

Змістовий модуль 3. Технологія виробництва напівпровідникових селену.

Тема 5. Селен і властивості селену. Виробництво селену із первинної сировини.

Фізико-хімічні властивості селену. Сировина для виробництва селену. Технологічна схема виробництва селену із первинної сировини.

Тема 6. Виробництво селену із вторинної сировини. Отримання високочистого селену.

Сировина для виробництва вторинного селену. Технологічна схема виробництва селену із вторинної сировини. Отримання високочистого селену.

СЕЛЕН

Селен і властивості селену

Залежно від способу отримання (температури, тиску і т. д.) селен може існувати в декількох алотропних формах. Термодинамічно найстійкішу форму селену, звану звичайно сірим селеном, можна одержати кристалізацією розплавленого елемента або конденсацією його пари при температурах, близьких до точки плавлення. За певних умов сірий селен може бути одержаний і кристалізацією з водних розчинів.

Ця модифікація селену, звана - селеном, має гексагональну структуру. Якщо конденсацію пари селену проводити при низьких температурах, то утворюється аморфний склоподібний чорний селен щільністю близько $4,3 \text{ г/см}^3$. При відновленні розчинів солей селену (селенітів) при температурах нижче за 70° C утворюється інша аморфна модифікація - червоний селен з щільністю близько $4,45 \text{ г/см}^3$. Обидві аморфні модифікації за певних умов можна одержати в кристалічній формі, що належить до моноклінної системи.

В цьому випадку їх називають α - і β - моноклінний селен. Ці модифікації є ізоляторами і при нагріві переходять в сірий селен.

Щільність сірого селену $4,81 \text{ г/см}^3$. При плавленні об'єм селену збільшується приблизно на 15 %. Щільність рідкого селену (при температурі плавлення) складає $4,06 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення його 217° C , а температура кипіння $684,8^\circ \text{ C}$.

Випаровування селену відбувається у вигляді рівноважної суміші двох- і шестиатомних молекул. З підвищенням температури частка двоатомних молекул в паровій фазі зростає. Якщо при 185° C частка двоатомних молекул рівна 12,0 %, то при температурі кипіння – 25,0 %. Тиск насиченої пари селену складає:

Температура, $^\circ\text{C}$	200	235	280	350	430	550	684,8
Тиск насичених пари, мм рт. ст	1103	1102	1101	1,0	10	100	760

По своїх хімічних властивостях селен близький, але менш активний. При кімнатній температурі він не взаємодіє з киснем повітря, а при нагріві на повітрі згорає з утворенням двоокису селену. Кристалічний селен не реагує з водою навіть при 150° C . Аморфний селен при нагріві до 100° C починає поволі окислюватися з утворенням селенистої кислоти H_2SeO_3 :



Соляна і розбавлена сірчана кислоти на селен не діють. Азотна кислота окисляє його до двоокису, а луги розчиняють з утворенням солей.

З воднем селен при температурах зверху 200° C реагує безпосередньо з утворенням селенистого водню H_3Se . Проте при температурах до 575° C швидкість реакції невелика. Селенистий водень може утворюватися також при дії соляної кислоти на з'єднання селену з металами (селеніди).

Селенистий водень горючий - на повітрі в надлишку кисню згорає до двоокису, а при недоліку - до елементарного селену. Володіє сильними відновними властивостями. У воді селенистий водень розчиняється з утворенням селенистої кислоти. Кипить при 42°C . Щільність в рідкому стані $2,12\text{ г/см}^3$. Селенистий водень сильно токсичний. З киснем селен утворює ряд з'єднань: SeO , SeO_2 і SeO_3 , з яких двоокис селену - найбільш стійке з'єднання. Двоокис селену має безбарвну або білу кристалічну речовину щільністю $3,6\text{--}3,9\text{ г/см}^3$, що добре розчиняється у воді (70 % при 20°C) з утворенням селенистої кислоти. Температура плавлення двоокису селену 340°C , а кипіння 317°C . Пари мають жовто-зелений колір і неприємний запах. Трьохокис селену SeO_3 при звичайній температурі - безбарвна кристалічна речовина щільністю $3,6\text{ г/см}^3$, плавке при 118°C . Створюється SeO_3 у особливих умовах: при дії озону на розчин селену в оксихлориди селену SeOCl_2 або в результаті взаємодії K_2SeO_4 з надміром сірчаного ангідриду SO_3 . За відсутності кисню трьохокис селену навіть при кімнатних температурах поволі розкладається на двоокис селену і кисень. При нагріві цей процес прискорюється. Трьохокис селену - гігроскопічна речовина. У воді розчиняється з утворенням селенової кислоти H_2SeO_4 .

