

В. Н. Володин
С. А. Требухов

ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
И РАФИНИРОВАНИЯ СЕЛЕНА



АО «ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ»

В.Н. Володин, С.А. Требухов

**ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАФИНИРОВАНИЯ
СЕЛЕНА**

Алматы - 2017

УДК 544,4

ББК 24.5

В 68

В.Н. Володин, С.А. Требухов

Дистилляционные процессы извлечения и рафинирования селена - Алматы, 2017. 220 с.

ISBN 978-601-7814-74-8

В монографии обобщены результаты физико-химических исследований двойных селено содержащих систем, приведены полные диаграммы состояния, включающие фазовый переход расплав-пар, построенные на основании известных и определенных авторами величин давления пара компонентов. Определены термодинамические функции образования и испарения двойных сплавов селена и термическая устойчивость селенидов элементов - примесей в условиях дистилляции селена. Обобщены результаты многолетних исследований по разработке вакуумных дистилляционных процессов извлечения селена из промпродуктов металлургического производства, его рафинирования и конструктивного оформления технологических решений. Приведены результаты использования разработанных и усовершенствованных технологий. Книга рассчитана на научных, инженерно-технических работников, магистрантов и докторантов физических, химических и металлургических специальностей.

УДК 544.4

ББК 24.5

ISBN 978-601-7814-74-8

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	Стр. 5
Глава 1. Физико-химические исследования двойных селен со- держащих систем	8
1.1 Системы селена с металлами Ib подгруппы	9
1.2 Системы селена с металлами IIb подгруппы	18
1.3 Системы селена с металлами IIIa подгруппы	29
1.4 Системы селена с металлами IVa подгруппы	38
1.5 Системы селена с элементами Va подгруппы	51
1.6 Системы селена с халькогенами	61
1.7 Системы селена с металлами группы железа	80
Литература	87
Глава 2. Термическая устойчивость селенидов примесных элементов в условиях дистилляции селена	103
2.1 Термическая устойчивость селенидов в жидком селене	104
2.2 Термическая устойчивость селенидов в паре селена ...	108
2.2.1 Термическая устойчивость селенидов металлов Ib подгруппы	109
2.2.2 Термическая устойчивость селенидов металлов IIb подгруппы	111
2.2.3 Термическая устойчивость селенидов металлов IIIa подгруппы	117
2.2.4 Термическая устойчивость селенидов элементов IVa подгруппы	123
2.2.5 Термическая устойчивость селенидов элементов Va подгруппы	126
2.2.6 Термическая устойчивость селенидов железа и легирующих металлов	131
2.2.7 Сопоставление термической устойчивости селенидов в равновесии с газообразным селеном	140
Литература	142
Глава 3. Извлечение селена из промпродуктов металлургического производства	147

3.1	Извлечение селена из электролитных шламов	147
3.1.1	Извлечение селена из электролитных шламов дистилляцией в вакууме	151
3.2	Извлечение селена из пылей свинцового производства	152
3.3	Извлечение селена из шламов сернокислотного и целлюлозно- бумажного производства	154
3.3.1	Дистилляционное извлечение селена из шламов сернокислотного и суперфосфатного производств	156
3.4	Извлечение селена из ртутной ступпы	162
3.5	Извлечение селена из серы	163
3.6	Дистилляционное извлечение селена из вторичного и некондиционного сырья	164
	Литература	173
Глава 4.	Рафинирование селена	180
4.1	Химические методы рафинирования селена	180
4.2	Физические методы рафинирования селена	189
4.2.1	Дистилляционное рафинирование селена	192
	Литература	202
Приложение.	Термодинамические функции двойных сплавов	208
I.	Изменение энтропии смешения двойных сплавов	208
II.	Изменение энтальпии смешения двойных сплавов	212
III.	Изменение энтропии испарения двойных сплавов	214
IV.	Изменение энтальпии испарения двойных сплавов	219

Предисловие

В лаборатории вакуумных процессов АО «Институт металлургии и обогащения» (ранее Институт металлургии и обогащения АН Каз ССР), начиная с конца пятидесятых 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.

Полученные результаты исследований в этом направлении за первые полтора-два десятилетия, а также многочисленные публикации других авторов того периода, касающиеся дистилляционного рафинирования селена, сведены в небольшой по объему книге Р.А. Исаковой, А.А. Резнякова и М.М. Спивака «Рафинирование селена», изданной в 1975 году. За прошедшее после этой даты время обобщающих трудов, освещающих это направление, а также дистилляционное извлечение селена из различных видов исходного сырья не появилось.

Вместе с тем, развивающееся в лаборатории в последние полтора десятилетия направление термодинамики летучих расплавленных смесей позволило по-новому проанализировать полученные ранее экспериментальные данные о величинах давления пара компонентов двойных систем на основании полных диаграмм состояния с границами полей существования кристаллической, жидкой и паровой фаз. Полные диаграммы состояния позволяют определить возможность разделения расплавленных систем на компоненты или группы составляющих или отсутствие таковой, что весьма актуально применительно к расплавам на основе селена.

Кроме того, в связи с вовлечением в металлургическую переработку полиметаллического сырья, весьма различного по составу элементов и снижением его качества появилось значительное количество промпродуктов, являющихся потенциальным источником селена. Расширение примесного состава черного селена, появление различного рода вторичного сырья и отходов полиграфической промышленности также потребовало совершенствование методов извлечения и очистки элемента.

Перспективными методами переработки подобных материалов в настоящее время являются дистилляционные процессы, осуществляемые как при атмосферном давлении, так и в вакууме, основанные на различии в величинах давления пара металлов, элементов и соединений, входящих в состав промпродуктов производства.

При этом 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 результаты фундаментальных физико-химических исследований и экспериментальных изысканий, технологии и конструктивное оформление процессов наиболее завершенных и прошедших заводские испытания разработок дистилляционного извлечения из промпродуктов и рафинирования селена, полученные частично авторами, выполненные при их непосредственном участии и руководстве, а также внедренные в производство другими исследователями. При этом для полноты восприятия технологических проблем кратко приведены другие методы и приемы переработки исходного сырья и очистки селена от примесей.

Исследования двойных селенов содержащих 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.

Безусловно, возникает вопрос о точности определения границ фазового перехода расплав – пар на основании величин давления пара компонентов двойных систем. Выполненное авторами ранее сопоставление фазовых границ на примере системы кадмий - цинк, определенных прямыми эбулиометрическими измерениями, и рассчитанных по давлению пара показало их практическое совпадение.

Определение термической стойкости селенидов металлов на основании термодинамических расчетов в жидком и парообразном селене, выполненных в последнем случае с использованием диаграмм парциальных давлений, показали последовательность разложения, при его вероятности и позволили определить стабильные в условиях дис-

тилляционного процесса формы соединений металлов с селеном. Это также накладывает ограничение на использование дистилляционного извлечения из исходного сырья в зависимости от формы нахождения селена в нем. Кроме того, подобное изучение термической стойкости селенидов железа и легирующих металлов позволили оценить и дать рекомендации для конструктивного оформления технологических разработок.

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.

В этой связи полагаем уместным отметить большой интеллектуальный вклад в создание изложенных в настоящей работе технических и технологических разработок ученых 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 за помощь в проведении экспериментов, заводских испытаний и оформлении рукописи.

Авторы признательны д.т.н Агаповой Л.Я и д.ф.-м.н. Пенькову Ф.М., взявшим на себя труд по рецензированию книги, за высказанные замечания и пожелания.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДВОЙНЫХ СЕЛЕН СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

Селен содержащие промпродукты, в которых концентрируется рассеянный элемент, отличаются разнообразием химического состава и сложностью технологической схемы переработки такого материала, сочетающей пиро- и гидрометаллургические процессы.

Межгосударственным стандартом [1] на технический селен 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 некоторых летучих смесей.

Первостепенными 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 и необходимом количестве циклов дистилляции раствора и конденсации пара для такого разделения в равновесных условиях.

Подобные исследования расплавленных систем затруднены высокими температурами кипения растворов, активностью халькогенов 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,

в соответствии с законом Дальтона равна атмосферному (0,1 МПа) или другому давлению, соответствующему условиям вакуумных технологий. Состав паровой фазы над раствором определенного состава определяли 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.

1.1. Системы селена с металлами Ib подгруппы

Система медь-селен. В системе существуют четыре соединения: Cu_2Se , Cu_3Se_2 , CuSe и CuSe_2 , а также две области расслаивания: одна в квазибинарной системе $\text{Cu-Cu}_2\text{Se}$, другая в интервале концентраций ~52,5-99 ат. % селена [6-8].

Исследованием термодинамических свойств сплавов и соединений занимался ряд авторов. В работе [9] методом изотермической выдержки до состояния равновесия между металлической фазой и селенидом рассчитаны активности халькогенов в жидкой меди при температурах 1150-1500 °С.

Авторами [10] 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 [11, 12].

В исследовании [13] 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 [7, 14, 15].

Определению величин давления и состава пара над селенидами меди посвящен ряд работ, выполненных Есиркегеновым Г.М. с сотрудниками [16-18]. 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 [19] и на его основании рассчитаны активности селена и меди, изменение которых в зависимости от состава приведены на рис. 1.1.

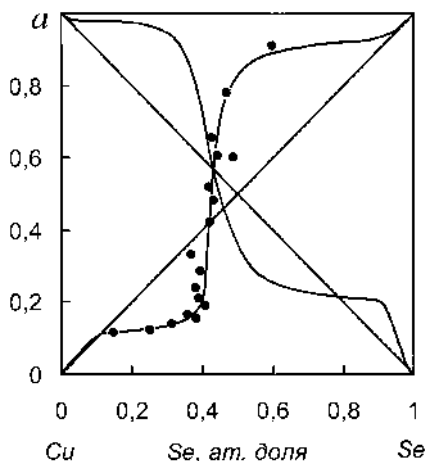


Рис. 1.1. Изотермы активности меди и селена при 1100 °С [19]

Для системы характерно значительное знакопеременное отклонение от закона идеальных растворов, что свойственно для систем с расслаиванием. Позднее [20] 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 [19]. Парциальные величины давления пара селена и меди получены произведением величин давления пара селена, определенного нами методом точек кипения [21], и меди, заимствованного из монографии [22], на активность каждого из элементов. Коэффициент активности в расчетах принят не зависящим 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. 1.2).

При анализе расположения фазовых полей на диаграмме состояния можно видеть, что при дистилляционном разделении системы па-

ровая фаза практически полностью представлена селеном. Испарение селена при атмосферном давлении протекает в изотермических условиях – температура кипения остается постоянной до накопления 50 ат. % меди.

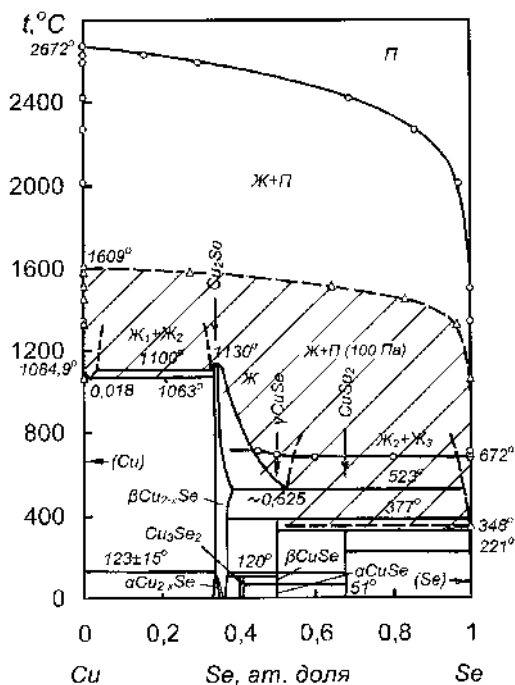


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма медь - селен

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.

На основании активностей меди и селена [19] рассчитаны парциальные и интегральная энтропии смешения жидких растворов (табл. I.1. Приложения). Интегральная функция соответствует зависимости:

$$\Delta S_{Cu-Se}^{\ddot{n}i} = 4,489x_{Se}^4 - 0,396x_{Se}^3 - 29,754x_{Se}^2 + 25,661x_{Se}, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Здесь и далее x_{Se} - атомная доля селена в сплаве.

Парциальные энтропии испарения, рассчитанные на основании величин давления пара, приведены в табл. III.1 Приложения. Интегральная функция может быть рассчитана по уравнению:

$$\Delta S_{Cu-Se}^{\dot{e}n\ddot{i}} = -10,934x_{Se}^3 + 39,787x_{Se}^2 - 20,332x_{Se} + 101,87, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Система серебро-селен. В системе существует одно соединение – Ag_2Se и две области распада: одна в интервале концентраций 12 -31, другая – 44,5- 94 ат. % селена [7, 23]. Максимальная растворимость селена в кристаллическом серебре при температуре 890 °С составляет 0,56 ат. %, при 400 °С – 0,05 ат. % [24].

Исследованию свойств в основном селенида серебра посвящен ряд работ [25, 26]. Авторами [25] 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 .

В работе [26] 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 [27] 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 [28, 29], 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 [29] установлено, что оптимальной для спекания температурой является 650-700 °С, при которой степень окисления селена достигает 57,3 % в течение 4 часов, селен присутствует в газовой фазе в виде элементарного, а для полного

разложения селенида необходимо присутствие оксиданта и катализатора.

В исследовании [13] 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 [7, 14, 15].

Авторами работы [30] определено давление пара над расплавленным Ag_2Se в интервале 905-1050 °С, соответствующее зависимости $\lg p [\text{мм рт.ст.}] = 10,7265 - 4936,2 \cdot T^{-1}$, 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 [31], 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 образование 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 [19] и на его основании рассчитаны активности селена и серебра, изотермы которых приведены на рис. 1.3. Для системы характерно значительное знакопеременное отклонение от закона идеальных растворов, что свойственно для систем с расщеплением.

Для расчета границ фазового перехода жидкость-пар нами использованы величины активностей исследования [19]. Парциальные величины давления пара селена и серебра получены произведением величин давления пара селена, определенного нами [21], и серебра, заимствованного из монографии [22], на активность каждого из элементов. Коэффициенты активности в расчетах приняты не зависимым от температуры.

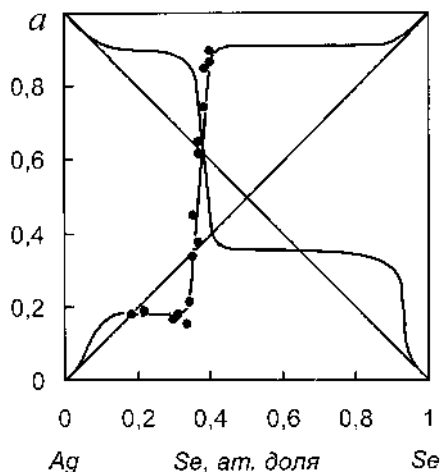


Рис. 1.3. Изотермы активности серебра и селена при 1000 °С [19]

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.

Термодинамические функции образования и испарения сплавов, рассчитанные по известным зависимостям на основании данных исследования [19] приведены в табл. I.2 и III.2 Приложения. Интегральные энтропии смешения и испарения во всем концентрационном интервале существования жидких растворов могут быть определены из выражений:

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. 1.4).

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,

$$\Delta S_{Ag-Se}^{\ddot{m}} = -116,44x_{Se}^5 + 284,56x_{Se}^4 - 224,22x_{Se}^3 + 37,78x_{Se}^2 + 18,32x_{Se},$$

Дж/(моль·К)

$$\Delta S_{Ag-Se}^{\dot{e}\ddot{m}} = 2,281x_{Se}^4 - 21,013x_{Se}^3 + 46,264x_{Se}^2 - 21,212x_{Se} + 104,02,$$

Дж/(моль·К).

