.	≤0,10	≤0,001
	<0,001	≤0,01	≥0,10	≤0,001	не опр.	~0,30	≤0,001
	≤0,001	≤0,01	≤0,01	≤0,003	~0,001	≤0,10	≤0,001
	<0,001	≤0,01	≥0,10	~0,001	~0,001	~0,30	≤0,001

Примечание: не определены ртуть, олово, молибден

В результате испытаний был отмечен некоторый вынос пылевой фракции конденсата в вакуум проводе после мешочного фильтра в конденсаторе. Это послужило основанием для исследований, имеющих целью повышение степени конденсации пара селена. В результате предложена и запатентована конструкция аппарата (рис. 4.7) для рафинирования селена [74].

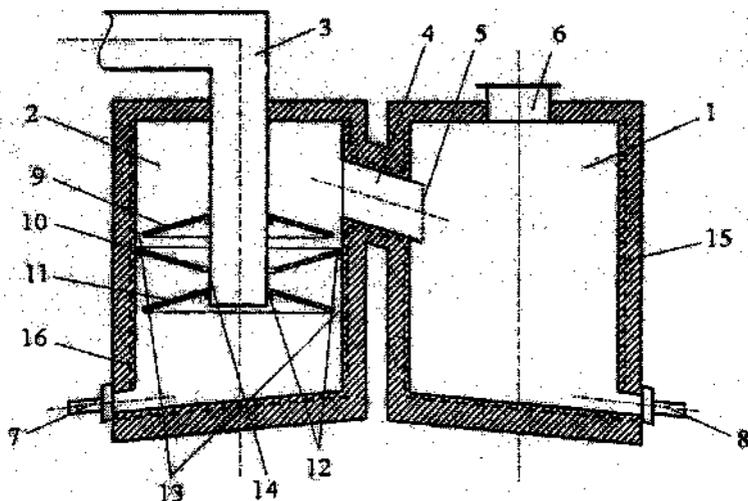


Рис. 4.7. Аппарат для рафинирования селена с усовершенствованным конденсатором: 1 – дистиллятор; 2 - конденсатор; 3 – труба для эвакуации газов; 4 - паропровод; 5 – фильтр для пара; 6 – устройство для загрузки селена; 7 – устройство для выгрузки рафинированного селена; 8 – устройство для выгрузки остатка от дистилляции; (9, 10, 11 съёмные конденсационные поверхности ; 12 – опоры для обечаек; 13 – кольцевые зазоры; 15, 16 – нагреватели.

Отличительной способностью конструкции является размещение в конденсаторе не менее трех дополнительных съёмных поверхностей, выполненных и установленных поочередно в виде прямого и обратного усеченного конусов. При этом обечайки в виде прямого усеченного конуса опираются на

стенки трубы для эвакуации газов, обратного усеченного конуса – на стенки конденсатора и образуют зазор со стенками не менее площади паропровода.

Порядок операций и работы аппарата такой же, как и аппарата, изображенного на рис. 4.5. При этом степень конденсации – выход рафинированного селена увеличился на 2,2 %.

Результатом научных исследований и разработок стало создание участка вакуумного рафинирования селена на производственной площадке ТОО «Казахмыс Прогресс». За основу при проектировании выбрана конструкция установки, изображенной на рис.4.5 [72]. Однако конструкция вакуумного аппарата претерпели некоторые усовершенствования, в частности, вместо фильтрующей поверхности в паропроводе установлен инерционный уловитель (рис. 4.8, 4.9).

Таким образом, наиболее приемлемым способом переработки некондиционного и вторичного селенсодержащего сырья к настоящему времени является дистилляционное извлечение.

Порядок операций и работа аппарата не отличается от таковой для конструкции, изображенной на рис. 4.5. Отличием является конструкция очистки паровой фазы между испарителем и конденсатором.

При достижении температуры дистилляции селен переходит в паровую фазу, которую подвергают инерционной очистке в уловителе брызг, который нагревают до температуры, равной в дистилляторе. Паровой поток селена, проходя по зигзагообразному проходу между корпусом уловителя и вертикальными перегородками через открытую площадь сечения, подвергается инерционной очистке от брызг некондиционного селена. Уловленные брызги некондиционного селена стекают вниз корпуса уловителя брызг, установленного в паропроводе, наклонном в сторону дистиллятора, возвращаются зигзагообразно внизу корпуса уловителя в направлении, обратном направлению движения парового потока селена, в дистиллятор.