З кожним з галогенів (фтором, хлором або бромом) селен утворює декілька з'єднань. Для практичних цілей найбільший інтерес представляє тетрахлорид селену SeCl_4 . Він утворюється при безпосередньому хлоруванні селену, що протікає з виділенням великої кількості тепла. Тетрахлорид селену - безбарвна кристалічна речовина, плавка під тиском хлору при 305°C і переганяється при 196°C з частковим розкладанням на дихлорид селену SeCl_2 і хлор. У воді тетрахлорид селену гідролізується з утворенням селенової кислоти і хлористого водню. Дихлорид селену SeCl_2 - нестійка коричнево-жовта рідина. Плавиться при 85°C і кипить при 127°C з частковим розкладанням на Se і SeCl_4 . Щільність дихлориду селену при 25°C складає $2,77\text{ г/см}^3$. У воді він поволі гідролізується з утворенням селенистої кислоти, хлористого водню і селену. Селен утворює з'єднання з сіркою,

азотом, фосфором і багатьма металами. З'єднання з металами II групи періодичної системи елементів володіють напівпровідниковими властивостями і входять до групи напівпровідникових з'єднань $A^{II}B^{VI}$.

Сірий селен - єдина модифікація селену, що володіє напівпровідниковими властивостями. Селенові випрямлячі завдяки простоті конструкції, зручності експлуатації і дешевизні знаходять до теперішнього часу широке застосування в різних слабкострумних приладах. Коефіцієнт їх корисної дії доходить до 70 %, а термін служби - до 50000 г. Селенові вентильні фотоелементи володіють достатньо високою чутливістю і сприймають колір приблизно так само, як і око людини. Тому їх використовують в різних фотоекспонетрах, у фото- і кінотехніці. Селенові фотоелементи належать до найбільш поширених напівпровідникових фотоелектричних приладів. Сірий селен - типовий дірковий напівпровідник з шириною забороненої зони близько 1,8 еВ. Рухливість дірок в селені при кімнатній температурі дуже мала і складає менше $1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Чистий сірий селен по величині питомого опору (до $10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) близький до ізоляторів. Величина питомого опору сірого селену залежить від багатьох чинників: способу отримання, методики вимірювання, освітленості, характеру структури і впливу домішок і ін. Сірий селен, що утворюється при кристалізації, має полікристалічну структуру, в якій окремі кристали селену з хорошою електропровідністю розділені міжкристалічними прошарками з аморфного селену, що володіє високим питомим опором. На електропровідність селену роблять вплив також дефекти структури, що виникають в процесі кристалізації розплавленого селену, що має в рідкому стані полімерну (ланцюг подібну) структуру. Значна зміна об'єму під час переходу сірого селену з рідкого стану в кристалічний також вносить велике число дефектів в його структуру. В результаті питомий опір сірого селену істотно залежить від умов кристалізації - головним чином від температури і швидкості.