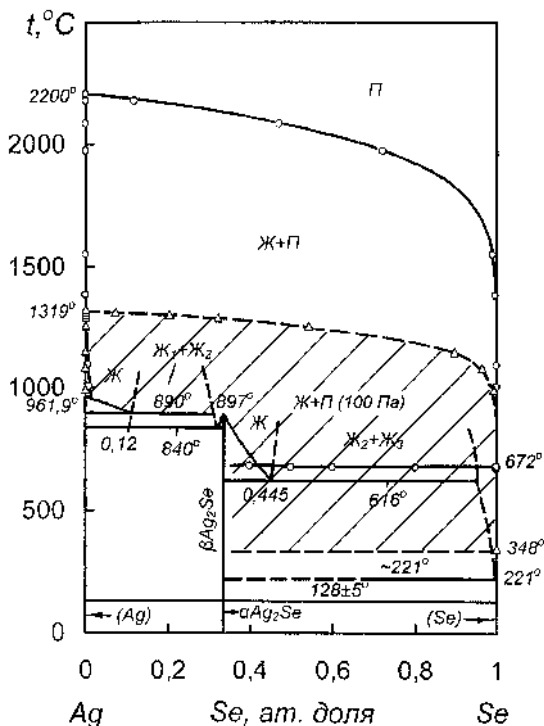


Рис. 1.4. Фазовая диаграмма
серебро – селен

Система золото-селен. Первоначально был построен фрагмент диаграммы состояния в области, богатой золотом [32]. Полная диаграмма состояния конденсированных фаз приведена в справочном издании [23]. В системе существует две области расслаивания в интервале концентраций 15-33 и 52-99 ат. % Se, концентрационные границы которых при температурах монотектического равновесия определены в работе [33]. 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.

Количество работ посвященных физико-химическим исследованиям системы золото-селен весьма ограничено. Изучение электрофизических свойств селена с примесью золота выполнено в исследовании [34], 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.

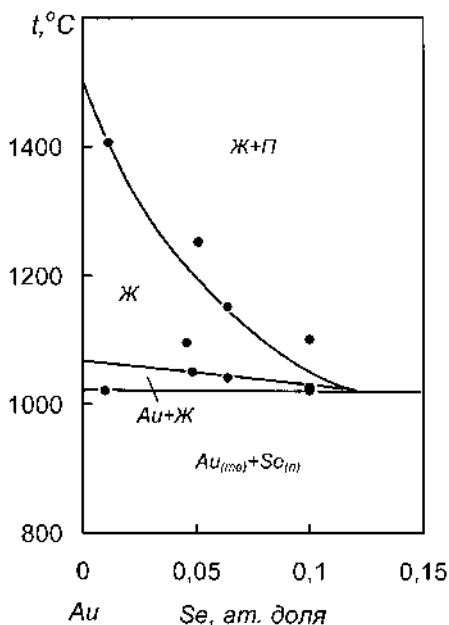


Рис. 1.5. Фрагмент фазового перехода расплав-пар при атмосферном давлении [35].

Авторами работы [35], выполненной ранее чем [33], термическим анализом исследован фазовый переход расплав – пар для сплавов золотого края диаграмм состояния и установлено превращение: $(Au)_ж \rightleftharpoons (Au) + Se_{II}$ при температуре 1020 °С и максимальная растворимость селена в золоте при этой температуре, составившая 5,2 масс. % (рис. 1.5). Однако данные этого исследования плохо согласуются с результатами, приведенными в [33], в части, касающейся температуры монотектического превращения.

Более поздних термодинамических исследований системы золото-селен не обнаружено.

При расчете границ фазового перехода жидкость- пар, с учетом весьма большой раз-

ницы 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 разбав-

ленных растворов, в которых растворитель (в нашем случае золото) подчиняется закону Рауля, а растворенное вещество (селен) – нет [36. 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 (рис. 1.1, 1.3), принято допущение о том, что и примесь селена подчиняется закону идеальных растворов.

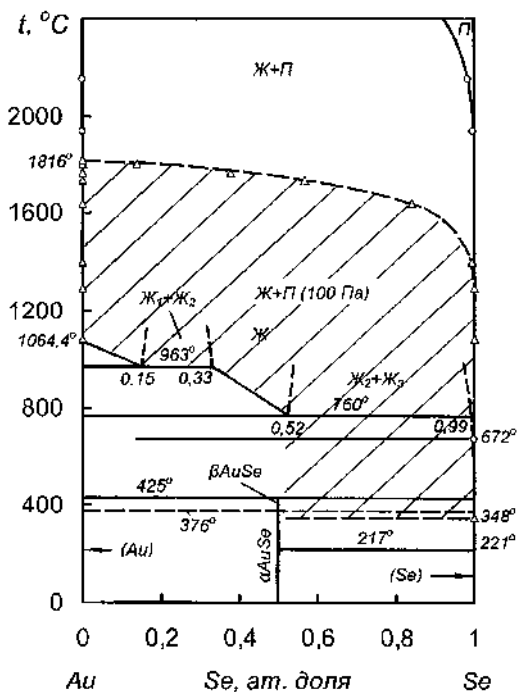


Рис. 1.6. Фазовая диаграмма золото - селен

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 со-

держании 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 αAuSe 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.

* * *

Таким образом, дистилляционное разделение сплавов селена с металлами 16 подгруппы, как при атмосферном давлении, так и в вакууме, технологически возможно с получением практически чистого селена и соответствующих селенидов, которые будут концентрироваться в кубовом остатке.

1.2. Системы селена с металлами 16 подгруппы

Система цинк-селен. Диаграмма состояния системы цинк-селен не построена [37], но присутствует соединение ZnSe . Однако, в более раннем справочном издании [38] на основании термографических и микроскопических исследований на диаграмму температура-состав нанесены температуры кристаллизации сплавов квазибинарных систем Zn-ZnSe и ZnSe-Se , а также постоянные температуры кипения сплавов в них, что, в свою очередь, свидетельствует о близости линии ликвидуса к оси температуры в каждой из систем.

Термодинамические исследования указанной системы посвящены в основном определению давления пара кристаллического селенида цинка. В работе [39] методом Кнудсена определено давление пара ZnSe при температурах 640-820 °С, которое соответствует уравнению: $\lg p_{\text{ZnSe}}[\text{мм рт.ст.}] = 11,463 - 14202 \cdot T^{-1}$.

Результаты определений авторов [40], полученные методом потока при температурах 787-1120 °С, соответствуют зависимости суммарного давления пара: $\lg p_{\text{ZnSe}}[\text{мм рт.ст.}] = 10,409 - 13492 \cdot T^{-1}$. В исследовании [41] методом Кнудсена с использованием масс-спектрометрии давление пара селенида цинка при 707-937 °С найдено равным: $\lg p_{\text{ZnSe}}[\text{мм рт.ст.}] = 9,051 - 12340 \cdot T^{-1}$.

Авторами [42, 43] методом потока изучена термическая диссоциация ZnSe и измерено суммарное давление пара в температурных интервалах 850-1200 °С и 900-1140 °С, выраженное зависимостями: $\lg p_{\text{ZnSe}}[\text{мм рт.ст.}] = 10,187 - 13199 \cdot T^{-1}$ и $\lg p_{\text{ZnSe}}[\text{мм рт.ст.}] = 10,615 - 13326 \cdot T^{-1}$.

В исследовании [44] величину давления пара над твердым селенидом цинка определяли методом Кнудсена (торзионный вариант) при 679-936 °С и методом Лэнгмюра (торзионный вариант) при 679-828 °С и нашли ее, соответствующей выражениям:

$$\lg p_{\text{ZnSe}}[\text{мм рт.ст.}] = 9,436 - 12140 \cdot T^{-1} \text{ и}$$

$$\lg p_{\text{ZnSe}}[\text{мм рт.ст.}] = 11,744 - 15380 \cdot T^{-1}.$$

Позднее [45] выполненные определения давления пара селенида цинка были обобщены и критически рассмотрены, в результате чего наиболее достоверными рекомендованы данные исследования [44].

Последнее исследование по определению величины давления пара селенида цинка [46], а также цинка и селена, выполненное разработанным авторами гравиметрическим методом при температурах 400-1100 °С, крайне не точно.

Определению величин давления пара над жидким селенидом цинка посвящена лишь одна работа [47], выполненная методом точек кипения в температурном интервале 1600-1780 °С и не рекомендованная авторами [45] как достоверная.

Для расчета фазового перехода расплав-пар при атмосферном давлении и в вакууме вследствие малой растворимости цинка и селена в селениде цинка исходили из допущения существования предельно разбавленных растворов. Вследствие преобладающего испарения цинка и селена в изотермических условиях при пересечении линии ликвидуса, как со стороны селена, так и со стороны цинка, с учетом вырожденного поля жидких сплавов и кристаллизации твердой фазы, температура кипения расплава остается постоянной вследствие того, что меняется лишь соотношение жидкой и кристаллической фаз при постоянстве их состава.

Для определения температуры кипения жидкого селенида цинка нами рассчитана зависимость давления его пара от температуры выше точки плавления – 1520 °С [48]. При этом исходили из следующего. Линейные зависимости $\ln p = f(T^{-1})$ кристаллической и жидкой фаз пересекаются при температуре плавления и равны. Энтальпия испарения связана с энтальпией сублимации выражением: $\Delta H_{исп} = \Delta H_{субл} - \Delta H_{пл}$. Изменение энтальпии плавления ZnSe составляет величину 53,6 кДж/моль [48], а $\Delta H_{субл}$ может быть найдено по известным зависимостям на основании величин давления пара над кристаллической фазой, в нашем случае, рекомендованного [45] как:

$$\lg p_{ZnSe}[\text{мм рт.ст.}] = 9,436 - 12140 \cdot T^{-1}.$$

Решением уравнения с одним неизвестным относительно коэффициента В в уравнении Аррениуса рассчитано давление пара над жидким селенидом цинка, преобразованное к виду:

$$\ln p_{ZnSe \text{ ж}}[\text{Па}] = 23,024 - 21506 \cdot T^{-1}$$

При расчете границ парожидкостного равновесия использована зависимость давления пара цинка определенная нами ранее [49].

Поля сосуществования расплавов и паровой фазы системы цинк-селен при атмосферном давлении и в форвакууме отображены на рис. 1.7, там же приведены температуры кристаллизации сплавов на основе цинка и селена, а также температура плавления ZnSe (1520 °С).

Анализируя положение границ поля сосуществования расплавов и паровой фазы можно сделать вывод о том, что в равновесных условиях при атмосферном давлении при дистилляционном разделении элементов паровая фаза над сплавами селенового края диаграммы состояния будет представлена практически чистым селеном, цинкового края – цинком. Селенид цинка будет концентрироваться в кубовом остатке. Понижение давления незначительно меняет качество паровой фазы по содержанию примеси селенида цинка. Дистилляционное разделение двойной системы цинк-селен возможно на селен и селенид цинка, или цинк и селенид цинка.

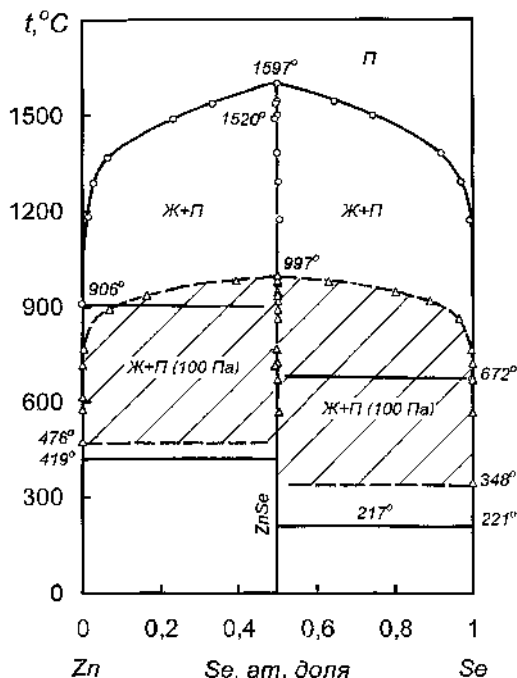


Рис. 1.7. Фазовый переход расплав – пар при атмосферном давлении и в вакууме системы цинк-селен

Система кадмий-селен. Диаграмма состояния кадмий-селен построена методом дифференциального термического анализа в запаянных ампулах, то есть в условиях повышенного давления. Кадмий образует с селеном одно соединение - селенид кадмия, плавящийся конгруэнтно при 1239 °С и образующий вырожденные эвтектики: с кадмием при 317 °С, с селеном при 213 °С [3, 23, 49]. CdSe обладает очень узкой областью гомогенности и способен растворять всего 0,010-0,015 ат. % Cd при 317 °С и менее 0,002 ат. % Se при 213 °С. В области составов от ~73 до ~99 ат.% селена в системе имеет место расслаивание в жидком состоянии. Растворимость селена в CdSe не превышает 0,015 %, а растворимость кадмия в селениде изменяется от 0,011 при 760 °С до 3,20-3,42 ат. % при 1021 °С.

Термодинамическим и термофизическим исследованиям в основном селенида кадмия посвящено значительное количество работ [7, 50-55], что обусловлено полупроводниковыми свойствами соединения.

Многочисленные исследования [39,41,43,56-64] по определению различными методами величин давления пара, диссоциации CdSe касаются лишь селенида кадмия.

Испарение соединения сопровождается практически полной диссоциацией селенида кадмия в паровой фазе. Данные по определению давления пара CdSe методом потока [43] для температурного интервала 800-1100 °С, мембранного манометра при 669-1128 °С [61] и при 646-1101 °С [62] в результате критического анализа [45] признаны наиболее достоверными. Зависимость суммарного давления пара селенида кадмия полученная усреднением коэффициентов аналогичных зависимостей в названных работах от температуры [45] заимствована нами для расчета и преобразована к виду:

$$\ln p_{\text{CdSe}} [\text{Па}] = 28,02 - 25864 \cdot T^{-1}.$$

Принимая те же допущения, что и при рассмотрении системы цинк-селен, определены (рис. 1.8) границы области сосуществования расплава и пара рассматриваемой системы, нанесенные на фазовую диаграмму [23].

Поле сосуществования жидкости и пара имеет эквиатомную азеотропную смесь с максимумом при 1297 °С. При атмосферном давлении частично накладывается на двухфазное поле $\text{CdSe}+\mathcal{K}$ по обе стороны селенида кадмия. При давлении 100 Па область $\mathcal{K}+II$ полностью размещена внутри двухфазного поля $\text{CdSe}+\mathcal{K}$ с температурой кипения азеотропной смеси, равной 828 °С.

Температура кипения растворов квазибинарных систем Se-CdSe и CdSe-Cd остается практически постоянной и равной температуре кипения кадмия или селена вплоть до границ области гомогенности селенида кадмия.

При наличии примеси селена в кадмии или кадмия в селене и испарении легколетучих селена или кадмия возможно образование фазы CdSe и кристаллизация ее из раствора. Состав раствора при этом будет соответствовать составу в точке пересечения линии ликвидуса и кривой температуры кипения. При дистилляционном рафинировании,

как селена, так и кадмия селенид кадмия будет концентрироваться в кубовом остатке.

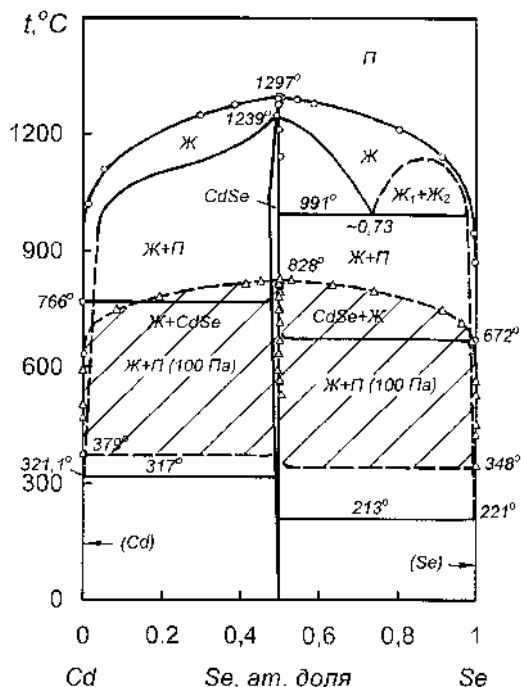


Рис. 1.8. Фазовая диаграмма кадмий - селен

Система ртуть-селен. Диаграмма состояния построена в интервале концентраций 50-100 ат. % Se [65, 7, 8], где обнаружено соединение HgSe , которое образует с селеном вырожденную эвтектику при температуре 220 °С. При температуре 686 °С 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. [66-68].