Подобная конструкция устройства для очистки пара позволяет значительно снизить сопротивление парогазовому потоку, имеющему место при очистке паровой фазы на тканевой

или металлической сетке. Конструкция аппарата и способ очистки паровой фазы находятся в стадии патентования.

Внешний вид участка вакуумного рафинирования селена и марочный селен приведены на рис. 4.10-4.12.

Технология обеспечивает получение селена марки «технический» марки СТ1.

Однако, в случае присутствия в исходном сырье трудноудаляемых дистилляцией в вакууме примесей теллура и ртути очистка от них происходит незначительно. Как правило, указанные элементы удаляют в операциях, предваряющих вакуумную дистилляцию.

Исследования по разделению селена и трудноудаляемых примесей пирометаллургическими способами изложены ниже.

4.2.2. Разрабатываемые пирометаллургические методы разделения селена и трудноудаляемых дистилляцией примесей

К настоящему времени наиболее эффективным способом отделения селена от трудноудаляемых примесей: сурьмы, мышьяка теллура и ртути является ректификация, так как предполагает процесс многократного испарения и конденсации пара при противотоке контактирующих между собой жидкой и паровой фаз, в результате чего происходит более полное разделение примесей.

В работах [3, 75-83] показано, что селен может быть очищен от примесей ректификацией в колоннах тарельчатого и насадочного типа, как при атмосферном давлении, так и вакууме.

Авторы [77, 78, 3] считают, что ректификация селена при атмосферном давлении и повышенной температуре более предпочтительна вследствие улучшений условий массообмена за счет уменьшения вязкости расплавов.

Сравнивая свойства разбавленных растворов трудноудаляемых примесей ртути, теллура и серы авторы [81, 3] пришли к выводу, что кипящий при атмосферном давлении селен обладает свойствами, благоприятными для осуществления процесса ректификации.

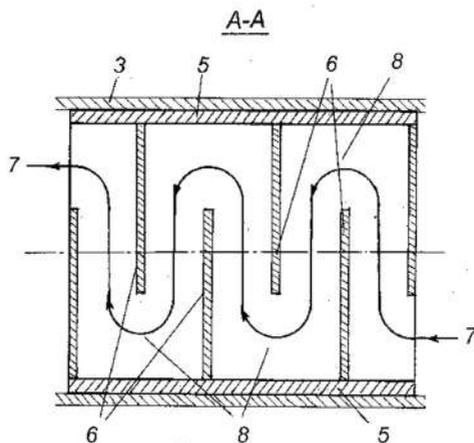
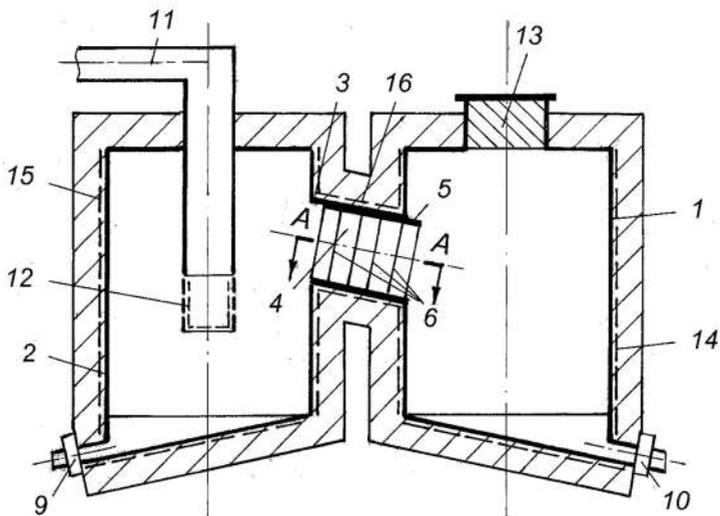


Рис. 4.8. Аппарат для рафинирования селена вакуумной дистилляцией: 1 – дистиллятор; 2 – конденсатор; 3 – паропровод; 4 – уловитель брызг; 5 – полый корпус; 6 – перегородки; 7 – проход зигзагообразный; 8 – проход для пара; 9 – устройство для выпуска рафинированного селена; 10 – устройство для слива остатка от дистилляции; 11- труба для эвакуации газов; 12 – фильтр мешочный; 13 - устройство для загрузки исходного селена; 14, 15 – нагреватели.