Електропровідність сірого селену залежить не тільки від температури, але і від його структури і чистоти. Для полікристалічного зразка, багато разів переплавленого у вакуумі, спостерігається лінійна залежність (рис.2.1). Із зростанням температури концентрація дірок змінюється слабо, проте їх рухливість зростає, що і приводить до збільшення електропровідності. Вплив домішок на питомий опір селену не таке активне, як на інші напівпровідники. Введення домішок в селен змінює тільки величину питомого опору, але не міняє типу провідності. Дія домішок на питомий опір сірого селену визначається їх впливом на електропровідність міжкристалічних прошарків аморфного селену, оскільки розчинність домішок у селені дуже невелика. Домішки неметалів, наприклад галогенів (хлору, бром або йоду), збільшують електропровідність аморфного селену, внаслідок чого електропровідність сірого селену зростає. Домішки металів, особливо талія, підвищують питомий опір міжкристалічних прошарків, що приводить до зменшення електропровідності сірого селену.

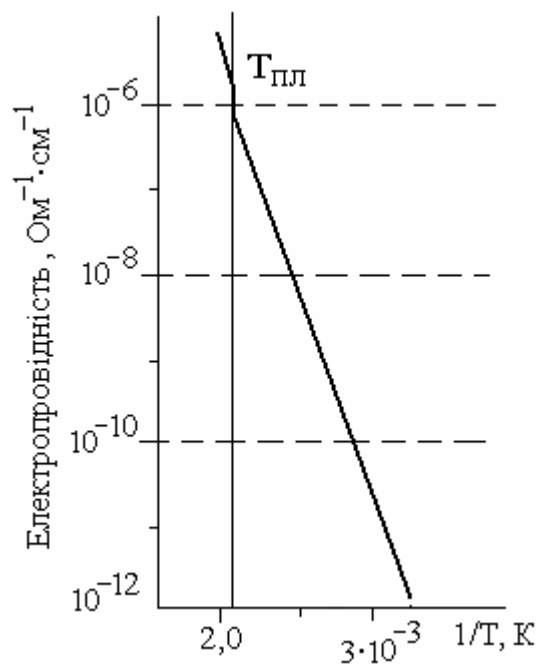


Рисунок 2.1 – Температурна залежність електропровідності чистого полікристалічного селену

Природа постійності діркової провідності сірого селену дотепер остаточно не з'ясована. Передбачається, що навіть за відсутності акцепторних домішок їх роль грають вільні атоми селену, що не встигли вбудуватися в кристалічну решітку в процесі її освіти. Крім електропровідності, іншими важливими властивостями при використанні селену для виготовлення випрямлячів служать оптичні і фотоелектричні властивості.

Витягання селену з відходів кольорової металургії, серно-кислотного і целюлозно-паперового виробництв і вторинної сировини

Вміст селену в земній корі складає $6 \cdot 10^{-5}$ % (по масі), тобто таке ж, як сурми, кадмію або срібла. Проте власне рудних скупчень промислового типу мінерали селену не утворюють. Тому його відносять до рідкісних розсіяних елементів. Селен - супутник сульфідних руд важких кольорових металів. При переробці таких руд селен накопичується в проміжних продуктах металургійного виробництва. Основними джерелами витягання селену служать анодні шлами мідних і нікелевих електролітичних виробництв. Причому на частку мідьелектролітичних шламів припадає близько 60 % всього одержуваного селену. Друге місце займають шлами газо-промивних пристроїв серно-кислотного і паперово-целюлозних виробництв, що утворюються при випаленні піритових концентратів або спалюванні металургійної сірки. У всіх шламах селен знаходиться як у вигляді з'єднань з металами - селенідів, так і в елементарній формі.

Телур - неодмінний супутник селену у всіх селенвмісних мінералах. У процесах переробки основної сировини телур накопичується в тих же продуктах, що і селен. Таким чином, два ці елементи на стадії отримання технічного продукту витягуються одночасно. Нижче буде розглянута тільки селенова гілка загальної схеми витягання селену і телуру.