Изучением термодинамических свойств, в основном, селенида ртути занимался целый ряд исследователей. Давление пара селенида ртути впервые определено в работе [69], 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 [70] и поэтому ненадежны.

Позднее, почти одновременно, появилось несколько исследований, посвященных определению давления и состава пара селенида ртути различными методами [70-73].

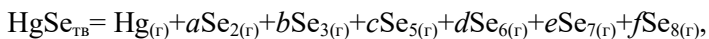
В [71] авторами методом потока в интервале температур 340 – 482 °С и методом Кнудсена при 323 – 243 °С определено давление насыщенного пара селенида ртути, величины которого описаны уравнением: $\lg p [\text{мм рт.ст.}] = 9,032 - 5976 \cdot T^{-1}$. Откуда $\Delta H_{\text{субл.}} = 114.2$ кДж/моль.

Исаковой Р.А. с сотрудниками [72] методом переноса в струе аргона определено давление пара селенида ртути при 350-450 °С, соответствующее зависимости: $\lg p [\text{мм рт.ст.}] = 11,064 - 7521,92 \cdot T^{-1}$, и приближенные значения энтальпии и энтропии сублимации, равные соответственно 143,9 кДж/моль и 156,65 Дж/(моль·К).

Автором [74] на установке, позволяющей получать непрерывную зависимость давления пара от температуры, с использованием радиоактивного изотопа ^{75}Se и двух, разных по диаметру отверстий диффузионных камер, определено давление пара селенида ртути при 486 – 596 К. Давление пара селенида ртути, в этом случае определено в виде зависимости: $\lg p [\text{мм рт.ст.}] = 8,175 - 5750,1 \cdot T^{-1}$. Энтальпия сублимации найдена равной 109.9 кДж/моль.

Масс-спектрометрический анализ паровой фазы при сублимации и дистилляции селена [41, 74] показал присутствие в паре ионов типа Se_n^+ , где n изменяется от 1 до 8. Так, при сублимации (175 °С) состав пара найден следующим, %: $\text{Se}_5 \leq 29.0$, $\text{Se}_6 \geq 57.5$, $\text{Se}_7 \geq 11.4$ и $\text{Se}_8 \geq 2$. 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 ± 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 °C) 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 °C установлено отсутствие газообразных молекул селенида ртути и соответствие состава паровой фазы ранее опубликованным данным. Энтальпия образования селенида ртути найдена (при 300 K) равной – 45.2 кДж/моль, энтропия – 20.9 Дж/(моль·K).

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 °C 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 °C, отвечающее уравнению: $\lg p [\text{мм рт.ст.}] = 7,32 - 4681 \cdot T^{-1} \pm 0,15$, 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: $\lg p [\text{мм рт.ст.}] = (9,61 \pm 0,05) - (6445 \pm 24) \cdot T^{-1}$. Рассчитанная по II закону термодинамики величина стандартной теплоты образования HgSe составила 52.7±6.3 кДж/моль, энтропии – 100.4±4 Дж/(моль·K).

В исследовании [58], выполненном методом переноса HgSe в токе водорода при 360 – 540 °C, также установлен диссоциативный характер испарения по реакции $2\text{HgSe}_{\text{TB}} = 2\text{Hg} + \sum x_n \text{Se}_n$, а зависимость давления пара халькогенида для указанного температурного интервала соответствующей выражению: $\lg p [\text{атм}] = -7,0264 - 6579 \cdot T^{-1} \pm 0,012$.

Позднее термодинамические исследования были критически проанализированы и обобщены в монографии [45], где в качестве

уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара селенида ртути рекомендованы данные работы [79]. Другие термодинамические константы указанного халькогенида приведены в работе [14].

Границы области сосуществования расплава и пара рассматриваемой системы, нанесены на фазовую диаграмму (рис. 1.9), заимствованную из справочного издания [8].

Рис. 1.9. Фрагмент фазовой диаграммы ртуть-селен

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.

Авторами [80] термогравиметрическим методом на установке с непрерывным взвешиванием навески изучена скорость испарения селена и селенида ртути в зависимости от температуры и давления в системе (табл. 1.1.).

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 селе-

на. Последнее может быть полезно при разработке процесса отделения примеси ртути от селена

Таблица 1.1. Скорость испарения селена и селенида ртути при различных температурах и давлениях [80]

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

Более поздними кинетическими исследованиями [81-83] 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:

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

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

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

При сублимации селенида ртути через газовую фазу, представленную аргоном, определен [83] (по скорости испарения при 450 °С и 13,3 кПа) эффективный коэффициент диффузии, составивший $D_{\text{эф}} = 16,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

* * *

Исходя из изложенного, дистилляционное разделение сплавов селена с примесными металлами Пб подгруппы: цинком и кадмием, как при атмосферном давлении, так и в вакууме, возможно с получением практически чистого селена и соответствующих селенидов, которые будут концентрироваться в кубовом остатке.

Дистилляционное разделение ртути и селена технологически весьма затруднительно - примесь ртути в виде ее селенида будет распределяться по продуктам рафинировочного процесса.

Полученные кинетические данные по испарению селена и селенида ртути могут быть использованы при расчете конструктивных параметров технологического оборудования. Однако, следует иметь ввиду то, что интенсивность испарения компонентов расплава зависит не только от давления, но и вида газообразной атмосферы и состава расплава [84].

1.3. Системы селена с металлами IIIa подгруппы

Система алюминий-селен. Система характеризуется образованием одного конгруэнтно плавящегося соединения Al_2Se_3 [7, 23]. Со стороны алюминия и селена в системе имеют место невариантные превращения, температуры которых практически совпадают с температурами плавления чистых элементов.

Однако существуют опубликованные данные о наличии и термодинамических исследованиях субселенида алюминия – Al_2Se [85-87].

В сообщении [85, 86] на основании исследования реакции взаимодействия жидких триселенида алюминия и металлического алюминия при 1300-1500 К (1027 -1227 °С) определено давление образующегося газообразного субселенида Al_2Se , описанное уравнением:

$$\lg p_{\text{Al}_2\text{Se}} [\text{мм рт.ст.}] = 9,788 - 11984 \cdot T^{-1}.$$

Теплота образования газообразного Al_2Se при 1400 К составила - $2,5 \pm 8,4$ кДж/моль и - $204,6$ кДж/моль при 293 К.

Авторами [87] масс-спектрометрическими исследованиями паровой фазы установлено присутствие молекул AlSe , Al_2Se и Al_2Se_2 и повышенная летучесть Al_2Se по сравнению с Al_2Se_3 . Энергия диссоциации AlSe найдена равной $339 \pm 12,6$ кДж/моль.

Ранее прямым определением взаимодействия металла с халькогеном в микробомбе Бергло-Рота [88] найдена теплота образования триселенида алюминия Al_2Se_3 , оказавшаяся равной $570 \pm 10,9$ кДж/моль.

В работе [89] отмечено, что субселенид при обычном давлении интенсивно образуется при температуре 1200 °С и распадается при охлаждении на алюминий и Al_2Se_3 .

Вследствие отсутствия данных о величине давления пара Al_2Se_3 нами при расчете границ полей сосуществования расплава и пара определены лишь температуры кипения расплавов при атмосферном давлении и в вакууме селенового края диаграммы состояния (рис.1.10).

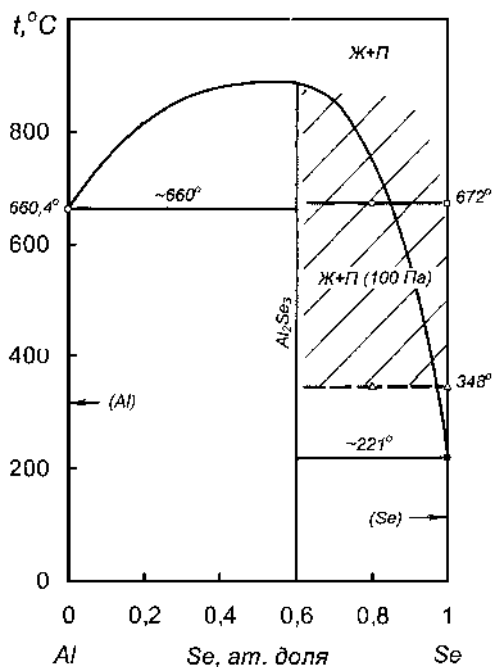


Рис. 1.10. Фазовая диаграмма алюминий-селен

Из-за весьма большой разницы в величинах давления пара селена и триселенида алюминия, имеющего гипотетическую температуру кипения большую, чем у субселенида, найденную на основании приведенной выше температурной зависимости давления пара равной при атмосферном давлении 1735 К (1462 °С), линии температур кипения оказались практически изотермами.

Рассматривая положение областей сосуществования жидкой и паровой фаз, видно, что при дистилляционном разделении системы на составляющие пар будет представлен практически элементарным селеном.

При рафинировании селена, как при атмосферном давлении (101325 Па) так и в форвакууме (100 Па), примесь алюминия будет концентрироваться в кубовом остатке от дистилляции в виде тугоплавкого сесквиселенида алюминия. Технологических затруднений при реализации процесса не предполагается.

Вместе с тем, для уточнения положения границ полей $J+II$ на диаграмме состояния, в том числе, кривых состава пара, а также суждений о дистилляционном разделении сплавов на основе алюминия необходимы дополнительные исследования по летучести составляющих растворов системы Al-Se.

Система галлий-селен. Диаграмма состояния галлий-селен характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии, которая простирается от 7 до 42 ат. % Se [8]. Критическая точка находится при температуре ~ 1000 °C и концентрации ~ 22 ат. % Se. В системе присутствуют три эвтектических равновесия, два из которых со стороны галлия и селена вырождены, а третье протекает по реакции $J \rightleftharpoons GaSe + Ga_2Se_3$ при 884 °C и 55 ат. % Se.

Термодинамические исследования системы ограничиваются работами [90, 91] по определению состава пара сесквиселенида галлия.

Авторами [90] при сублимации кристаллического Ga_2Se_3 при температуре 1070 K (797 °C) из ячейки Кнудсена установлено, что в паровой фазе присутствуют молекулы Ga_2Se и Se_2 , а разложение протекает по реакции :



Энтальпия реакции найдена равной $627,6 \pm 16,7$ кДж/моль. Инконгруэнтный характер испарения сесквиселенида галлия [91, 45], очевидно, является ошибочным.

Из-за отсутствия данных о величине давления пара Ga_2Se_3 , полагая, что давление пара триселенида галлия значительно больше по сравнению с таковым для жидкого селена, в пользу чего свидетельствует величина энтальпии реакции, при расчете границ полей сосуще-

ствования расплава и пара (рис.1.11) определены лишь температуры кипения сплавов селенового края диаграммы состояния.

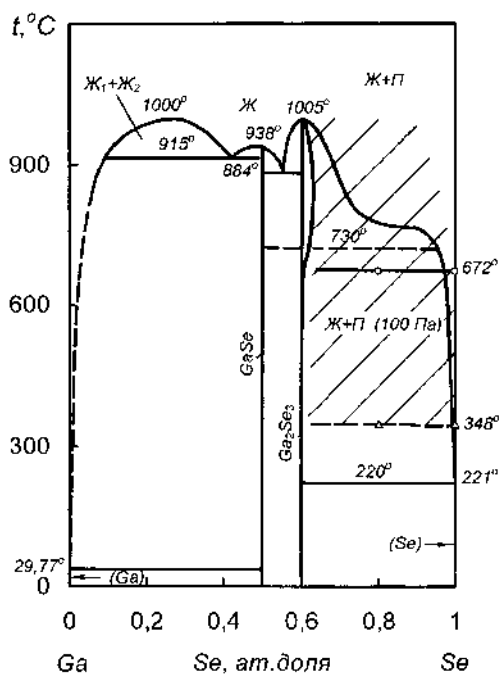


Рис. 1.11. Фазовая диаграмма галлий-селен

Анализируя положение линий, соответствующих температурам кипения сплавов при атмосферном давлении и в вакууме, на диаграмме состояния видно, что при понижении давления до 100 Па поле сосуществования жидкой и паровой фаз накладывается на область $Ga_2Se_3(кр.)+Ж$.

При дистилляционном разделении системы на составляющие паровая фаза будет представлена практически элементарным селеном.

При рафинировании селена, как при атмосферном давлении (101325 Па) так и в форвакууме (100 Па), примесь галлия будет концентрироваться в кубовом остатке от дистилляции в виде тугоплавкого сесквиселенида галлия. Технологических затруднений при реализации процесса не предполагается.

Система индий-селен. В системе установлено существование четырех соединений: In_2Se , InSe , In_5Se_6 и In_2Se_3 [92]. InSe и In_2Se_3 плавятся конгруэнтно при температурах 660 и 900 °С соответственно. Индий и селен образуют вырожденные эвтектики, твердые растворы на основе на их основе практически отсутствуют. В области сплавов, богатых индием, имеет место несмешиваемость в жидком состоянии.

Ход линии ликвидуса со стороны Se при температуре 770 °С представляет собой практически горизонтальный участок, что дает основание предполагать, что в этой области может иметь место второе расслаивание в жидком состоянии.

Термодинамические исследования свойств немногочисленны, выполнены одним коллективом авторов и касаются соединений In_2Se In_2Se_3 [93-95].

В работах [93, 94] изучен процесс сублимация и рассчитаны термодинамические функции In_2Se в широком интервале температур (273-2000 К). Сублимацию исследовали методом измерения давления пара при 285-440 °С. Для расчета термодинамических констант использованы данные ИК-спектров поглощения насыщенного пара над In_2Se , для определения состава пара – электронные спектры насыщенного и ненасыщенного пара до верхней температурной границы 1200 °С. В результате исследований установлено, что полуселенид индия испаряется конгруэнтно, а давление насыщенного пара соответствует зависимости: $\lg p [\text{мм рт.ст.}] = 10,86 - (3,07 \pm 0,26) \lg T - (1510 \pm 130) \cdot T^{-1}$.

При исследовании области гомогенности In_2Se_3 [95] установлено, что ее границы изменяются с температурой от ~60,01 ат.% при 375 °С до ~60,11 ат. % Se при 640 °С, а давление пара в интервале температур 923-1016 К (650 – 743 °С) выражено зависимостью: $\lg p [\text{мм рт.ст.}] = 11,33 - 10850 \cdot T^{-1}$. Полученные данные признаны [45] наиболее достоверными.

Давление пара жидкого триселенида индия не определено. Однако, исходя из того, что теплота плавления его составляет 64 кДж/моль [48], а энтальпия испарения связана с энтальпией сублимации выражением: $\Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{субл}} - \Delta H_{\text{пл}}$ нами определена энтальпия испарения жидкого In_2Se_3 и совместным решением уравнений зависимости давления пара кристаллического и расплавленного халькогенида при температуре плавления (в точке излома) найдена температурная зависимость давления пара жидкого сесквиселенида индия, имеющая вид: $\ln p [\text{Па}] = 24,419 - 17285,4 \cdot T^{-1}$.