Рис. 4.9. Установка для рафинирования селена с инерционной очисткой паровой фазы



Рис. 4.10. Установка для рафинирования селена на промышленной площадке ТОО «Казахмыс Прогресс»



Рис. 4.11. Рафинированный селен в изложницах



Рис. 4.12. Селен рафинированный

В работах [79, 82, 3] при вакуумной ректификации селена при температуре 240-500 °С и давлении 1,3-2,6 кПа в колонне насадочного типа получен продукт, содержащий 99,99 % Se.

В работе [84] рассмотрены основные параметры, указывающие на целесообразность использования ректификационной очистки металлов и установлена возможность расчета коэффициента межфазового распределения по данным о межмолекулярном взаимодействии в системе основной компонент – примесь.

В заявке Японии [85] получение селена высокой чистоты (более 99,9 % пригодного для применения в светочувствительных электрофотографических материалах, получают испарением расплавленного продукта и конденсацией паров с образованием гранул. Процесс проводят в ректификационной колонне.

В исследовании [86] на основании эбулиометрического изучения жидкость-пар в системе теллур-селен рассмотрены аспекты разделения селена и теллура в процессе вакуумной ректификации в колоннах барботажного типа.

Позднее [87] был предложен способ отделения ртути от селена на стадии переработки шлама путем введения в пульпу гидроксида кальция и репульпирование полученной смеси с последующим обжигом в трубчатой печи и отводом технологических газов, содержащих пары ртути и их дальнейшую переработку. Способ обеспечивает возможность достаточно полного выделения селена, связанного, в этом случае избытком гидроксида кальция.

Авторами при получении высокочистого теллура методом дистилляции [88] для отделения примеси селена предложено перед очисткой к исходному селену добавлять металлический цинк, расплавлять при 750-850 °С в инертной атмосфере для подавления испарения, затем снижать температуру до 490-530 °С и проводить дистилляцию Те. Селен при этом связывают в малолетучий селенид цинка.

В исследовании [89] предложено направленное сульфидирование следовых количеств примеси ртути в черновом селене и последующая вакуумная возгонка сульфида ртути. При температуре сульфидирования 200 °С в течение 30 минут происходит образование HgS. Последующее вакуумирование при давлении 10-20 Па и температуре 230 °С в течение 60 минут снижает содержание ртути с 0,32 % до $8,8 \cdot 10^{-3}$ %. Максимальное

удалении ртути составляет величину 97,49 %. Наилучшим сульфидизатором является сера, затем по убывающей сульфид натрия и сульфид железа.

Таким образом, ректификация в отличие от обычной дистилляции позволяет осуществить более глубокую очистку селена от большинства примесей, в том числе от трудноудаляемых. Вместе с тем исследователи не оставляют попыток разработки приемов удаления сурьмы, мышьяка теллура и ртути в пирометаллургических процессах.

* * *

Анализируя изложенное, следует отметить широкий спектр используемых методов получения селена повышенной чистоты. В большинстве своем используют комбинированные методы очистки селена от трудноудаляемых дистилляцией примесей ртути, теллура, мышьяка и серы на стадии подготовки растворов и осаждения элементного селена. Дистилляционный метод рафинирования селена используют, как правило, на заключительной стадии очистки. Выбор технологической схемы обусловлен областью использования очищенного селена. Для очистки селена с получением элемента марки СВЧ-1 (99,992 %) и СВЧ-2 (99,998) чаще используют гидрометаллургическую схему осаждения черного селена с последующей дистилляцией или ректификацией осажденного металлоида. Для получения сверхчистого селена наиболее перспективным методом считается электрохимический синтез гидрида селена, с последующим пиролизом, позволяющий получить селен с содержанием 99,99999 % основного элемента.