Загальні технологічні схеми переробки двох основних видів селенвмісної сировини різні. Це обумовлено тим, що мідьелектролітні шлами містять велику кількість дорогоцінних металів. Оскільки їх вартість у багато разів перевершує вартість інших цінних компонентів, то основним завданням будь-якої технологічної схеми буде максимальне витягання дорогоцінних металів. Шлами хімічних виробництв, серно-кислотного і целюлозного, не містять дорогоцінних металів, але звичайно відрізняються високим вмістом миш'яку. Тому методи витягання селену залежать від характеру переробки селенвмісної сировини, визначуваної вмістом в ньому дорогоцінних металів або миш'яку. При пірометалургійних процесах методи витягання селену засновані на високому тиску пара двоокису селену, що сприяє його випаровуванню при підвищених температурах. При гідрометалургійних процесах використовують значну розчинність селену у вигляді кислот і солей у воді.

Кінцевою стадією отримання селену у вигляді продукту технічного ступеня чистоти буде відновлення його в розчинах дією сірчаної кислоти або окисненням з'єднань селену киснем повітря, що знаходяться в розчинах. У всіх випадках стараються в ході процесів, що проводяться, уникнути виділення телуру або його з'єднань, що утрудняє отримання продукту з мінімальним змістом цього елемента. Залежно від характеру сировини намітилися наступні методи витягання селену з мідьелектролітних шламів. Сульфатний метод (рис.2.2) заснований на сульфатизуючем випаленні. У розварних казанах, що обігріваються газом, виготовлених із сталі і футерованих кислототривкою цеглиною, шлам перемішують з кислотою, казани забезпечені чотирилопатовими мішалками. Перед подачею в казан сирі шлами сушать при 120...150 °С до змісту вологи не більше 5 %. Сухі шлами завантажують в казан разом з концентрованою сірчаною кислотою у ваговому співвідношенні 1:2,2.