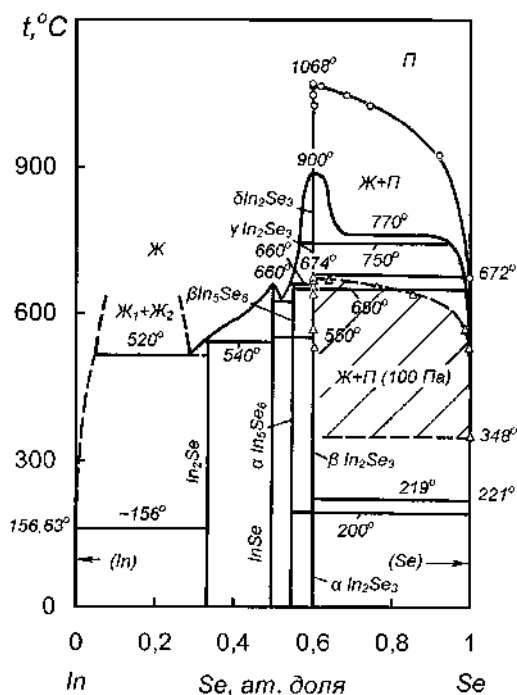


Рис. 1.12. Фазовая диаграмма индий-селен

В связи с очень малой растворимостью селена в сесквиселениде индия фазовый переход жидкость-пар (рис. 1.12) системы рассчитан для интервала концентраций 60-100 ат. % Se, в предположении существования предельно разбавленных растворов селена в In₂Se₃. Селенид индия принят конгруэнтно испаряющимся.

Поле сосуществования расплавов и паровой фазы при атмосферном давлении накладывается на двухфазную область $\delta\text{In}_2\text{Se}_3(\gamma\text{In}_2\text{Se}_3)+\text{Ж}$. Температура горизонтального участка линии ликвидуса почти на 100 °С превышает температуру кипения селена и сплавов на его основе. Последнее требует дополнительных исследований для уточнения фазовых полей равновесной диаграммы состояния.

Понижение давления до 100 Па сдвигает двухфазную область Ж+П на поле $\beta\text{In}_2\text{Se}_3+\text{Ж}$, а состав паровой фазы при этом соответ-

вует практически чистому селену, так как поле жидких растворов вырождено.

При дистилляционном разделении селена от примеси индия, как при атмосферном давлении (101325 Па) так и в форвакууме (100 Па), последний будет концентрироваться в кубовом остатке в виде тугоплавкого сесквиселенида индия. Технологических затруднений при реализации процесса не предполагается.

Система таллий-селен. Исследованию диаграммы состояния системы Tl-Se посвящено значительное количество работ, в частности [96-99]. Один из последних вариантов фазовой диаграммы таллий-селен приведен в справочном издании [37].

В системе установлено образование трех соединений: Tl_2Se , $TlSe$ и Tl_2Se_3 . Первые два плавятся с открытым максимумом при температурах 390 и 330 °С соответственно. Соединение Tl_2Se_3 кристаллизуется по перитектической реакции при 274 °С и претерпевает полиморфное превращение при 192 °С.

Интерес к селенидам таллия, как полупроводникам, обусловил проведение значительное количество физико-химических исследований этих соединений. Рентгенографическому изучению структуры $TlSe$ посвящены работы [100, 101], электронографическому – [102]. Электрические свойства монокристаллов $TlSe$ исследованы авторами [103], плотность и вязкость расплавов системы таллий-селен определены в работе [104].

Определение термодинамических характеристик селенидов и растворов системы таллий селен разными способами выполнено и приведено в работах [7, 105-108].

Шахтахинским М.Г. с сотрудниками с использованием радиоизотопов ^{75}Se и ^{204}Tl на специально разработанном приборе эффузионным методом Кнудсена определено давление пара Tl_2Se , $TlSe$ и Tl_2Se_3 в интервале температур 449-678 К (176-405 °С), 434-630 К (161-357 °С) и 485-685 К (212-412 °С) соответственно [109, 110].

Зависимость давления пара этих соединений выражено уравнениями:

$$\text{для } Tl_2Se - \lg p [\text{мм рт.ст.}] = 9,8052 - 5880,9 \cdot T^{-1},$$

$$\text{для } TlSe - \lg p [\text{мм рт.ст.}] = 12,443 - 6742,2 \cdot T^{-1}$$

$$\text{для } Tl_2Se_3 - \lg p [\text{мм рт.ст.}] = 9,2481 - 7425,5 \cdot T^{-1}.$$

Результаты этих исследований признаны авторами [111] не вполне надежными вследствие методических особенностей. В работе [111] методом эффузии и методом испарения с открытой поверхности с использованием изотопа ^{204}Tl определено давление пара и скорость испарения моноселенида таллия, полученного как в [100].

Давление пара моноселенида таллия определенного, в этом случае, первым способом составило : $\lg p [\text{мм рт.ст.}] = 9,9638 - 7384,6 \cdot T^{-1}$, вторым — $\lg p [\text{мм рт.ст.}] = 11,3501 - 8613,3 \cdot T^{-1}$. Изменение энтальпии испарения — 140,14 и 164,89 кДж/моль соответственно. Данные [109-111] о величинах давления пара селенидов таллия обобщены в работе [112].

Позднее, авторами [113, 114] изопиестическим методом определены давления пара и активности селена и таллия при температуре 860 К (587 °С) во всем интервале концентраций системы (рис. 1.13).

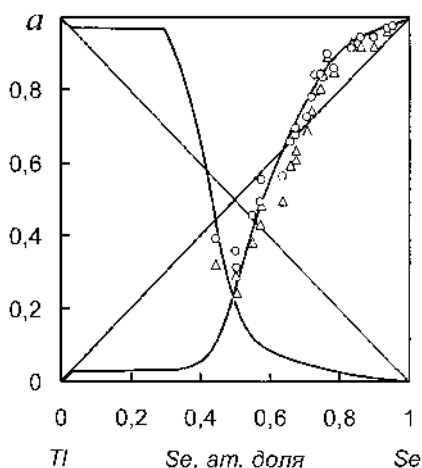


Рис. 1.13. Изотермы активности таллия и селена при 587 °С [114].

При расчете фазового перехода расплав-пар нами использованы величины активности из работы [114]. Парциальные величины давления пара селена и таллия получены произведением величин давления пара селена, определенного нами методом точек кипения [21], и таллия, заимствованного из монографии [3], на активность каждого из элементов. Коэффициент активности в расчетах принят не зависимым от температуры.

Фазовая диаграмма системы таллий-селен с нанесенными полями сосуществования расплавов и паровой фазы при атмосферном давлении и в вакууме (100 Па) приведена рис. 1.14. Исходя из положения границ полей

$П+Ж$ видно, что расплавы могут быть разделены на элементы дистилляционным способом вне зависимости от давления. При понижении давления до форвакуума содержание таллия в паровой фазе уменьшается, при том, что последняя представлена практически чистым селе-

ном. При дистилляционном разделении системы на составляющие таллий будет концентрироваться в кубовом остатке в жидком состоянии.

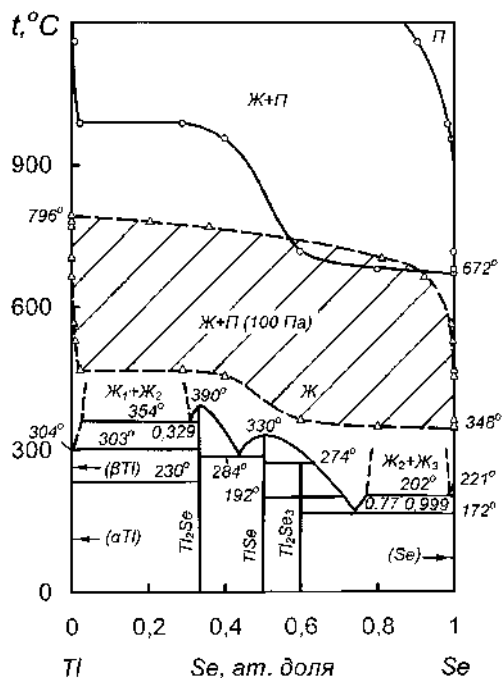


Рис. 1.14. Фазовая диаграмма таллий-селен.

На основании активностей таллия и селена [114] рассчитаны парциальные и интегральная энтропии смешения жидких растворов (табл. I.3. Приложения). Интегральная функция соответствует выражению:

$$\Delta S_{Tl-Se}^{\text{ин}} = -102,71x_{Se}^5 + 336,62x_{Se}^4 - 386,6x_{Se}^3 + 135,08x_{Se}^2 + 17,61x_{Se},$$

Дж/(моль·К)

Парциальные энтропии испарения, рассчитанные на основании величин давления пара, приведены в табл. III.3 Приложения. Интегральная функция может быть рассчитана по уравнению:

$$\Delta S_{Tl-Se}^{enn} = -81,714x_{Se}^4 + 167,013x_{Se}^3 - 59,155x_{Se}^2 - 8,984x_{Se} + 93,18, \\ \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

* * *

Дистилляционное разделение сплавов селена с металлами IIIa подгруппы, вне зависимости от давления возможно с получением практически чистого селена и соответствующих сесквиселенидов, которые будут концентрироваться в кубовом остатке. Технологических затруднений при реализации процесса не предполагается.

1.4. Системы селена с металлами IVa подгруппы

Система германий-селен. Изучению и уточнению диаграммы состояния посвящено значительное количество работ, среди которых [115-119]. Сведения о строении диаграммы состояния практически согласуются между собой в отношении существования двух промежуточных соединений – GeSe и GeSe₂, конгруэнтного плавления GeSe₂ при 740 °С и наличия полиморфизма у GeSe [8]. Однако противоречивы данные о характере образования последней фазы. По данным работы [115] GeSe образуется по перитектической реакции Ж+GeSe₂ ⇌ GeSe при 670 °С и претерпевает полиморфное превращение при 670 °С. В работе [117] эта температура приводится как температура конгруэнтного плавления, а в [120] для той же практически температуры (675±3 °С) приводится другая перитектическая реакция Ж+(Ge) ⇌ GeSe. В работе [119] приводится другой вариант диаграммы при концентрациях до 70 % селена. Присутствуют и другие несовпадения. Нами при нанесении границ полей сосуществования расплавов и паровой фазы использована фазовая диаграмма, приведенная в [8].

Определению давления насыщенного пара моно и диселенида германия и состава паровой фазы посвящен ряд работ. В исследовании [121] методом Кнудсена определено давление пара GeSe для температурного интервала 414-596 °С. Температурная зависимость выражена следующей формулой: $\lg p_{GeSe}[\text{мм рт.ст.}] = 10,728 - 9384,4 \cdot T^{-1}$.

В работе [122] при определении давления пара твердого и жидкого моноселенида германия использован горизонтальный вариант кварцевого манометра с ложкообразной мембраной. Исследование для

кристаллического GeSe выполнено в температурном интервале 859-947 К (586-674 °С), для расплавленного - при 952-1055 К (679-782 °С).

Температурная зависимость давления насыщенного пара твердого селенида германия соответствует выражению:

$$\lg p [\text{мм рт.ст.}] = (10,21 \pm 0,71) - (8090 \pm 640) \cdot T^{-1},$$

$$\text{жидкого} - \lg p [\text{мм рт.ст.}] = (8,83 \pm 0,17) - (6800 \pm 170) \cdot T^{-1}.$$

На основании полученных данных рассчитаны теплоты испарения, сублимации, плавления и образования моноселенида германия.

Авторами [123] методом Кнудсена с непрерывным взвешиванием эффузионной камеры уточнено давление насыщенного пара твердого селенида германия для температурного интервала 605-670 К (332-397 °С). Оно оказалось соответствующим следующему уравнению: $\lg p [\text{мм рт.ст.}] = (10,668 \pm 0,574) - (8680,2 \pm 364) \cdot T^{-1}$.

Термодинамические функции процесса: $\text{GeSe}_{\text{тв}} \leftrightarrow \text{GeSe}_{\text{газ}}$ составили: $\Delta H_{638}^{\circ} = 166,1 \pm 7,1$, и $\Delta H_{298}^{\circ} = 171,5 \pm 8,4$ кДж/моль; $\Delta S_{638}^{\circ} = 168,2 \pm 10,9$, и $\Delta S_{298}^{\circ} = 175,7 \pm 11,3$ Дж/(моль·К).

Полученные значения энтальпии и энтропии испарения близки к данным работы [124]: $\Delta H_{298}^{\circ} = 177,4 \pm 0,8$ кДж/моль и $\Delta S_{298}^{\circ} = 174,1 \pm 1,3$ Дж/(моль·К), в которой методом Кнудсена определено давление пара при 530-730 К (357-457 °С) и масс-спектрометрически – состав паровой фазы. Установлено конгруэнтное испарения моносulfида германия, что хорошо согласуется с данными исследования [125].

Измерение давления пара кристаллического и расплавленного диселенида германия выполнено [126] с использованием мембранного манометра при температурах 899-1008 К (626-735 °С) и 1013- 1051 К (740-778 °С) соответственно. Давление пара над твердым диселенидом германия найдено отвечающим уравнению:

$$\lg p [\text{мм рт.ст.}] = (10,082 \pm 0,52) - (8439 \pm 500) \cdot T^{-1},$$

температурная зависимость давления над жидким GeSe_2 соответствует зависимости: $\lg p [\text{мм рт.ст.}] = (7,941 \pm 0,69) - (6237 \pm 700) \cdot T^{-1}$. Установлено, что при переходе диселенида германия в паровую фазу преобладает процесс сублимации.

В связи с этим при расчете границ парожидкостного равновесия нами принято конгруэнтное испарение GeSe_2 . В пользу такого допущения свидетельствует величина степени диссоциации в паровой фазе аналога диселенида германия – дисульфида германия, которая при 700°C не превышает 15 % [127].

Из-за отсутствия данных о величинах давления пара компонентов во всем концентрационном интервале рассчитаны границы фазового перехода жидкость-пар только для квазибинарной системы $\text{GeSe}_2\text{-Se}$ (рис. 1.15).

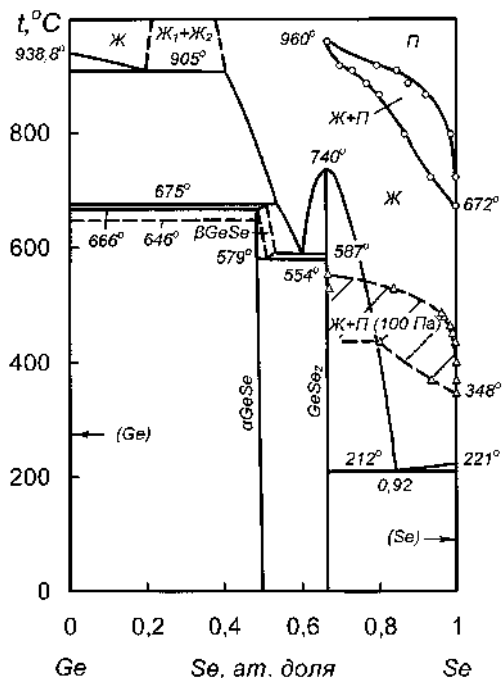


Рис. 1.15. Фазовая диаграмма германий – селен.

При этом величины давления насыщенного пара диселенида германия заимствовано из работы [126], а отклонение от закона идеальных растворов принято умеренно отрицательным, как это имеет место в системах с образованием промежуточных соединений.

Видно, что при разделении системы испарением паровая фаза будет обогащена селеном, а германий в виде диселенида будет концентрироваться в остатке от дистилляции.

При атмосферном давлении степень обогащения пара селеном, исходя из положения кривых кипения и состава паровой фазы, значительно меньше, чем при низком давлении. При понижении технологического давления до 100 Па поле $Ж+П$ сдвигается на двухфазную область $GeSe_{2\text{ тв}}+Ж$, однако паровая фаза при 100 Па будет представлена практически чистым селеном до накопления в остатке от дистилляции преобладающего количества кристаллического $GeSe_{2\text{ тв}}$.

