УДК 669.777

А.М.БЕЛЕНЬКИЙ, Г.В.ПЕТРОВ,
А.Я.БОДУЭН, Е.А.БРЫЛЕВСКАЯ
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО ТЕЛЛУРА

Разработаны и внедрены методы рафинирования теллура технической чистоты. Благодаря применению окислительной плавки и дистилляции получены промышленные партии теллура, в которых содержание гостируемых примесей отвечает полупроводниковым маркам.

The methods of refining a tellurium of technical purity designed and introduced were worked out and applied. Due to usage of the oxidation melt and distillations were obtained industrial amounts of tellurium, whose content of standardized admixtures comply with semiconductor brands.

Для рафинирования теллура от примесей применяются различные физические и химические методы, однако универсальной технологии получения металла высокой чистоты не имеется. Только сочетание ряда способов позволяет получить теллур, в котором содержание той или иной группы примесей доводится до заданных (гостируемых) значений. Причем неизменно первичной стадией является химическая, за которой следуют физические методы рафинирования – плавка, возгонка (дистилляция), ректификация, зонная плавка.

Извлечение теллура в химико-металлургическом цехе комбината «Уралэлектромедь» организовано из содотеллуровых шлаков плавки обожженных шламов на серебряно-золотой сплав по электролитно-теллуридной технологии, включающей водное выщелачивание шлаков, электролитическое выделение теллурового концентрата, восстановление алюминиевым порошком в щелочном растворе и аэрацию раствора. Технология характеризуется тем, что каждая технологическая операция несет в себе очистку как от отдельных примесей, так и от группы примесей [3]. Сульфидная очистка теллурового электролита способствует осаждению примесей тяжелых металлов (свинец, медь, серебро и др.) в виде труднорастворимых сульфидов. В процессе электролитического выделения теллурового концентрата происходит отделение от селена и группы электроотрицательных примесей (алюминий, кремний, сера и др.), остающихся в отработанном электролите. Теллуридная переработка обеспечивает очистку от селена и серы, которые накапливаются в растворе после аэрации, и примесей тяжелых металлов (свинец, серебро и медь) в виде нерастворимых теллуридов, концентрирующихся в кеке от восстановления теллурида алюминиевым порошком. Окислительная плавка – эффективный метод рафинирования теллура от большинства шлакуемых примесей, за исключением селена, меди, серебра и золота.

Технология реализуется в замкнутом цикле без сброса токсичных сточных вод, характеризуется высокой степенью извлечения теллура (97-98 %), стабильным получением технического теллура первого сорта.

Настоящая статья посвящена исследованию путей повышения качества технического теллура до полупроводниковой чистоты за счет усовершенствования окислительной плавки и дистилляции.

Окислительная плавка технического теллура в случае присутствия примесей в форме элементов или теллуридов описывается следующими реакциями:

$$2n/m\ \mathrm{Me} + \mathrm{TeO_2} = 2/m\ \mathrm{Me}_n\mathrm{O}_m + \mathrm{Te}; \quad (1)$$

$$2/m\ \mathrm{Me}_n\mathrm{Te}_m + \mathrm{TeO_2} = 2/m\ \mathrm{Me}_n\mathrm{O}_m + 3\mathrm{Te}; \quad (2)$$

$$2/3m\ \mathrm{Me}_n\mathrm{Te}_m + \mathrm{TeO_2} = 2/3m\ \mathrm{Me}_n(\mathrm{TeO_3})_m + \mathrm{Te}. \quad (3)$$

Термодинамический анализ показал [1] следующее:

1. Диоксид теллура является основным передатчиком кислорода, что определяется ничтожно малой концентрацией примесей по сравнению с концентрацией теллура в расплаве.

2. Наиболее легко окисляются алюминий, кремний, сурьма, мышьяк, магний. Достаточно полно – железо, цинк, олово, свинец и др.

3. Селен, серебро, золото и частично медь будут концентрироваться в плавленом теллуре.

4. Окисление примеси меди зависит от формы ее присутствия. Элементная и оксидная медь не претерпевают изменений, а теллурид меди в окислительной атмосфере при достаточной насыщенности раствора кислородом воздуха может разрушаться с ошлакованием ее.

Полученные закономерности проверены в лаборатории Горного института с использованием в качестве тиглей различных материалов (кварц, алунд, графит и др.), а затем оптимальные режимы были внедрены в промышленную практику, где процесс реализовался в наклонных печах с использованием графитовых лодочек.

Сопоставление термодинамических и производственных данных показало, что теоретическое содержание шлакуемых примесей в плавленом теллуре существенно отличается от содержания их в промышленных партиях, что, по-видимому, объясняется плохим отделением шлака от расплава теллура и восстановительной атмосферой в печи за счет сгорания углерода лодочек. Эти эффекты могут быть существенного смягчены фильтрацией расплава и тиглей из инертного материала (кварц, стеклоуглерод).

С учетом этих обстоятельств на комбинате «Уралэлектромедь» была введена в эксплуатацию плавильная установка, совмещающая в одном аппарате из инертного материала расплавление теллура и его тонкую фильтрацию. Предварительно исходный порошок теллура (1,0-3,0 кг) спекается при 400-500 °С в муфельной печи с диоксидом, который служит переносчиком кислорода для окисления примесей.

В вертикальной камере цилиндрической формы на держателе размещены три тигля из стеклоуглерода, где верхний тигель служит плавильником со щелями в днище размером 0,5-0,1 мм, средний – промежуточной емкостью со щелями в днище 0,1-0,3 мм и нижний – кристаллизатором для расплавленного теллура. Вертикальная камера оснащена системой для подачи очищенного аргона и создания вакуума форвакуумным и диффузионными насосами. Глубина вакуума ~ $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.; давление аргона в камере 0,1-0,2 кг/см^2. Температура в зоне плавильного тигля поддерживается на уровне 700-750 °С. За счет силы тяжести, капли расплавленного теллура продавливаются в промежуточный тигель и далее, снова фильтруясь через щели промежуточного тигля, попадают в нижний тигель (изложницу), где происходит кристаллизация теллура и образование слитка.