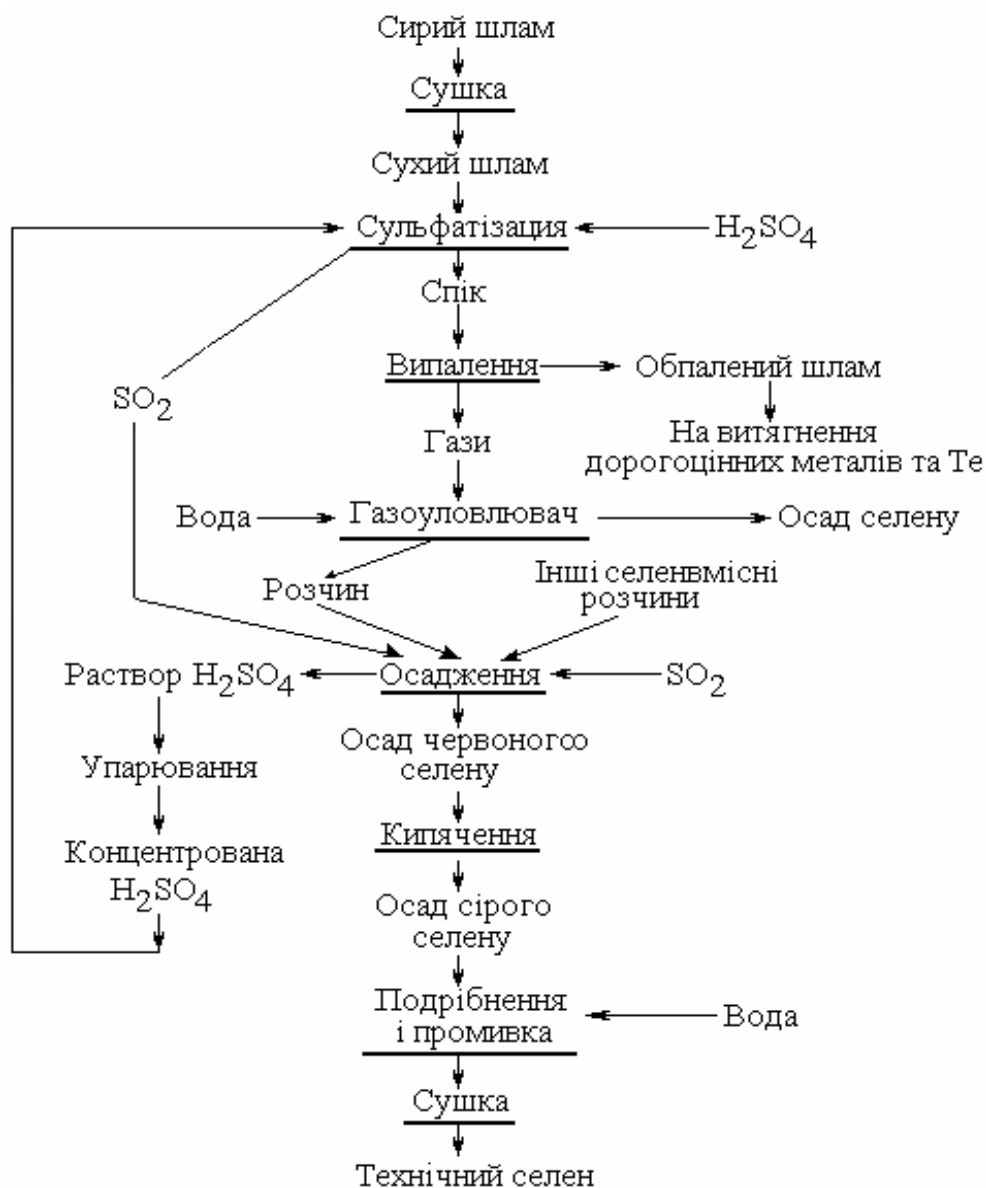
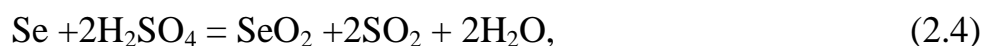
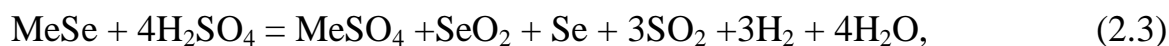
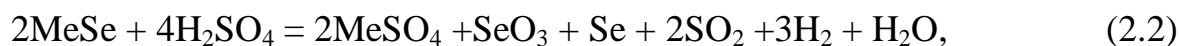


Рисунок 2.2 – Схема сульфатного методу отримання чорного селену з мідьелектролітних шламів

В результаті сульфатизуючого випалення, що проводиться при 150...230 °С протягом 2...5 г, одержують пористий спечений матеріал. В ході процесу протікають наступні реакції:



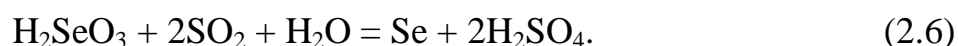
де Me - срібло, свинець, мідь або цинк.

Що утворюються по реакціях (2.2), (2.3) і (2.4) елементарний селен і його двоокис разом з іншими газами від розварочних казанів направляють в систему газоочистки, що складається з скрубєрів і електрофільтрів. Двоокис селену при уловлюванні в скрубєрах розчиняється у воді з утворенням селенистої кислоти:



Апаратура системи газоочистки футерована свинцем.