Литература:

1. А.С. СССР № 64707. Сульфитно-циклический метод производства чистого селена/Голянд С.М., Ткачева Е.А.: опубл. 1947, Бюл. №2.
2. Голянд С.М. Сульфитно-циклический метод производства чистого селена // Хим. пром. 1947. №2. С45-47.
3. Исакова Р.А., Резняков А.А., Спивак М.М. Рафинирование селена. Алма-Ата: Наука, 1975. 107 с.

4. Заявка Японии №43-27055. Производство сверхчистого селена / Сумитома Кидзоку Косан К.К.: опубл. 24.01.68.
5. Патент США №3433596. Способ получения чистого селена / Wagenman R., Wehle G.: опубл. 18.03. 1969.
6. А.С. СССР №603816. Способ очистки селена / Шебунин В.С., Денисов Ф.В., Беляева И.А., Болло Ю.П.: опубл. 10.07.58.
7. А.С. СССР №590654. Способ получения чистого селена / Козьмин Ю.А.: опубл. 23.01.59.
8. А.С. СССР № 66823. Способ получения селена, пригодного для выпрямителей / Лобанов Л.Н.: опубл.15.04.46.
9. Юхтанов Д.М., Плетенева Н.Б. Получение селена высокой чистоты // ЖПХ. 1960. Т.33, №9. С1951-1953.
10. Плетенева Н.Б., Смирнов М.П., Юхтанов Д.М. Получение селена, теллура и свинца высокой чистоты // Бюл. ЦНИИцветмет. 1960. №11. С.31-35.
11. Патент Японии №7865. Способ очистки селена / Кэндзиро Я.: опубл. 1961.
12. А.С. СССР №223790. Способ получения двуокиси селена высокой чистоты / Сошникова Л.А., Рожавский Г.С.: опубл.18.11.67.
13. Иващенко Я.И. Получение высокочистого селена термическим способом // Вопросы химии. 1964. Т.170. №2. С.143-145.
14. Nielson S., Horitage R. Method for the Purificatin of selenium // J. Electrochem. Soc. 1959. V.106, №1. P.39-45.
15. А.С. СССР № 1312923. Способ очистки технического селена от примесей (его варианты) / Герасимов В.С.: опубл. 08.04.85. Бюл. 27.
16. Заявка Японии №55-158112. Очистка селена (или его сплавов) / Окадзима Ясухиро: опубл. 09.12.80.
17. Заявка Японии №56-63469. Способ очистки селена, содержащего серу / Канэко Масами: опубл. 04.11.82.
18. А.С. СССР №1111985. Способ очистки технического селена / Козьмин Ю.А., Энис И.И., Конькова Ф.С.: опубл. 1984. Бюл. №33.
19. Заявка Японии № 59-4369. Способ получения селена высокой степени чистоты / Сумитома кинзоку кодзан К.К.: опубл. 30.01.84.

20. Заявка Японии №60-221308. Получение селена для электрофоточувствительных материалов / Хаята Хидэити, Сэкава Тикара, Баба Кодзо, Цунотани Хироки: опубл. 06.11.85.

21. Заявка Японии №61-48408. Регенерация или очистка селена / Сонода Нобору, Хосода Наююки, Хори Кадзумаса: опубл. 10.02.86.

22. Патент РФ № 2151220. Способ рафинирования селена/Петров Г.В., Козловская А.Э., Беленький А.М., Грейвер Т.Н.: опубл. 20.06.2000.

23. А.С. СССР № 66128. Способ очистки технического селена / Артамонов Н.С.: опубл. 16.11.44.

24. *Ванюков А.В., Перемурзов Е.П., Керножицкий В.К.* Получение чистого селена через его оксихлорид / Сб.: Халькогениды цинка, кадмия и ртути. М.: Metallurgy. 1973. С.12-17.

25. *Сафонов В.В., Киндяков П.С.* Получение селена высокой чистоты из технического селена методом хлорирования его в солянокислой среде газообразным хлором // Известия ВУЗов. Цветные металлы. 1961. №2. С.88-93.

26. *Киндяков П.С., Сафонов В.В.* Извлечение селена и теллура из отходов сернокислотных производств // Известия ВУЗов. Цветные металлы. 1962. №1. С.107-110.

27. А.С. СССР №572179. Способ очистки технического селена / Козьмин Ю.А., Купченко М.М.: опубл. 30.04.57.