Система олово-селен. В системе существуют два соединения: $SnSe$ и $SnSe_2$, плавящиеся конгруэнтно при температурах 880 и 675 °С соответственно [37]. При 625 °С и концентрации 61 ат. % Se кристаллизуется эвтектика $SnSe+SnSe_2$. Эвтектики со стороны олова и селена вырождены.

Термодинамическим исследованиям твердого селенида олова посвящен ряд работ [127-135]. В исследовании [128] определено давление насыщенного пара селенида олова при 569-647 °С, представленное в виде зависимости $\lg p_{SnSe} [\text{мм рт.ст.}] = 8,696 - 9186,6 \cdot T^{-1}$, и определена теплота сублимации, равная 175,7 кДж/моль. Авторами [129] методом Кнудсена определено давление пара $SnSe$ при 793-853 К (520-580 °С) и рассчитана энтальпия сублимации, равная 210,7 кДж/моль при нормальных условиях. В исследовании [130] уточнена диаграмма состояния системы олово-селен в интервале концентраций 40-100 ат. % селена и приведена методика синтеза диселенида олова в кварцевых ампулах выдержкой при 750-800 °С в течение 3-4 часов и медленным охлаждением во избежание диссоциации $SnSe_2$ в расплаве.

В работе [131] методом э.д.с. исследовали термодинамические свойства сплавов системы олово – селен в области $SnSe-SnSe_2$ при температурах 435-485 °С. Стандартная энтальпия образования $SnSe$ определена равной $-22,6 \pm 0,5$ ккал/моль, $\Delta S_{298} = +1,2 \pm 1,1$ э.е. Энтальпия образования $SnSe_2$ равна $-29,8 \pm 0,3$ ккал/моль, $\Delta S_{298} = -4,1 \pm 0,6$ э.е.

В работе [132] давление пара определено торзионным методом Лэнгмюра при 726-879 К (453-606 °С). Энтальпия сублимации найдена равной 220,9 кДж/моль. Авторами [133] определены теплота плавления селенидов и теллуридов олова и свинца. В [134] методом высо-

котемпературной калориметрии определена теплота образования жидкого селенида олова при 1243 К (970 °С), равная 41,4 кДж/моль.

Сведения о давлении и составе пара над твердым селенидом олова обобщены в [45]. В указанной работе систематизированы данные о халькогенидах металлов по величине и составу пара. Установлено, что пар над твердым селенидом олова представлен в основном молекулами SnSe. Димеры Sn_2Se_2 , а также Se_2 содержатся в паре в незначительных количествах: при 997-979К по отношению к SnSe 0,4 и 0,01% соответственно. То есть твердый селенид олова испаряется конгруэнтно. Высший селенид олова (SnSe_2) при испарении термически не устойчив и разлагается до моноселенида олова с выделением пара селена [45, с.67].

Сведения о давлении пара над жидкими сплавами системы олово-селен ограничены работой [69], в которой приведены данные о величине давления пара селена в системе олово-селен над расплавами в интервале концентраций 0-25 ат.% Se, и кратким сообщением о величине давления пара над жидким SnSe [135]. То есть равновесие жидкость-пар в системе практически не исследовано.

В связи с тем, что примесь олова является одной из основных в селене, нами определены величины давления насыщенного пара над жидкими сплавами и рассчитаны границы полей сосуществования жидкости и пара при атмосферном и низких давлениях фазовой диаграммы системы олово-селен.

Для приготовления сплавов использованы олово (99,99 масс. %) и селен особой чистоты с содержанием 99,996 мас.% основного элемента. Сплавы готовили в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре, на 50 °С превышающей температуру плавления, и выдержке 8 часов. В связи с тем, что в системе существуют два соединения селенид олова и диселенид олова с крайне узкими областями гомогенности, сплавы указанных составов (39,95 мас. % Se+ 60,05 мас. % Sn и 57,1 мас. % Se+ 42,9 мас. % Sn соответственно) готовили при выдержке 24 часа с перемешиванием путем встряхивания. Расплавы селенида олова в ампуле закачивали в воде, диселенида – в соответствии с методикой [130] охлаждали с печью. Рентгенофазовым анализом в первом случае идентифицирована монофаза SnSe, во втором – в пробе обнаружено 98,2 % SnSe_2 и 1,8 % Se.

О качественном составе пара селенидов олова судили по изменению состава конденсата после дистилляции в вакууме (30 Па). Кон-

денсат при испарении моноселенида олова при 900°C получен без разделения по зонам конденсации, по данным рентгенофазового анализа представлен фазой SnSe, что косвенно подтвердило конгруэнтный характер испарения моноселенида олова.

Конденсат дистилляции расплавленного диселенида олова при 700°C в форвакууме разделен по зонам конденсации по мере понижения температуры при удалении от испарителя. По данным рентгенофазового анализа конденсат, полученный при наиболее высокой температуре, представлен фазой SnSe (96,6 %) и 3,4% селена. В конденсате средней зоны обнаружено до 1,5 % SnSe₂, SnSe 92,7 % и 5,9 % Se. Конденсат из наиболее удаленной от испарителя зоны представлен в основном селеном. Это, несмотря на неравновесные условия процесса, свидетельствовало о диссоциации диселенида олова не только в жидкой фазе, как это указано в [130], но и при переходе в паровую фазу по необратимой реакции. На этом основании считали, что паровая фаза над SnSe₂ состояла преимущественно из селена и молекул селенида олова.

С учетом изложенного диаграмму состояния олово-селен рассматривали как две самостоятельные бинарные: Sn-SnSe и SnSe-Se. При оценке величины давления пара граничных составляющих в обеих системах была отмечена большая разница в величинах давления пара селенида олова по отношению к олову и селена - к селениду олова. Это сделало предпочтительным использование метода определения давления пара по точкам кипения (изотермический вариант), основанного на резком увеличении скорости испарения летучего компонента с понижением давления вблизи выравнивания давления насыщенного пара SnSe или Se и заданного давления инертного газа. Так как в этом случае происходило испарение только одного из составляющих бинарную систему (селена или селенида олова), не требовался молекулярный состав пара, что без значительной ошибки позволило определить давление пара летучих компонентов. Состав паровой фазы над сплавами при температуре кипения, рассчитанной на основании давления пара, определенного методом точек кипения, в системе SnSe-Se уточнен для нескольких составов статическим методом (косвенный вариант).

Величины давления пара компонентов расплава приведены в табл. 1.2. [136].

Таблица 1.2. Давление пара составляющих системы олово – селен

Содержание Se* в сплаве, ат. %	Темпера- тура, К	Давление пара, кПа:					
		Sn**	SnSe			Se	
9,8	1073	$2,45 \cdot 10^{-7}$	0,40	0,67	0,19	-	-
	1273	$3,71 \cdot 10^{-5}$	4,80	5,99	7,17	-	-
10,0	1023	$5,65 \cdot 10^{-8}$	0,15	0,28	5,16	-	-
	1073	$2,68 \cdot 10^{-7}$	5,16	5,82	5,54	-	-
20,0	1123	$2,00 \cdot 10^{-6}$	0,95	0,96	1,20	-	-
	1273	$6,18 \cdot 10^{-5}$	7,01	7,97	7,49	-	-
40,0	1173	$3,64 \cdot 10^{-6}$	1,60	2,67	2,00	-	-
	1273	$3,01 \cdot 10^{-5}$	8,90	9,04	9,15	9,10	-
50,0	1173	-	1,79	2,13	2,27	3,33	-
	1273	-	8,00	9,73	11,16	10,00	-
66,7	973	-	$3,94 \cdot 10^{-2**}$			8,67	10,83
	1073	-	$3,09 \cdot 10^{-1}$			21,33	38,80
76,3	923	-	$6,27 \cdot 10^{-3}$			8,65	8,12
	1073	-	$1,65 \cdot 10^{-1}$			75,84	86,34
86,4	873	-	$3,01 \cdot 10^{-4}$			9,23	11,93
	973	-	$4,21 \cdot 10^{-3}$			49,71	55,33
93,1	823	-	$5,21 \cdot 10^{-6}$			6,73	8,55
	973	-	$5,67 \cdot 10^{-4}$			93,80	90,50
100	723	-	-			2,11	1,70
	873	-	-			31,55	27,22

Примечание: * - остальное олово; ** - здесь и ниже расчетные данные.

Результаты сопоставления состава паровой фазы над некоторыми сплавами, рассчитанного на основании давления пара, определенного методом точек кипения и состава пара при температуре кипения, измеренные косвенным вариантом статического метода, приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3. Экспериментально определенный и расчетный составы пара при температуре кипения

Состав сплава, ат. %		Температура кипения, °С	Состав паровой фазы, ат. %			
			эксперимент		расчет	
олово	селен		олово	селен	олово	селен
47,50	52,50	1004±3	7,85	92,15	4,87	95,13
45,00	55,00	963±3	0,32	99,68	2,67	97,33
30,00	70,00	862±3	0,01	99,99	0,39	99,61
15,00	85,00	754±3	0,01	99,99	0,02	99,98

Из табл. 1.3 видно хорошее совпадение данных, полученных на основании предположения о преимущественном испарении селена в системе селенид олова – селен, и химического анализа конденсата равновесной паровой фазы при определении статическим методом.

Имеющиеся различия в составе паровой фазы обусловлены, по нашему мнению, погрешностями химического анализа и экспериментов.

Величины давления пара моноселенида олова и олова в системе Sn-SnSe и селена и моноселенида олова в системе SnSe-Se различаются не менее чем на шесть и два порядка соответственно, что свидетельствует о возможности практически полного разделения компонентов дистилляционными методами.

Давление пара над конгруэнтно испаряющимся жидким моноселенидом олова (50 ат. % Se+50 ат. % Sn) соответствует зависимости:

$$\ln p_{\text{SnSe}} [\text{Па}] = 26,037 - 21452 \cdot T^{-1}.$$

Экстраполяцией на область высоких температур определена температура кипения жидкого селенида олова, равная 1478 К (1205°C). Рассчитанное на основании величин давления пара изменение энтальпии испарения жидкого моноселенида олова соответствует

$$\Delta H_{\text{SnSe}}^{\text{ëи}} = 178,36 \text{ кДж/моль, энтропии испарения - } \Delta S_{\text{SnSe}}^{\text{ëи}} = 120,65 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Суммарное (из-за разложения на моноселенид и селен) давление пара над жидким диселенидом олова соответствует выражению:

$\ln p_{(SnSe+Se)} [Па] = 23,371 - 13800 \cdot T^{-1}$. Температура кипения жидкого сплава, соответствующего составу диселенида олова, равна 1165 К (892°C).

Экспериментальные данные для каждого состава сплавов аппроксимировали уравнением Аррениуса: $\ln p_i = B - A \cdot T^{-1}$. Далее, описывая зависимость коэффициентов A и B от концентрации SnSe (x_{SnSe}) или Se (x_{Se}), получали температурно-концентрационную зависимость давления пара каждого из них в виде $\ln p_i = f(x_i, T)$. При этом давление пара селенида олова и олова в двойных системах Sn-SnSe и SnSe-Se соответственно определено интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема.

Полученные, таким образом, зависимости $\ln p_{SnSe} [Па] = f(x_{SnSe}, T)$ и $\ln p_{Sn} [Па] = f(x_{Sn}, T)$ для системы Sn-SnSe, а также $\ln p_{SnSe} [Па] = f(x_{SnSe}, T)$ и $\ln p_{Se} [Па] = f(x_{Se}, T)$ для системы SnSe-Se позволили рассчитать [137] границы фазового перехода жидкость-пар: температуру кипения и соответствующий ей состав пара в системе олово-селен (рис. 1.16).

На диаграмме состояния присутствуют две области сосуществования жидкости и пара, соприкасающихся при содержании селена в сплаве 0,5 ат. долей, что соответствует соединению SnSe. При понижении давления поле жидкость+пар ($\mathcal{K}+II$) сдвигается на область $\mathcal{K}+SnSe$ в квазибинарной диаграмме Sn-SnSe и на область $\mathcal{K}+Se$ на диаграмме SnSe-Se. Причем селенид олова присутствует при этих условиях в виде твердой фазы. То есть при рафинировании олова от примеси селена последний будет полно в одну стадию переходить в паровую фазу в виде селенида. Рафинирование селена от примеси олова в вакууме будет сопровождаться кристаллизацией из расплава диселенида олова с концентрацией его в кубовом остатке. В связи с тем, что поле жидких растворов вблизи селенового края диаграммы состояния практически вырождено, кристаллизация будет происходить с началом дистилляционного процесса.

В области низких давлений при пересечении линии ликвидуса из раствора кристаллизуется диселенид олова с весьма малым избыточным содержанием селена, но состав жидкой фазы остается постоянным, то есть концентрационная зависимость температуры кипения в вакууме является практически изотермой. Присутствие твердой фазы

в сплаве может затруднить дистилляционный процесс очистки селена при непрерывном осуществлении технологии. Вместе с тем, паровая фаза над сплавами этой части диаграммы состояния при низком давлении практически полностью будет представлена селеном.

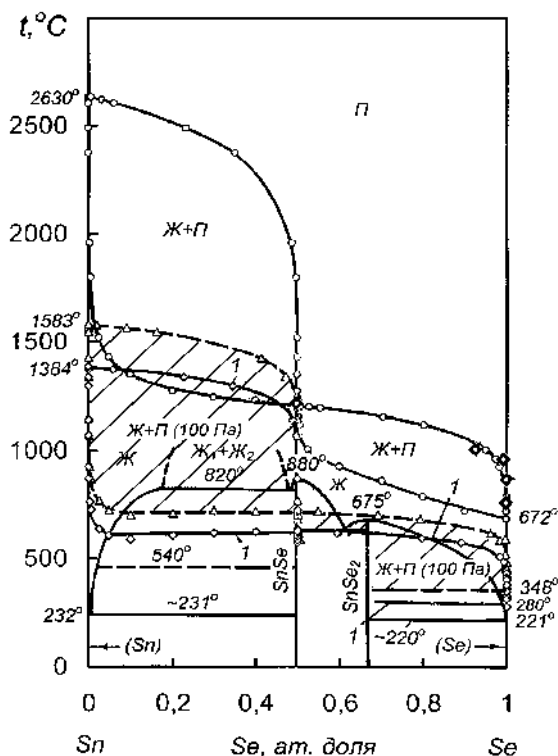


Рис. 1.16. Фазовая диаграмма олово-селен:
1 – при давлении 10 Па

На основании активностей компонентов и величин давления пара рассчитаны изменения энтальпий и энтропий образования и испарения сплавов системы олово-селен (таблицы I.4, II.1, III.4, IV.1 Приложения) [138].

Система свинец-селен. Изучением фазового состава и уточнением диаграммы состояния занималось достаточное количество ис-

следователей, в том числе [139-142]. В окончательном варианте диаграмма представлена в [92]. 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 [143] 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 [144] 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 [145] также методом Кнудсена определено давление пара селенида свинца при 936-1016 К.

В работе [146] 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±4 кДж/моль.

Термодинамические характеристики и свойства селенида свинца обобщены в публикациях [7, 45, 147].

При исследовании характера испарения селенида свинца по временной развертке эмиссионного спектра исследователями [148] отмечен инконгруэнтный характер испарения соединения. Однако в монографии [45] 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) [149, 150].

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 $\ln p_{PbSe}[Па] = f(x_{PbSe}, T)$ и $\ln p_{Pb}[Па] = f(x_{Pb}, T)$ для системы Pb-PbSe, а также $\ln p_{PbSe}[Па] = f(x_{PbSe}, T)$ и $\ln p_{Se}[Па] = f(x_{Se}, T)$ для системы PbSe-Se и на их основе [3, 151] границы фазового перехода жидкость-пар при атмосферном давлении и в вакууме (рис. 1.17).

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°C) селенового края диаграммы состояния лишь на 9° превышает эвтектическую температуру (678°C). 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.

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.