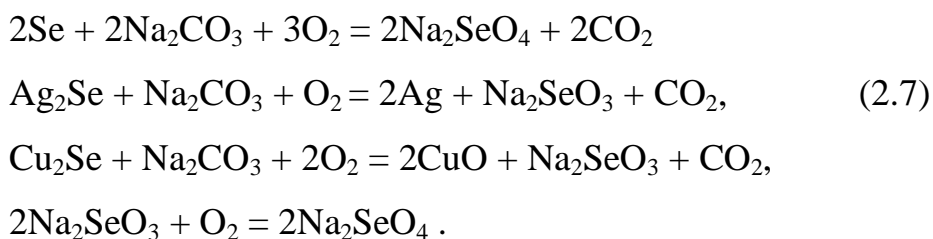
Оскільки процес сульфатизації протікає при порівняно низьких температурах, то для остаточної відгонки селену з його двоокису одержаний спік направляють в обпалювальну піч конвеєрного типу. При температурі випалення, підтримуваній в межах 425...480 °С, двоокис телуру не переганяється і залишається в обпаленому шламi. Останній направляють на подальшу переробку з метою витягання дорогоцінних металів і телуру. Гази від обпалювальних печей проходять через систему газоочистки, де відбувається уловлювання пари елементарного селену і його двоокису, перехідного в скрубєрах в розчин селенистої кислоти. Чорновий селен направляють на промивку, а розчин - на витягання селену. До нього приєднують і інші селєнвмісні розчини, що утворюються в загальній технологічній схемі переробки мідьелектролітного шламу. Витягання селену проводиться відновленням селенистої кислоти, при пропусканні через розчин сірчистого ангiдриду:



Сірчистий ангiдрид одержують спалюванням елементарної сірки. Осадження селену проводять в баках-осаджувачах, футерованих свинцем. Температура розчину в процесі осадження 15...31 °С, тривалість осадження 5 ч. Сірчану кислоту, що утворюється по реакції (2.6), упарюють до концентрованого стану і повертають в голову процесу для проведення сульфатизації. Обложеної селєн разом з деякою кількістю розчину кип'ятять для видалення сірчистого газу, ущільнення осаду і перекладу аморфного

червоного селену, що виділяється по реакції (2.6), в кристалічний сірий. Останній подрібнюють з одночасною промивкою в кульовому млині і висушують.

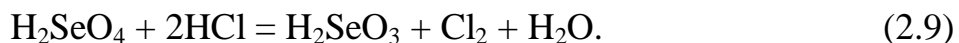
Содовий метод заснований на випаленні суміші шламу з кальцинованою содою при 450..500° С в окислювальній атмосфері. Вміст соди в суміші 25...40 % (по масі). Процес проводять в полум'яних або електричних печах. Протікаючі при випаленні процеси описуються реакціями



Одержаний після випалення спік подрібнюють і вилуговують водою при 80...90° С при перемішуванні розчину стислим повітрям. Селеніт натрію Na_2SeO_4 легко розчиняється у воді з утворенням селенової кислоти:



Потім розчин нейтралізують соляною кислотою до рН = 3,8. При цьому в осад випадає телур і протікає реакція відновлення селенітів до селенітів:



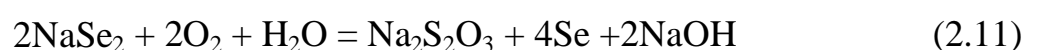
Для прискорення процесу нейтралізації і ліквідації виділення вільного хлору в розчин вводять залізний купорос FeSO_4 :



У таких умовах процес нейтралізації киплячого розчину протікає протягом 2 г. Потім розчин фільтрують, упарюють і відновлюють сірчистим ангідридом [див. реакцію (2.6)]. Після витягання селену лужний розчин направляють на регенерацію соди, повертаючи в голову процесу. Останнім

часом для переробки мідьелектролітних шламів набуває поширення автоклавне вилуговування, яке дозволяє ліквідувати втрати селену з пилом і газами при сульфатизації, спіканні і при інших пірометалургійних операціях. Суть цього методу полягає у вилуговуванні шламів під тиском кисню розчином лугу. Процес проводять під тиском кисню 14...20 атм при температурі 135...150° С. Після двократного вилуговування селен, що міститься в початковій сировині, більш ніж на 90 % переходить в розчин, який нейтралізують сірчаною кислотою, підкисляють і, продуваючи сірчистий ангідрид, облягають селен [див. реакцію (2.6)].