28. Патент ГДР № 27336. Способ рафинирования селена / Вагенманн Р, Шерц Е., Пучта Б.: опубл. 17.08.63.

29. Патент ГДР №44085. Способ получения чистого селена путем осаждения из раствора селена / Вагенманн Р.: опубл. 29.01.65.

30. Патент Японии №18258. Способ очистки селена / Уэхара А., Хамада О.: опубл.1960.

31. *Ерденбаева М.И., Драгавцева Н.А.* Об отделении селена от серы // Изв.АН КазССР, сер. Хим. 1960. Т.17. вып.1. С.59-63.

32. *Mostecky V.* Гидрогенизационное рафинирование селена // Chem.Prom. 1961. V.11, №1. P.27-30.

33. *Алекперова А.И., Мирзоева А.А.* К вопросу об электроосаждении селена и теллура. Отделение малых количеств селена от теллура // Азерб. хим.ж. 1962. №1. С.133-136.

34. *Козловская А.Э.* Изучение и совершенствование технологии извлечения и рафинирования селена: автореф. канд. техн. наук: 05.16.03. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский гос. горный ин-т. 1994. 18 с.

35. Патент РФ №2151220. Способ рафинирования селена / Петров Г.В., Козловская А.Э., Беленький А.М., Грейвер Т.Н.: опубл. 07.06.99.

36. *Чернышев А.А.* Исследование закономерностей электрохимического выделения селена при переработке шламов электролиза меди // Записки горного института. 2009. Т.182. С.169-171.

37. *Чернышев А.А., Петров Г.В., Грейвер Т.Н.* Обоснование оптимальных параметров электрохимического выделения селена/Сб. докл. I межд. конгр. Цветные металлы Сибири – 2009. Красноярск. 2009. С.489-490.

38. *Петров Г.В., Чернышев А.А., Ковалев В.Н., Андреев Ю.В.* Совершенствование технологии попутного получения селена при переработке анодных шламов электролиза меди // Записки Горного института. 2011. Т.192. С.58-60.

39. Патент РФ №2224711. Способ получения селена / Долгов С.Г., Комов И.А., Санжанов А.И.: опубл.10.04.02.

40. Патент Японии № 3108. Получение особоочистого металлического селена / Имаи, Сунао, Масадзи: опубл. 26.04.56.

41. Патент Японии №14754. Способ рафинирования селена/Цудзи Ю.: опубл. 06.10.60.

42. Патент США № 2860954. Method of producing purified selenium from selenious acid solution containing impurities / Bueker E.L., Kofron V.K.: 18.11.58.

43. *Ван Гутсенховен Ф.* Приготовление чистого селена для выпрямителей // РЖХим.,1960. №13. 52982. 1 с.

44. Патент Венгрии № 150464. Способ получения селена чистотой 99,999% и выделение теллура из неочищенного селена / Алмасси Г., Никос Е., Котсис Е., Орсани Л.: опубл. 22.09.61.

45. Патент Франции №1150112. Экстракция и очистка селена / Маршге Х.Г.Л.: опубл. 22.09.61.

46. *Селезнева Н.А.* О получении селена высокой чистоты методом ионообмена//Изв. АН Каз ССР, сер.хим., 1966. №4. С.31-34.