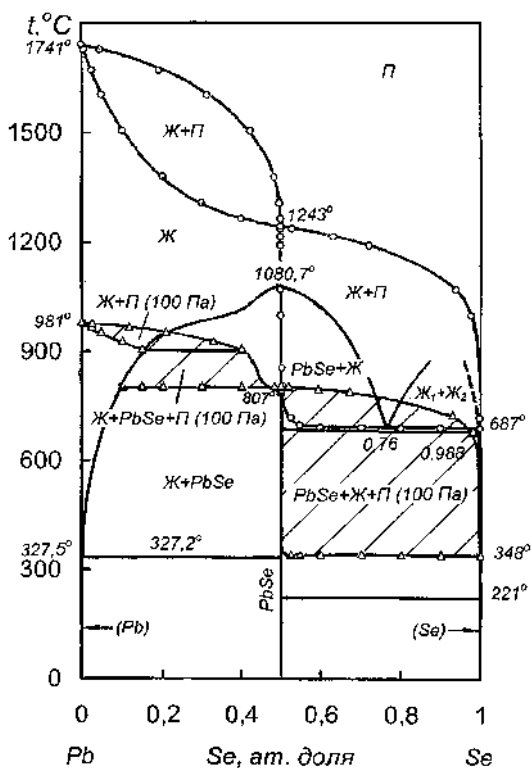


Рис. 1.17. Фазовая диаграмма свинец-селен.

На основании активностей компонентов и величин давления пара рассчитаны изменения энтальпий и энтропий образования и испарения сплавов системы свинец-селен (таблицы I.5, II.2, III.5, IV.2 Приложения).

* * *

Исходя из изложенного, дистилляционное разделение сплавов селена с металлами IVa подгруппы, вне зависимости от давления возможно с получением практически чистого конденсата селена и соот-

ветствующих диселенида германия и моноселенидов олова и свинца, которые будут концентрироваться в кубовом остатке. Технологических затруднений при реализации процесса не предполагается.

1.5. Системы селена с элементами Va подгруппы

Система мышьяк-селен. В системе установлено существование трех соединений [23]. Фаза As_2Se_3 образуется с открытым максимумом при 375°C и, вероятно, при температуре ниже 180°C участвует в эвтектической кристаллизации с (Se). При 264°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°C .

Большая часть опубликованных работ по термодинамике системы посвящена изучению диаграммы состояния As-Se и образующихся соединений [152-157].

В [152] 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 $200\text{--}300^\circ\text{C}/\text{мин.}$. Интерес обусловлен использованием селенидов в полупроводниковой технике.

В исследованиях [153-155] установлено, что стеклообразное состояние в системе простирается для сплавов с содержанием от 5 до 60 ат. % As. В системе существует соединение AsSe (280°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 области от 47 до 55 ат. % As. Частные диаграммы состояния Se - As_2Se_3 , As_2Se_3 - AsSe , AsSe – As носят эвтектический характер.

В исследовании [156] 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 состоя-

нии 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 [157] в калориметре с изотермической оболочкой исследованы стеклообразные и кристаллические сплавы системы As – Se в интервале составов $\text{AsSe}_{0,8}$ – $\text{AsSe}_{4,0}$. Из значений теплот образования кристаллических сплавов $\text{AsSe}_{1,1}$, $\text{AsSe}_{1,2}$, $\text{AsSe}_{1,31}$ и $\text{AsSe}_{1,5}$, 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 [158].

При исследовании характера испарения селена с примесью мышьяка из открытых лодочек [159] 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 [160] 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:

$\text{As}_2\text{Se}_3_{\text{тв.}} = 0,0168 \text{ As}_2\text{Se}_3_{\text{г}} + 0,0775 \text{ As}_2\text{Se}_2_{\text{г}} + 0,155 \text{ AsSe}_{\text{г}} + 0,259 \text{ As}_2_{\text{г}} + 0,285 \text{ As}_4_{\text{г}} + 0,132 \text{ Se}_2_{\text{г}} + 0,396 \text{ Se}_6_{\text{г}}$.

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 [161] статическим методом с помощью кварцевого мембранного манометра определено давление насыщенного пара над **расплавами** селенида (As_2Se_3) и теллурида мышьяка до температуры 1200 К. 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) [162]. 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: $\lg p [\text{мм рт.ст.}] = - (7842 \pm 328)/T + 14,170 \pm 0,208$ (469-543 K). Теплота сублимации As_2Se_2 равна $35,9 \pm 1,5$ ккал/моль (при средней температуре 506 K).

Из-за отсутствия данных о величинах давления пара компонентов границы фазового перехода жидкость-пар рассчитаны только для квазибинарной системы As_2Se_3 -Se (рис. 1.18) с допущением умеренного отрицательного отклонения системы от закона Рауля.

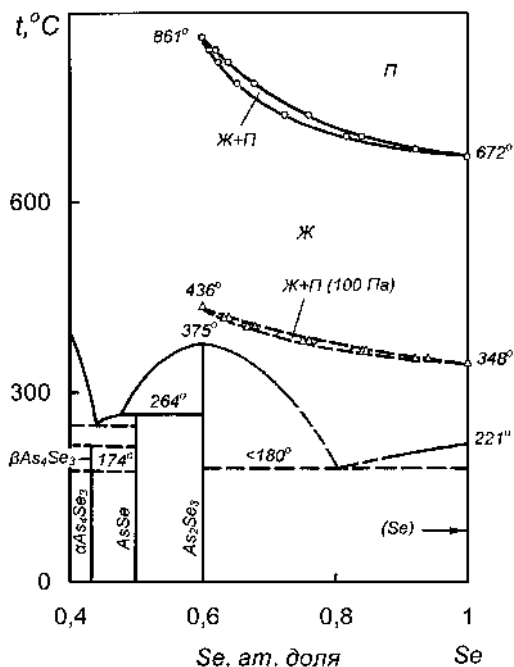


Рис. 1.18. Фазовая диаграмма мышьяк-селен

При этом давление пара над жидким сесквиселенидом мышьяка заимствовано из исследования [161], преобразованное нами к виду: $\lg p_{(\text{As}_2\text{Se}_3)_{\text{ж}}} [\text{Па}] = 11,534 - 13085 \cdot T^{-1}$.

Исходя из положения границ полей ($JK+II$) 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 ($JK+II$) по температуре.

Система сурьма-селен. В системе присутствует область несмешиваемости в жидком состоянии [163, 164, 37]. Установлено существование соединения Sb_2Se_3 , температура плавления которого по данным различных работ колеблется в пределах 575-617 °С.

Физико-химическими исследованиями жидких сплавов занимался ряд исследователей. Авторами [165] измерены кинематическая вязкость и плотность расплавов в интервале составов 40 мол. % Sb_2Se_3 + 60 ат. % Se – 20 мол. % Sb_2Se_3 + 80 ат. % Sb от температуры плавления до 1100-1200 °С.

В работе [166] 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.

Изучением поведения сесквиселенида сурьмы при возгонке в вакууме занимались авторы работы [167] и установили конгруэнтный характер испарения.

Масс-спектрометрическим определением состава пара над Sb_2Se_3 установлено [168, 169] преобладающее присутствие молекул $SbSe$, вдвое меньшее количество Sb_2Se_2 , втрое – Sb_2Se_3 и далее, по нисходящей: Sb_3Se , Sb_4Se_4 , Sb_4Se_3 , Sb_3Se_3 , Sb_3Se_2 , Se_2 , Sb_2Se_4 и весьма малое количество Sb_2Se_4 .

Определение давления пара сесквиселенида сурьмы с использованием радиоизотопов в интервале температур 491-687 К (218-414 °С) выполнено в исследованиях [73, 110]. Температурная зависимость давления пара соответствовала выражению: $\lg p[\text{мм рт.ст.}] = 8,7906 - 6432,3 \cdot T^{-1}$.

Давление пара над жидким селенидом сурьмы в интервале температур 550-868 °С (823-1201 К) определено статическим методом с использованием кварцевого мембранного манометра в исследовании [170]. Результаты определений описаны уравнением: $\lg p[\text{мм рт.ст.}] = (8,4130 \pm 0,0328) - (7220,4 \pm 250) \cdot T^{-1}$.

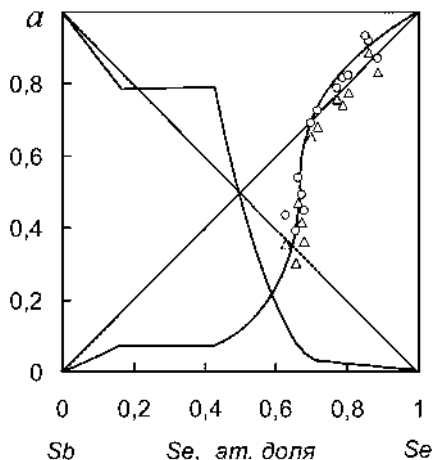


Рис. 1.19. Изотермы активности сурьмы и селена при 721 °С [114].

Позднее, авторами [113, 114] изопиестическим методом определены давления пара и активности селена и сурьмы при температуре 994 К (721 °С) во всем интервале концентраций системы (рис. 1.19).

При расчете фазового перехода расплав-пар нами использованы величины активности из работы [114]. Парциальные величины давления пара селена и сурьмы получены произведением величин давления пара селена, определенного нами методом точек кипения [21], и таллия, заимствованного из монографии [3], на активность каждого из элементов. Коэффициент активности в расчетах принят не зависимым от температуры.

Исходя из положения границ полей $\Pi + \mathcal{K}$ видно, что сплавы могут быть разделены на элементы дистилляционным способом при атмосферном давлении. При понижении давления до форвакуума поле $\mathcal{K} + \Pi$ (100 Па) накладывается на двухфазную область $Sb_2Se_3 + \mathcal{K}$, то есть при испарении селена и достижении линии ликвидуса (в изотермических условиях) дистилляция будет сопровождаться кристаллизацией Sb_2Se_3 с концентрацией последнего в кубовом остатке.

Фазовая диаграмма системы сурьма-селен с нанесенными полями сосуществования расплавов и паровой фазы при атмосферном давлении и в вакууме (100 Па) приведена рис. 1.20.

При малом содержании сурьмы в расплаве концентрация ее в паре будет весьма незначительна. При переработке расплавов сурьмяного

края диаграммы состояние содержание сурьмы в конденсате будет заметным.

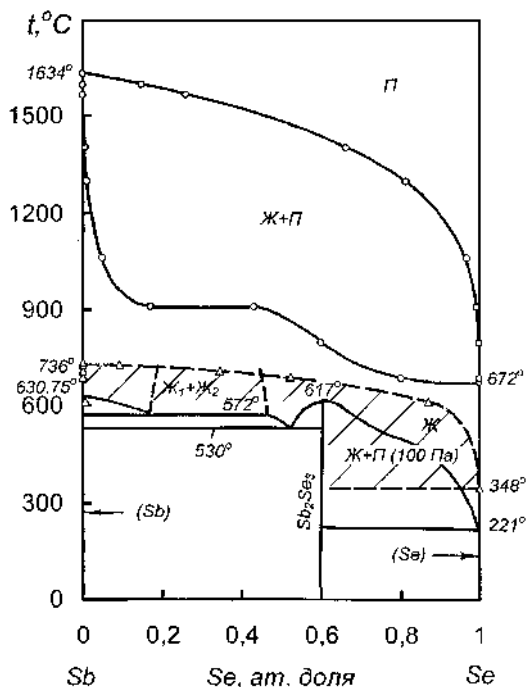


Рис. 1.20. Фазовая диаграмма сурьма-селен.

На основании активностей сурьмы и селена [114] рассчитаны парциальные и интегральная энтропии смешения жидких растворов (табл. I.6. Приложения). Интегральная функция соответствует зависимости:

$$\Delta S_{\text{Sb-Se}}^{\text{ин}} = 259,75x_{\text{Se}}^5 - 596,88x_{\text{Se}}^4 + 437,47x_{\text{Se}}^3 - 146,37x_{\text{Se}}^2 + 46,03x_{\text{Se}},$$

Дж/(моль·К)

Парциальные энтропии испарения, рассчитанные на основании величин давления пара, приведены в табл. III.6 Приложения. Интегральная функция может быть рассчитана по уравнению:

$$\Delta S_{\text{Sb-Se}}^{\text{энт}} = 24,894x_{\text{Se}}^3 + 9,194x_{\text{Se}}^2 + 11,532x_{\text{Se}} + 64,72, \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Система висмут-селен. В системе наблюдается протекание монотектической реакции при температуре 618 °С в богатой селеном части диаграммы состояния [171, 7, 172, 23], а также образование трех соединений Bi_2Se_3 , BiSe и Bi_3Se_2 , из которых первое плавится конгруэнтно при 706 °С, два других образуются по перитектическим реакциям.

При калориметрическом исследовании богатой висмутом области системы [173] установлено, что теплота смешения отрицательна, растворимость селена в жидком висмуте составляет 2,30; 5,03 и 8,57 ат. % при температурах 573, 623 и 673 К. Теплота образования соединения Bi_2Se при тех же температурах - 3,99; - 3,5; -3,1 ккал/г-атом соответственно.

Рентгенографическими исследованиями сплавов установлено существование относительно широкой области твердых растворов крайними членами соединений [174]. Термодинамические исследования и описание системы висмут-селен выполнено авторами [175, 176].

Определению давления пара составляющих в системе висмут-селен посвящен ряд работ. Авторами [177] методом точки росы определено давление пара селена в интервале 500-800 °С, соответствующее выражению: $\lg p[\text{мм рт.ст.}] = 8,0886 - 4989,5 \cdot T^{-1}$, и построена p - T диаграмма состояния для концентраций в интервале 0,531-100 ат. % Se, а точка плавления соединения Bi_2Se_3 определена равной 704 °С

Методом Кнудсена со взвешиванием эффузионной камеры [178] определено кажущееся давление пара сесквиселенида висмута при 747-896 К (474-623 °С), соответствующее зависимости:

$\lg p[\text{мм рт.ст.}] = - (10973 \pm 280)/T + (10,665 \pm 0,018)$. Молекулярная масса пара в расчетах принята равной таковой для Bi_2Se_3 . При проведении исследований наблюдали конденсацию элементного селена, что свидетельствовало о диссоциативном испарении соединения.

Масс-спектрометрический анализ паровой фазы над жидким сесквиселенидом сурьмы показал наличие молекул Bi_2 , BiSe и Se_2 [179, 168].

В исследовании [180] авторами методом Кнудсена при 735-897 К (462-624 °С) и методом Лэнгмюра по потере веса камеры с веществом при 794-900 К (521-627 °С) измерено давление насыщенного пара твердого селенида висмута Bi_2Se_3 , отличающееся в каждом из методов определения. Давление пара, определенное методом эффузии, описано уравнением: $\lg p[\text{мм рт.ст.}] = - (11890 \pm 818)/T + (12,222 \pm 1,036)$.

При изучении этими же авторами [181] состава конденсата в пределах точности рентгенофазового анализа иных фаз кроме Bi_2Se_3 не обнаружено, на основании чего, сделан вывод о том, что процесс термической диссоциации халькогенида является побочным.

В исследованиях [113, 114] изопиестическим методом определены давления пара, и на их основе активности селена и висмута при температуре 994 К (721 °С) во всем интервале концентраций системы (рис. 1.21).

Данные [114] использованы при расчете фазового перехода расплав-пар. Парциальные величины давления пара селена и висмута получены произведением величин давления пара селена, определенного нами методом точек кипения [21], и

висмута, заимствованного из работы [3], на активность каждого из элементов. Коэффициент активности в расчетах принят не зависящим от температуры.

Фазовая диаграмма системы висмут-селен с нанесенными границами полей сосуществования расплавов и паровой фазы при атмосферном давлении и в вакууме приведена рис. 1.22.