Анализ состава плавленого теллура показал, что по сравнению с составом исходного порошкового теллура (см. таблицу) после усовершенствованной плавки за счет фильтрации расплава из плавильника достигается дополнительная очистка от свинца, кремния, серы и железа в 3-9 раз, от натрия и алюминия в 40-100 раз. Невысокая степень очистки теллура от примесей свинца, кремния, железа и серы свидетельствует о том, что основная часть этих примесей была выведена на предшествующих стадиях получения порошкового технического теллура. Высокая глубина очистки от натрия и алюминия говорит о большом содержании этих примесей в порошке теллура после теллуридной обработки за счет плохой промывки на нутч-фильтре. В этом случае плавка играет роль дополнительной доочистки теллура и тем самым исправляет брак по шлакуемым примесям, препятствуя их попаданию в получаемый теллур. Очистка теллура от упорной примеси – меди в 20-30 раз достигнута за счет предварительного оксидирования исходного теллура в муфельной печи.

Материал	Содержание, %								
	Теллур	Селен	Медь	Свинец	Алюминий	Натрий	Кремний	Сера	Железо
Исходный порошковый теллур	99,45-99,83	0,02-0,04	0,006-0,01	0,001-0,002	0,02-0,05	0,01-0,03	0,002-0,004	0,01-0,03	0,001-0,014
Наклонная печь с графитовой изложницей	–	0,019	0,006	0,09	0,0002	0,001	0,002	0,003	0,004
Усовершенствованная плавильная установка	99,95-99,96	0,02	0,001-0,0007	0,0003	0,0005	0,0005	0,0005	0,003	0,0005
Чувствительность анализа	–	0,0005	0,00005	0,0001	0,00006	0,0001	0,0001	–	0,0001

Сравнение составов теллура, проплавленного в наклонных печах с графитовой изложницей и в усовершенствованном аппарате, свидетельствует в пользу последнего, где существенную роль играет фильтрация расплава и использование инертного материала (стеклоуглерода) для плавильника на рафинировании теллура от свинца, железа и других шлакуемых примесей.

Полученный теллур может быть квалифицирован как теллур высокой чистоты, отвечающий первой полупроводниковой марке Т-А1, за исключением селена и серебра.

Дополнительное рафинирование плавленого теллура достигается за счет дистилляции. Теоретический анализ показал, что примеси, загрязняющие теллур, могут быть разделены на три группы [2]:

1. Легколетучие примеси, характеризующиеся высокой упругостью пара и относительно большой скоростью испарения – ртуть, мышьяк.

2. Примеси, имеющие упругость пара и скорость испарения, близкую к теллуру – цинк, свинец, магний и др., а также селен, вследствие образования в газовой фазе смешанных с теллуром молекул.

3. Труднолетучие примеси, характеризующиеся относительно низкой упругостью пара и скоростью испарения – медь, серебро, олово и др.

В работе использовался дистиллятор вертикального типа, рассчитанный на очистку 5-6 кг плавленого теллура. Вакуум обеспечивается форвакуумным насосом и диффузионным насосом. Для улавливания проскочивших возгонов теллура установлена ловушка.

Внутренняя часть реторты состоит из четырех кварцевых труб, которые выполняют функции зон испарения, промежуточной и конденсации. В зоне испарения помещается тигель из стеклоуглерода или кварца. Верхняя часть кварцевого конденсатора дополнительно оснащена змеевиком, по которому циркулирует холодная вода.

Дистилляцию теллура осуществляли в следующем режиме:

- откачка воздуха до 10^{-2} мм рт.ст.;
- заполнение аргоном;
- нагрев до температуры 600 °С и расплавление теллура в атмосфере аргона;
- откачка аргона и обеспечение вакуума работающими насосами ~$5\cdot10^{-3}$-$1\cdot10^{-3}$ мм рт.ст.;
- продолжительность 2-3 ч.

По качеству теллур отвечал высшим полупроводниковым маркам Т-В3 и Т-В4, за исключением селена. Спектральный анализ был затруднен, поскольку содержание всех анализируемых примесей находилось в пределах чувствительности метода. Средняя проба возогнанного теллура характеризовалась следующим составом, %: кадмий < 0,00002; мышьяк < 0,0001; ртуть < 0,0001; железо < 0,00004; алюминий < 0,00002; медь 0,00001; олово < 0,00005; марганец < 0,000002; магний 0,00002; свинец < 0,00005; хром < 0,0001; сурьма < 0,0001; индий < 0,00004; кобальт < 0,0001;

никель < 0,00002; висмут < 0,00001; серебро < 0,00001; селен 0,018.

Повышенное содержание селена в перечищенном теллуре не является препятствием для его основных потребителей – производителей термосплавов. На основе теллура, отрафинированного усовершенствованной окислительной плавкой и дистилляцией, в специализированных организациях были синтезированы высококачественные термоэлементы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Беленький А.М.* Окислительное рафинирование теллура / А.М.Беленький, Т.Н.Грейвер // Цветные металлы. 1970. № 12. С.123-126.

2. *Беленький А.М.* Особенности дистилляции теллура полупроводниковых марок / А.М.Беленький, Т.Н.Грейвер // Цветные металлы. 1973. № 9. С.10-15.

3. *Грейвер Т.Н.* Селен и теллур / Т.Н.Грейвер, И.Г.Зайцева, В.М.Косовер. М.: Металлургия, 1977. 387 с.