47. *Завадская Н.Ф., Морозов И.Ф., Селезнева Н.А.* О получении селена высокой чистоты методом ионообмена // Изв. АН Каз ССР, сер.хим. 1969. №1. С.8-14.
48. Патент Японии №15645. Способ экстракции селена и теллура / Мотоёси Н., Митио Н.: опубл. 04.03.63.
49. Патент СРР №52333. Способ получения селена высокой чистоты/Goldstein J.: опубл.08.03.69.
50. *Резняков А.А., Исакова Р.А., Есютин В.С. и др.* О повышении эффективности вакуумного рафинирования селена // Цветные металлы. 1970. №1. С.54-57.
51. Патент Японии № 4306. Зонная плавка селена/ Хириси О.: опубл. 28.06.57.
52. *Плотников В.И.* Очистка селена от некоторых примесей с использованием гидроокиси железа // Хим. наука и пром. 1959. Т.4, №5. С676-678.
53. *Плотников В.И.* Соосаждение селена и теллура с гидроокисями металлов // ЖНХ. 1960. Т.5, №3. С.731-734.
54. *Плотников В.И.* К вопросу разделения селена и теллура // ЖАХ. 1959. Т.14, №5.
55. Патент Японии № 1647. Способ производства селена высокой чистоты, почти не содержащего ртути/ Хасима А.: опубл. 24.09.64.
56. Патент США №2414225. Очистка селена / Гарднер Д.: опубл. 21.11.43.
57. *Мальцев Л.С., Завадская Н.Ф., Сливак М.М., и др.* О рафинировании селена адсорбцией примесей на активированном угле. Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты // Реферативная информация. 1972. вып.11, С.11.
58. *Löschan S.* Herstellung und Reinigung von Selen aus dem anoden schlamm der elektrolytischen Kupferraffination // Z. für Erzbergbau und Metall. 1958. Bd12. H.1. P.21-25.
59. Патент ГДР № 20124. Verfahren zur Reinigung von tellur- und quecksilberfreiem Rohselen / Löschan S.: 19.10.60.
60. *Nijland L.M.* Same investigation on the electrical properties of hekogonol selenium // Phil. Res. Rep. 1954. V.9, №4. P.259.
61. Патент ГДР № 228530. Производство высокочистого селена с определенным содержанием кислорода / Richter S., Huth J., Lahl W., Meier H.: опубл. 16.10.85.

62. Резняков А.А., Исакова Р.А., Есютин В.С. и др. О повышении эффективности вакуумного рафинирования селена // Цв. металлы. 1970. №1. С.54-57.

63. Исакова Р.А., Есютин В.С., Нестеров В.Н. и др. Непрерывное вакуумное рафинирование селена с фракционной конденсацией пара // Цветные металлы. 1964. №4. С.55-59.

64. Резняков А.А., Исакова Р.А., Нестеров В.Н. Вакуумное рафинирование селена // Вакуумные процессы в цветной металлургии. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1967. Т.26. С.27-37.

65. Резняков А.А., Исакова Р.А., Есютин В.С. К вопросу настыеобразованию при вакуумной дистилляции селена // Вакуумные процессы в цветной металлургии. Тр. ИМиО АН Каз ССР. 1967. Т.26. С.27-35.

66. Резняков А.А. Вакуумное рафинирование селена / Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата, Наука. 1971. С.130-133.

67. Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Есютин В.С. и др. Опытные промышленные испытания вакуумного рафинирования селена в аппарате непрерывного действия / Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата, Наука. 1967. Т.26. С.13-22.

68. Патент РК №12098. Способ рафинирования легколетучих химических элементов вакуумной дистилляцией и аппарат для его осуществления / Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К., Исакова Р.А., Володин В.Н., Требухов С.А.: опубл. 14.10.05.

69. Патент РК №120003. Способ и вакуумная печь для переработки промпродуктов, содержащих легкоплавкие компоненты / Володин В.Н., Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К. и др.: опубл. 15.12.2004.

70. Пред. патент РК №12427. Вакуумная дистилляционная печь для переработки промпродуктов на основе летучих металлов / Челохсаев Л.С., Левинтов Б.Л., Сухарников Ю.И., Храпунов В.Е. и др.: опубл. 17.12.02.

71. Пред. патент РК №12428. Способ переработки промпродуктов на основе летучих металлов дистилляцией / Храпунов В.Е., Левинтов Б.Л., Исакова Р.А. и др.: опубл. 17.12.02.

72. Патент РК №27273. Установка для рафинирования черного селена вакуумной дистилляцией/Храпунов В.Е.,

Требухов С.А., Абишева З.С., Марки И.А., Адылканова М.А.: опубл.16.06.14.

73. Храпунов В.Е., Требухов С.А., Марки И.А. и др. Укрупненные испытания вакуумдистилляционного рафинирования некондиционного черного селена // Цв. металлы. 2013. №7. С.75-80.

74. Патент РК №32113. Аппарат для рафинирования селена / Володин В.Н., Требухов С.А., Абишева З.С., Марки И.А., Ниценко А.В., Требухов А.А., Бурабаева Н.М., Тулеутай Ф.Х.: опубл.30.05.2017. БПС №10.