Анализируя положение границ полей сосуществования жидкой и паровой фаз можно видеть, что сплавы могут быть разделены на элементы дистилляционным способом при атмосферном давлении. При понижении давления до форвакуума поле $\text{Ж}+\text{П}$ (100 Па) накладывается на двухфазную область $\text{Bi}_2\text{Se}_3+\text{Ж}$, то есть при испарении селена дистилляция будет сопровождаться кристаллизацией Bi_2Se_3 с концентрацией последнего в кубовом остатке. При этом содержании висмута в паре будет весьма незначительно.

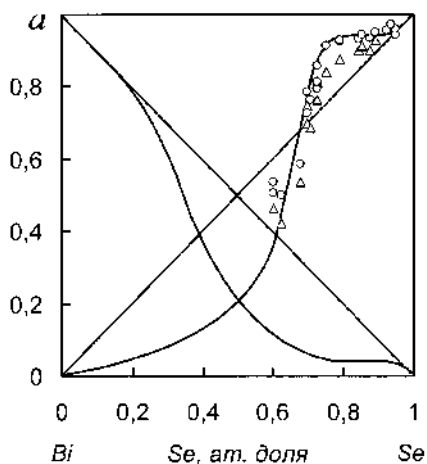


Рис. 1.21. Изотермы активности висмута и селена при 721 °С [114].

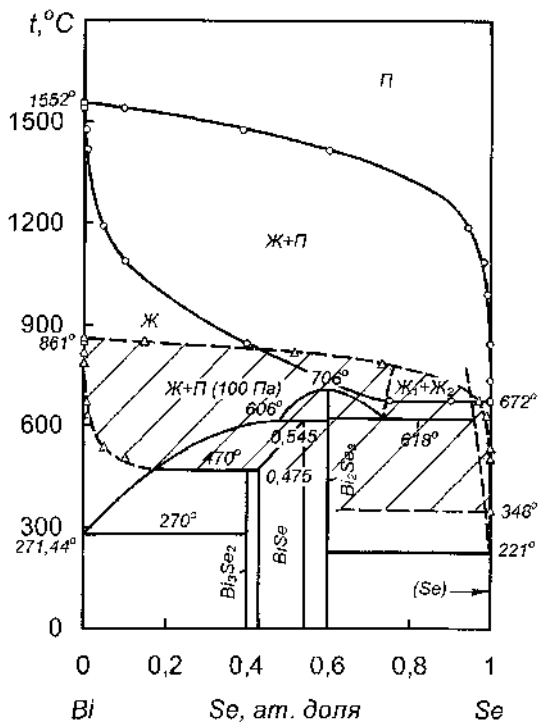


Рис. 1.22. Фазовая диаграмма висмут-селен

На основании активностей висмута и селена [114] рассчитаны изменения парциальных и интегральной энтропии образования жидких растворов (табл. I.7. Приложения). Функция последней соответствует зависимости:

$$\Delta S_{Bi-Se}^{\text{ли}} = -1068,3x_{Se}^6 + 3232,5x_{Se}^5 - 3611,6x_{Se}^4 + 1807,5x_{Se}^3 - 431,85x_{Se}^2 + 71,75x_{Se}, \quad \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$$

Парциальные энтропии испарения приведены в табл. III.7 Приложения. Интегральная функция имеет вид:

$$\Delta S_{Bi-Se}^{énr} = 47,351x_{Se}^2 - 31,391x_{Se} + 94,38, \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

* * *

Исходя из изложенного, дистилляционное разделение сплавов селена с элементами Va подгруппы: сурьмой и висмутом не предполагает технологических затруднений.

Разделение селена и примеси мышьяка трудно осуществимо, вследствие малого размера полей сосуществования расплавов и пара по температуре. Паровая фаза будет несколько обогащена по селену, однако для получения чистого селена потребуется большое количество циклов испарение-конденсация. Кроме того, понижение давления от атмосферного до 100 Па ухудшает условия такого разделения вследствие сужения размеров поля ($J+II$).

1.6. Системы селена с халькогенами

Система селен-сера. Ориентировочная диаграмма состояния Se-S [37] построена по результатам термического и дилатометрического анализов в работе [38]. В системе образуется фаза γ по перитектической реакции при температуре 160 °С и содержании серы 17 ат. %.

Физико-химические исследования посвящены, в основном, исследованию парожидкостного равновесия. Одним из наиболее ранних является исследование [182], 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 °С занимались авторы исследования [183]. Для определения величин давле-

ния 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 [184] 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 °C 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 [185] 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 [186] 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 средне взвешенным 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 °C основная масса селена находится в связанном состоянии.

Масс-спектрометрические исследования [187] твердых образцов сплава серы с селеном (20 масс. %) при температуре 90 °C 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 [188] расчетом на основании имеющихся данных по давлению пара и термодинамическим характеристикам полимеров селена в паровой фазе установлено, что при температурах более 900 K основной составляющей является Se_2 , при меньших температурах – более тяжелые полимеры: Se_5 , Se_6 и Se_7 .

Авторами [189] 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 °C 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 [190] 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 [191], 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 [187], 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. 1.4.

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

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

Таблица 1.4. Величина суммарного давления пара в системе Se-S и температура их кипения

Со- держ . S*, ат. доля	Тем- пера- тура, °C	Суммарное давление пара, кПа				Коэффициенты уравнения $\ln p_{\text{сум}} [Па]=$ -A/T+B		Т-ра кипе ния, °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.								

В работе [182] 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. 1.23) и полученных в работе [182] видно хорошее согласование результатов определения.

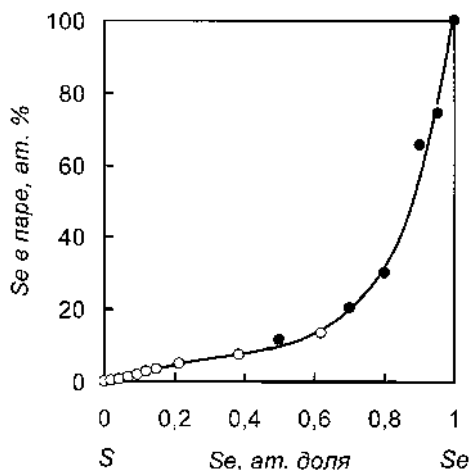


Рис. 1.23. Зависимость содержания селена в паре от концентрации его в растворе при температуре кипения: темные значки – наши данные

Совместные данные по составу пара, выраженные через концентрацию селена, в зависимости от состава раствора хорошо аппроксимированы выражением:

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

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:

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

Концентрационное изменение активностей селена и серы при температурах 250 и 400 °С приведено на рис. 1.24, 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°C близко к таковому, приведенному в работе [183], однако аномального изменения этой функции селена, достигающего в упомянутой работе величины 20, не обнаружено, что подтверждает методическую ошибку авторов.

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.1.25.). Нанесено также поле $Ж+П$ при атмосферном давлении, границы которого рассчитаны на основании результатов, изложенных в работах [183, 185].

Границы поля парожидкостного равновесия на основании наших данных практически совпадают с данными авторов [184, 186], за исключением областей прилегающих к ординатам диаграммы состояния, что может быть следствием использованной величины молеку-

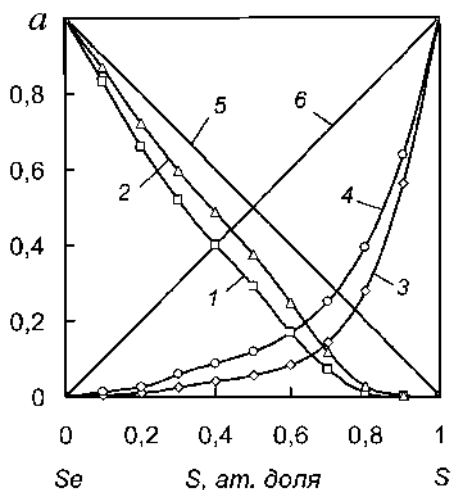


Рис. 1.24. Активность составляющих в системе Se-S: 1,2,5- активность селена; 3,4,6 – то же серы; 1,3 – при температуре 250°C (523 К); 2,4 – при 400 °C (673 К); 5,6 – в идеальном растворе.

лярной массы при расчете давления пара. Причем температура кипения серы, определенная нами (429 °С) значительно ближе к подобной величине, рассчитанной на основании суммарного давления молекул, в том числе S, S₂ и S₈, приведенного в работе [192] и равной 428,4 °С.

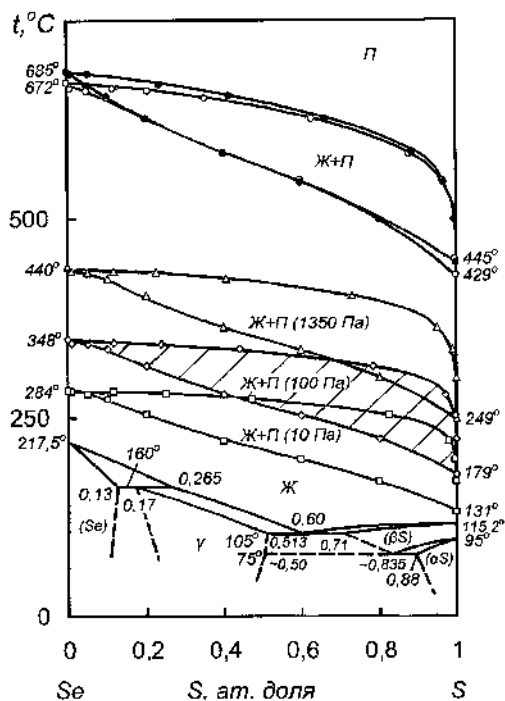


Рис. 1.25. Фазовая диаграмма селен - сера

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.

На основании активностей компонентов и величин давления пара рассчитаны [21] изменения энтальпий и энтропий образования и испарения сплавов системы селен-сера (таблицы I.8, II.3, III.8, IV.3 Приложения).

Величины интегральной энтальпии смешения системы Se-S соответствуют зависимости:

$$\Delta H_{Se-S}^{\text{нiдo}} = 175,78x_S^5 - 343,57x_S^4 + 229,15x_S^3 - 36,13x_S^2 - 25,23x_S, \quad \text{кДж/моль}$$

интегральной энтропии смешения системы:

$$\Delta S_{Se-S}^{\text{смеш}} = 47,881x_S^5 - 157,92x_S^4 + 178,12x_S^3 - 87,846x_S^2 + 19,765x_S, \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

Зависимость интегральной энтальпии испарения в системе селен-сера соответствует уравнению:

$$\Delta H_{Se-S}^{\text{исп}} = -91,714x_S^4 + 144,95x_S^3 - 92,473x_S^2 + 8,487x_{Se} + 104,26, \quad \text{кДж/моль}$$

Концентрационная зависимость интегральной энтропии испарения системы селен-сера имеет следующий вид:

$$\Delta S_{Se-S}^{\text{исп}} = 38,979x_S^4 - 74,324x_S^3 + 50,489x_S^2 - 21,097x_S + 110,34, \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

Система селен-теллур. В системе селен-теллур установлены образование непрерывного ряда твердых растворов во всем интервале концентраций и неограниченная растворимость компонентов в жидком состоянии [193, 37].

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 [194]. 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 [195, 196].

В [195] установлено, что при температурах 250, 300 и 460 °C каждый атом имеет по два соседних на расстоянии 0,24 нм, а расплав строится из винтовых цепей. На основании измерений при 420 – 670 °C [196] 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 [197].

Вопросами гидродинамики, массопередачи и диффузионных процессов занимались исследователи [198-200]. Авторами [198] 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 [199] 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 предавать атомы селена другим атомам теллура. Позднее, этими же авторами [200] установлено, что эффективная теплота переноса селена дважды меняет знак при 600 и 630 °C, 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 °C), 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 [201], 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 [202] показано, что с ростом концентрации теллура в жидкой системе Se-Te происходит постепенный переход от типичного жидкого полупроводника к жидкому «плохому» металлу. В работе [203] в процессе исследования электронных свойств богатых селеном жидких растворов селен-теллур установлено фазовое расслоение сплавов, содержащих менее 4 ат. % Te при температурах ниже 610 °C.

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 [204] 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 спла-

ве) указано японскими исследователями Sato Т. и Kaneko Н. [69]. 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 [73] 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, Se_2 , Se_4 , Se_6 и Se_8 .

По соотношению количества ионов различных молекул определен средний молекулярный состав парообразного селена, оказавшийся равным 443, что согласуется с молекулярной массой для шести атомов. Констатируется 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 [205], где циркуляционным методом исследованы системы селен – теллур, 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 [206, 207] при получении особо чистых элементов.

Автором [208] эбулиометрическим методом изучено фазовое равновесие жидкость - пар в системе теллур - 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 [209] 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 [188, 210].

В этой связи появились работы имеющие целью разработку метода расчета термодинамической активности в расплавах, равновесных с паровой фазой сложного состава [211] и термодинамическую оценку системы на основе оптимизированного множества данных о системе $\text{Se} - \text{Te}$ [212], позволяющие согласовать термодинамические функции и диаграмму состояния с экспериментальными данными.

Позднее авторами работы [213] 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 конденсирован-

ной 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 [204] 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 [22]. Экспериментальные данные [204] 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. 1.5.

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 [45].

Таблица 1.5. Величины суммарного давления пара в системе Se-Te

Со- держ Se*, ат. доля	Тем- пера- тура, °C	Суммарное давление пара, кПа					Коэффициенты уравнения $\ln p_{\text{сум}}[Па]=$ 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;								

На основании уравнений Аррениуса рассчитана температура кипения при атмосферном давлении для каждого из составов, при которой, как указано выше, определен состав равновесного конденсата (табл. 1.6).

В работе [204] 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 [13] на рис.1.26 видно хорошее согласование результатов определения.

Таблица 1.6. 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

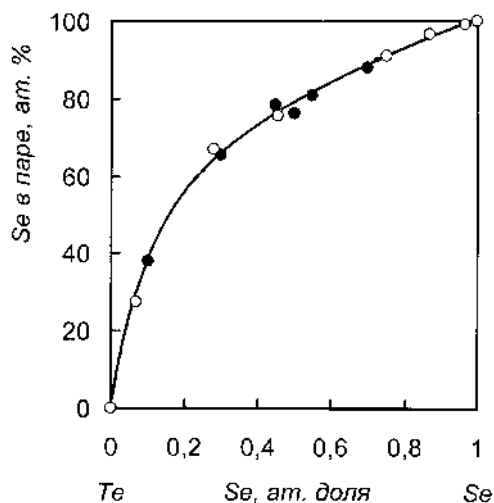


Рис. 1.26. Зависимость содержания селена в паре от концентрации его в растворе с теллуром при температуре кипения

Полученные данные по составу пара, выраженные через концентрацию селена, в зависимости от состава раствора и результаты исследования [13] хорошо аппроксимированы выражением:

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

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

Парциальное давление селена над его сплавами с теллуром соответствует уравнению:

$$\ln p_{Se}[\bar{I}a] = (-10775x_{Se}^3 + 16384x_{Se}^2 - 228x_{Se} - 17921) \cdot T^{-1} - 20,013x_{Se}^4 + 60,172x_{Se}^3 - 60,185x_{Se}^2 + 20,424x_{Se} + 24,399 + \ln x_{Se}.$$

Для теллура аналогичная зависимость имеет вид:

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

Концентрационное изменение активностей селена и теллура при температурах 450 - 800 °С в области существования расплавов приведено на рис. 1.28. 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, 193] фазовыми переходами Ж-П при атмосферном и низких давлениях (рис. 1.29).

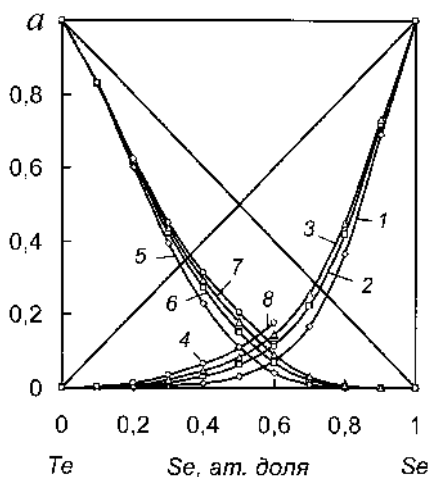


Рис. 1.28. Активность составляющих в системе Te-Se: 1-4- активность селена; 5-8 – то же теллура; 1,4 – при температуре 450°С (723 К); 2,5 – то же 600 °С(873 К); 3,6 – 700 °С (973 К); 4,8 – 800 °С (1073 К).