Шлами сернокислотного і целюлозних виробництв є кеками газоочистки відповідних хімічних підприємств. На відміну від мідьелектролітних шламів вони не містять дорогоцінні метали і відрізняються високим вмістом миш'яку, що доходить до декількох десятків відсотків. Тому при переробці такої сировини спочатку його відмивають до миш'яку вилуговуванням 2...5 %-ним розчином соди або лугу. При цьому миш'як переходить в розчин. Відношення тверде:розчин визначається змістом миш'яку і складає в середньому близько 3. Процес вилуговування проводиться при 80...85 °С протягом 1...2 г. Відмиті від миш'яку шлами, так само як і шлами, що не містять його, можуть бути перероблені пірометалургійними або гідрометалургійними методами. У першому випадку застосовується содовий метод, а в другому якнайкращі результати дає сульфідний метод, заснований на вилуговуванні шламів розчином сульфідру натрію Na_2S . При цьому селен переходить в розчин у вигляді сульфоселеніду натрію Na_2Se_2 , а телур окислюється за рахунок присутніх в шламах елементарних селену і сірки до тритиотеллурита натрію Na_2TeS_8 . Надмірна сірка в розчинах сульфідру натрію утворює полісульфіди. Після фільтрації розчин продувають стислим повітрям. При цьому сульфоселенід натрію окислюється киснем повітря, в результаті селен випадає у формі кристалічного сірого селену:



Одержаний після промивки продукт характеризується невисокою якістю, проте унаслідок невеликого числа простих гідрометалургійних операцій вартість його невисока.

Отримання високочистого селену

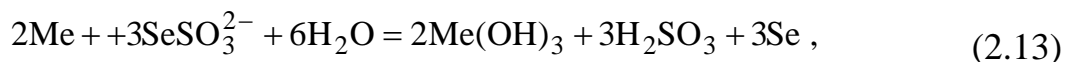
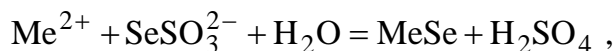
Технічний селен, одержаний сульфатним або содовим методом, містить, залежно від марки, 97,5...99,0 % (по масі) селену і домішки в кількості: $2 \cdot 10^{-2} \dots 5 \cdot 10^{-1}$ % (по масі) Fe; $5 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-2}$ % Cu и Pb; $1 \cdot 10^{-2} \dots 5 \cdot 10^{-1}$ Hg и As; $5 \cdot 10^{-2} \dots 5 \cdot 10^{-1}$ % S і $(1 \dots 5) \cdot 10^{-2}$ % (по масі) Te. Великий зміст домішок не дозволяє використовувати селен такої чистоти безпосередньо для напівпровідникових цілей, і він служить початковою сировиною для виробництва чистих марок селену. У промислових масштабах для отримання продукту такої чистоти застосовується технологічна схема, що включає гідрометалургійне очищення селену і подальшу його дистиляцію. Процес гідрометалургійного очищення заснований на перекристалізації початкового технічного селену в розчині сульфіту натрію Na_2SO_3 . При розчиненні селену у водному розчині сульфіту натрію протікає реакція утворення селеносульфіту:



що має зворотний характер. При підвищенні температури реакція (2.12) зрушується управо. У цьому ж напрямі діє на неї і збільшення концентрації сульфіту натрію в розчині. При пониженні температури реакція (2.12) зрушується вліво. В результаті діспропорціонування селеносульфіту виділяється елементарний селен.

Початковий технічний селен завантажують в реактор і розчиняють в розчині сульфіту натрію при кип'яченні (температура розчину $98 \dots 101^\circ \text{C}$) протягом 2 г. Обігрів реактора здійснюється паром, що подається в змійовик, а перемішування вмісту реактора - мішалкою. Вміст селену в розчині

доводять до 80 г/л при зміні сульфату натрію 250 г/ л. В процесі розчинення селену домішки, що містяться в ньому, утворюють солі, що реагують з селеносульфідом з утворенням практично нерозчинних в сульфідному розчині селенідів і гідроокисів:



де Me - мідь, залізо і інші метали.