75. Устюгов Г.П., Ванюков А.В., Герасимов А.Д. и др. Исследование равновесия жидкость-пар в системах селен – примесь // Электронная техника. Сер. материалы. 1967. №8. С.111-114.

76. Титов А.А., Устюгов Г.П., Безобразов Е.Г., Нисельсон Л.А. Исследование высокотемпературной ректификации на примере селена / Тепло- и массоперенос. Минск. 1968. Т.4. С.76-87.

77. Устюгов Г.П., Тараскин В.В., Вигдорovich Е.Н. и др. Очистка селена и теллура методом, использующим их летучесть / Сб. Низкотемпературные термоэлектрические материалы. Кишинев. 1970. С.5-12.

78. Нисельсон Л.А., Пустильник А.И., Сошникова Л.А. Очистка селена от теллура ректификацией // Изв. АН СССР, ОТНМ и горн. дело. 1963. №2. С 79-84.

79. Кудрявцев А.А., Седов Н.В., Устюгов Г.П., Рябова Р.И. О разделении серы, селена и теллура // Тр. МХТИ, сер. хим. и техн. неорг. веществ. 1961. вып. 35. С.111-116.

80. Нисельсон Л.А., Устюгов Г.П. Гидродинамика и массообмен при высокотемпературной ректификации селена в колонках с перфорированными тарелками // ЖПХ. 1971. Т.4, №10. С.2241-2244.

81. Тараскин В.В., Титов А.А., Нисельсон Л.А. Гидродинамика и массообмен при ректификации кадмия, теллура и селена в насадочных колонках // ЖПХ. 1976. Т.45, №5. С.1022-1026.

82. Кудрявцев А.А., Лекас В.М., Елкин Л.Н., Устюгов Г.П. Аппаратурно-технологическое оформление непрерывного термического процесса получения селена и теллура// Тр. МХТИ. 1961. вып.35. С.119-125.

83. Нисельсон Л.А., Устюгов Г.П., Тараскин В.В. Очистка селена и теллура методами, основанными на их летучести // Цветные металлы. 1971. №2. С.40-43.
84. Черняев В.Н. Глубокая очистка металлов ректификацией // Электронная техника. Сер. Материалы. 1967. №8. С.3-16.
85. Заявка Японии №56-160307. Получение селена высокой чистоты / Нагасава Такао, Тораива Акинобу: опубл. 10.12.81.
86. Кожитов Л.В. Очистка теллура от селена методами перегонки// Электронная техника. Сер. Материалы. 1968. №4. С.17-28.
87. Патент Российской Федерации №2425160. Способ выделения ртути из ртутно-селенового шлама / Рожков В.И., Шевченко А.А. Опубл.27.07.2011. Б.№21.
88. Патент Российской Федерации №2687403. Способ получения высокочистого теллура методом дистилляции с пониженным содержанием селена / Гришечкин М.Б., Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х. Опубл. 13.05.2019. Б.№14.
89. *Zha Guozheng*. Combined Sulfidation and Vacuum Distillation for the Directional of Hazardous Mercury from Crude Selenium // *Metals*. 2023. V.13. Is.11. 1795. DOI: 10.3390/met13111795

Кенжалиев Б.К, Володин В.Н., Требухов С.А.,
Оспанов Е.А., Шахалов А.А

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОМПРОДУКТОВ И
НЕКОНДИЦИОННОГО СЫРЬЯ

Монография

*Утверждена к печати Учёным советом
АО «Институт металлургии и обогащения» (от 29.04.2024 г.)
НАО «Казахский национальный исследовательский технический
университет им. К.И. Сатпаева» (от 13.06.2024 г.)*

Под авторской редакцией

Компьютерная верстка *Л.Т. Касжанова*

Подписано в печать 20.06.2024 г.

Тираж 100 экз. Формат 60x84x 1/16. Бумага типогр. № 1.
Уч.-изд.л.13,9. Усл. п.л.12,9. Заказ № . Цена договорная.

Издание Казахского национального исследовательского
технического университета им. К.И. Сатпаева

Издательство «Polytech»

г. Алматы, ул. Сатпаева, 22

ISBN 978-601-08-4215-1



9|786010|842151|