Домішка сірки при взаємодії з сульфідом утворює стійкий в лужному середовищі тіосульфат:



а телур з розчином сульфату натрію не реагує і випадає в осад.

Гарячий розчин фільтрують послідовно на двох нутч-фільтрах. Температура фільтрації 65...75 °С, розрідження при першій фільтрації 200...250 мм рт. ст. і при другій 250...300 мм рт. ст. Шлам, що збирається з полотен і містить до 60 % селену, направляють на сушку і переробку сульфатним або содовим методами. Ця операція є основною, такою, що визначає чистоту одержуваного селену. Для поліпшення очищення розчину в нього додають гідроокис алюмінію, що сорбує домішки.

Після фільтрації освітлений розчин подають в механічний кристалізатор, де охолоджують до 16...18 °С подачею охолоджуючого розчину в сорочку кристалізатора. Для видалення кристалів, що осідають на стінках кристалізатора, останній забезпечений мішалкою. В результаті різниці розчинності селену, що становить близько 30 г/л, велика частина селену, очищеного від домішок, що залишаються в розчині, випадає в осад. Залишкова концентрація селену в розчині не повинна перевищувати 65 г/л.

Нагріту до 40 °С пульпу, що складається з кристалів селену і маткового розчину, подають на нутч-фільтр, де ретельно промивають теплою водою. Відмиті кристали селену поступають в гребкову вакуум-сушарку. Сушку

селену проводять при 90...100 °С протягом 7...8 г при залишковому тиску 400...500 мм рт. ст.

Висушені кристали селену переплавляють при 240...250 °С. Ця операція, крім отримання селену в зручній для завантаження в апарат для дистиляції компактній формі, супроводжується деяким очищенням. При розплавленні селену в плавильній камері частина домішок збирається в піні, що утворюється на поверхні розплаву. При сливі селену через дно плавильної камери відбувається відділення розплаву від піни.

Кусковий селен направляють на дистиляцію, що проводиться в апараті, що складається з випарника і конденсатора. Цей процес найбільш поширений для глибокого очищення селену від домішок. Завдяки високому значенню тиску пари селен в процесі випаровування може бути очищений від значних кількостей таких домішок, як цинк, кадмій, свинець і ін. Важко віддаляються в даному процесі домішки телуру, миш'яку, сірки, що мають коефіцієнти розподілу між рідкою і паровою фазами, близькі до одиниці.

Температуру випарника в процесі дистиляції підтримують значно вище за точку плавлення селену. Підвищення температури покращує коефіцієнти розподілу домішок, які важко виводяться. Одночасно зменшується і в'язкість розплаву селену, що сприяє кращому масообміну в процесі дистиляції.

Проте при температурах, близьких до точки кипіння, розплавлений селен володіє високою реакційною здатністю, що утрудняє підбір контейнерних матеріалів. Плавку, дистиляцію і ректифікацію селену проводять в апаратах, що виготовляються з графіту, ситалу (кристалічного скла), тугоплавкого скла і кварцу. Промислову апаратуру роблять із спеціальної хромонікелевої сталі.

Процеси дистиляції і ректифікації здійснюють в струмі інертного газу або при невеликому розрідженні. Проведення процесу в глибокому вакуумі не дає особливих переваг, оскільки пониження тиску негативно позначається на ступені очищення селену від домішок, що мають несприятливі коефіцієнти розподілу.

Режим дистиляції селену в промислових умовах наступний: температуру у випарнику підтримують на рівні 400...420 °С, а в конденсаторі біля 250...275 °С при залишковому тиску 3...6 мм рт. ст. Час процесу залежить від величини завантаження дистиляту і звичайно складає 10...12 г.

Після закінчення процесу конденсат розплавляють і розливають у виливниці, для отримання злитків масою близько 5 кг. Для прискорення охолодження виливниці встановлюють на холодильний стіл. Одержаний після одно- чи двократної дистиляції селен задовольняє вимогам необхідної марки.