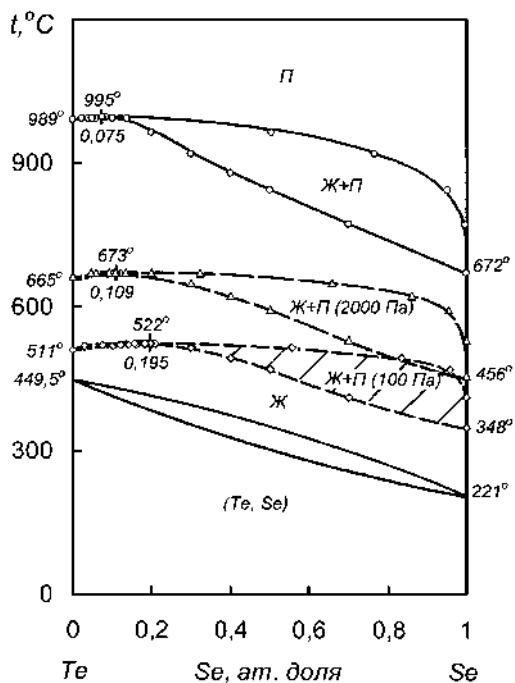


Рис.1.29. Диаграмма состояния системы теллур-селен

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 $\sim 995^\circ\text{C}$ (округленно) при 101325 Па, 10,9 ат. % при 673°C и 19,5 ат. % при 522°C 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 ми-

нимум, состав пара раствора и состав азеотропной смеси изменяются в противоположных направлениях. С понижением давления поля ($J+II$) 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 эбулиометрическим методом, а также другими исследователями, объяснявшими это явление ухудшением тепло-массопереноса.

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 потребуются несколько циклов дистилляции и конденсации, что свойственно процессу ректификации.

На основании активностей компонентов и величин давления пара рассчитаны изменения энтальпий и энтропий образования и испарения сплавов системы селен-теллур (таблицы I.9, II.4, III.9, IV.4 Приложения).

Величины интегральной энтальпии смешения системы Se-Te соответствуют зависимости:

$$\Delta H_{Se-Te}^{\tilde{n}i\tilde{a}o} = 47,201x_{Se}^3 - 2,964x_{Se}^2 - 44,237x_{Se}, \quad \text{кДж/моль}$$

интегральной энтропии смешения системы:

$$\Delta S_{Se-Te}^{\tilde{n}i\tilde{a}o} = -107,85x_{Se}^4 + 238,79x_{Se}^3 - 169,08x_{Se}^2 + 38,14x_{Se}, \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Зависимость интегральной энтальпии испарения в системе селен-теллур соответствует уравнению:

$$\Delta H_{Se-Te}^{\tilde{e}n\tilde{i}} = -47,18x_{Se}^3 + 2,94x_{Se}^2 + 29,59x_{Se} + 118,96, \quad \text{кДж/моль}$$

Концентрационная зависимость интегральной энтропии испарения системы селен-теллур имеет следующий вид:

$$\Delta S_{Se-Te}^{ëñ} = 103,98x_{Se}^4 - 230,05x_{Se}^3 + 162,75x_{Se}^2 - 20,63x_{Se} + 94,24, \\ \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

* * *

Исходя из изложенного, дистилляционное разделение сплавов селена с серой и теллуром затруднено в первом случае сопоставимыми величинами давления пара и узкими полями сосуществования жидкости и пара, во втором – наличием азеотропной смеси вблизи теллурического края диаграммы состояния.

1.7. Системы селена с металлами группы железа

Система железо-селен. Наиболее поздняя диаграмма состояния Fe – Se, учитывающая полный обзор исследовательских работ, приведена в справочном издании [8]. 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 [214-216]. По данным [214] условное давление пара FeSe незначительно, при 800 °С не превышает 2,7 Па ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.), и описывается уравнением: $\ln p_{FeSe} = 5,77 - 8050 \cdot T^{-1}$. Авторами [215] 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 [216] торзионным методом определены величины давления пара FeSe, соответствующие уравнениям: $\lg p_{FeS} [\text{мм рт.ст.}] = 6,96 \pm 0,45 - (12755 \pm 400) \cdot T^{-1}$ при температуре менее 1149 К (876 °С) и $\lg p_{FeS} [\text{мм рт.ст.}] = 6,98 \pm 0,48 - (12867 \pm 562) \cdot T^{-1}$ - более 1149 К

(876 °C). Значение стандартной энтальпии сублимации FeSe найдено равным 278 ± 8 кДж/моль. Соединение сублимирует по реакции: $\text{FeSe}_{\text{тв}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{гв}} + 0,5\text{Se}_{2\text{ газ}}$. Исследований по определению термодинамических констант жидких растворов системы железо – селен, необходимых для расчета парожидкостного равновесия, в доступных источниках информации нами не обнаружено. Однако 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 °C (рис. 1.30) [217 С.36-38], а также единичных сведений об активностях Co в системе Co-Se [218] и Ni – в Ni-Se [219] при той же температуре, приближенно рассчитана активность железа в расплавах железо-селен (рис. 1.31). При концентрационном описании активностей Fe, Co и Ni в сульфидных расплавах установлена линейная зависимость соответствующих

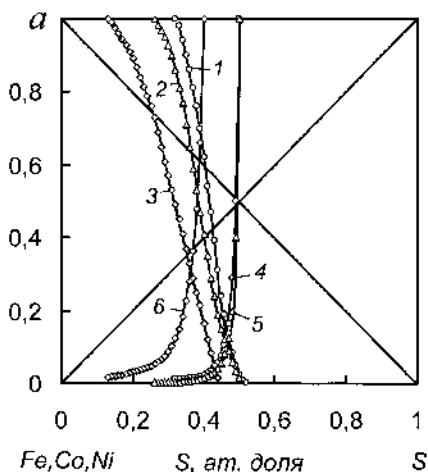


Рис. 1.30. Активности Fe (1), Co (2), Ni (3) и серы в системе Fe-S(4); Co-S(5); Ni-S(6) при 1300 °C [217].

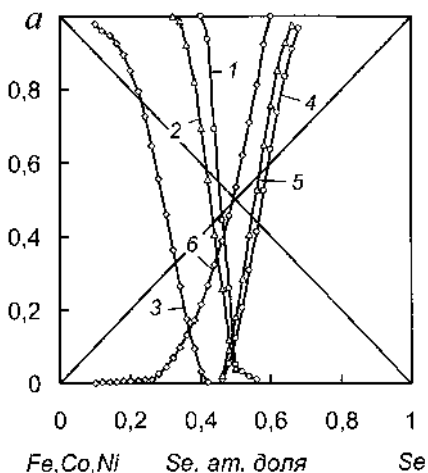


Рис. 1.31. Активности Fe (1), Co (2), Ni (3) и селена в системе Fe-Se(4); Co-Se(5); Ni-Se(6) при 1300 °C.

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. 1.32.

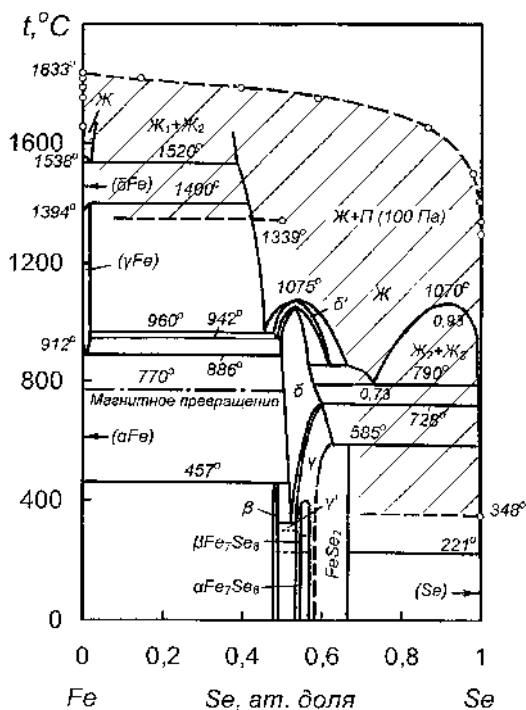


Рис. 1.32. Фазовая диаграмма железо-селен

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 элементного 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 чернового селена [220], где найдено элементное железо, полученное, по-видимому, в результате ступенчатой диссоциации: $\text{FeSe}_2 \rightarrow \text{FeSe} \rightarrow \text{Fe}$, и его диселенид - FeSe_2 .

Рассматривая реакцию диссоциации моноселенида железа применительно к взаимодействию селена с конструкционными сталями при дистилляционном процессе: $\text{FeSe}_{\text{тв}} \leftrightarrow \text{Fe}_{\text{тв}} + 0,5\text{Se}_{2 \text{ газ}}$, можно сделать вывод о том, что осуществление процесса в непрерывном режиме будет сдвигать равновесие реакции в соответствии с принципом Ле-Шателье в сторону образования моноселенида железа вследствие вывода его материальными потоками получаемых продуктов переработки и приведет к деградации узлов и деталей, соприкасающихся с расплавом, вследствие образования $\text{FeSe}_{\text{тв}}$. В этой связи осуществление процесса дистилляционного разделения селен содержащих материалов и рафинирования селена целесообразно в периодическом режиме. Образовавшийся (слой) $\text{FeSe}_{\text{тв}}$ будет играть роль гарниссажа, защищающего матричную сталь конструкции от растворения.

Система кобальт-селен. Диаграмма состояния построена до концентрации 70 ат. % селена. В системе установлено образование трех фаз: Co_9Se_8 , $\text{CoSe}(\gamma)$ и CoSe_2 [8]. Фаза Co_9Se_8 обладает очень узкой областью гомогенности, образуется по перитектоидной реакции при температуре (предположительно) 400-600 °С. Фаза $\text{CoSe}(\gamma)$ имеет область гомогенности в интервале 50,4-57,8 ат. % Se при 600 °С и 51,2-56,8 ат. % Se при температуре 400 °С.

Термодинамические исследования крайне немногочисленны и ограничены работами [218, 221, 222].

В исследовании [218] методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей при температуре 1300 °С определена активность кобальта в области гомогенных расплавов (50-65 ат. % Co), установлено знакопеременное отклонение от закона Рауля и высказано соображение о субмикронеоднородном строении расплавов подобного типа.

В работах [221, 222] авторами на вакуумном блочном калориметре с изотермической оболочкой определены энтальпии образования селенидов кобальта состава CoSe_x , где $0,4 \leq x \leq 1,20$, приведенные к стандартному состоянию.

На основании данных [218] об активности кобальта в системе Co-Se интегрированием определена активность селена в указанном концентрационном интервале (рис. 1.30).

В связи с малой растворимостью расчет равновесия жидкость-пар выполнен при допущении существования предельно разбавленных растворов селена в кобальте (рис. 1.33). Видно, что поля $J+II$ при атмосферном давлении и в вакууме частично накладываются друг на друга и на области существования конденсированных фаз. Из положения границ парожидкостного равновесия на диаграмме состояния вытекает следующее - состав паровой фазы, практически полностью, состоит из элементного селена. При вакуум-термической переработке селен содержащего сырья с примесью кобальта, следует ожидать концентрации последнего в остатке от дистилляции преимущественно в виде диселенида. Стойкость конструкционных сталей, легированных кобальтом, при оформлении дистилляционного процесса будет деградировать из-за образования диселенида кобальта и вывода его материальными потоками продуктов переработки.

Система никель-селен. Диаграмма состояния [37] приведена на основании данных работы [223]. В системе обнаружено пять соединений: Ni_3Se_2 , Ni_6Se_5 , $\text{Ni}_{21}\text{Se}_{20}$, NiSe и NiSe_2 .

Соединение Ni_3Se_2 образуется по перитектической реакции при 800 °С, Ni_6Se_5 и $\text{Ni}_{21}\text{Se}_{20}$ – по перитектоидным реакциям при 670 и 375 °С, а Ni_6Se_5 существует в интервале температур 400-670 °С.

Область гомогенности соединения NiSe , плавящегося конгруэнтно при 980 °С, составляет 50,5-56,5 ат. % Se.

Термодинамические исследования системы немногочисленны [219, 222]. Авторами [219] методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей определена активность никеля при темпера-

туре 1300 °С в интервале 50-85 ат. % Ni в области гомогенных расплавов. Данные этого исследования использованы нами при построении фазового перехода жидкость – пар. При этом активность селена в указанных растворах рассчитана нами интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема. Систему характеризует сильное знакопеременное отклонение от идеальных растворов и малая растворимость селена в богатых никелем растворах и наоборот.

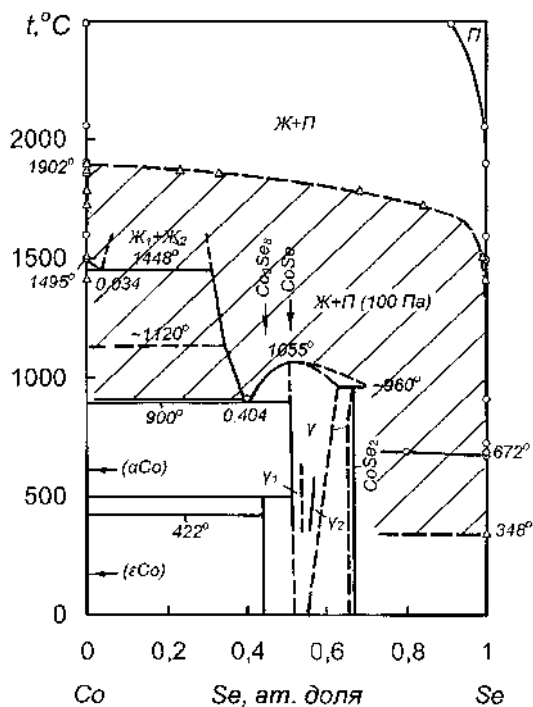


Рис. 1.33. Фазовая диаграмма кобальт – селен.

В связи с малой растворимостью расчет равновесия жидкость-пар выполнен при допущении существования предельно разбавленных растворов селена в никеле (рис. 1.34). Вследствие высокой температуры кипения никеля расчет выполнен только для условий форвакуума.

Здесь, также как и в систем кобальт-селен поля сосуществования расплавов и паровой фазы частично накладываются друг на друга и на области существования конденсированных фаз.

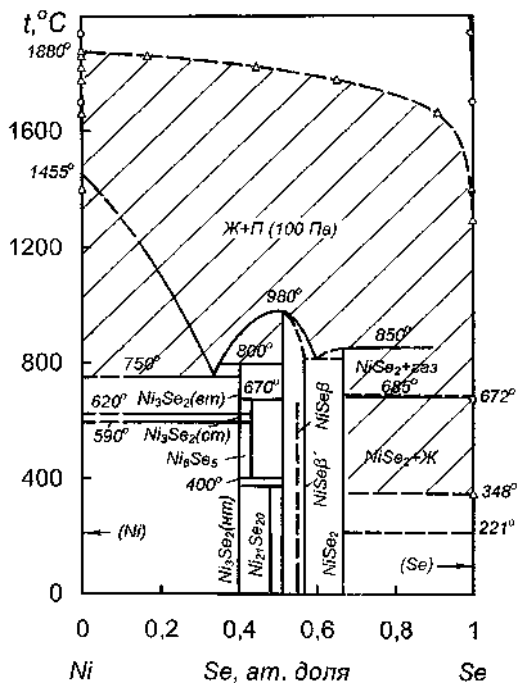


Рис. 1.34. Фазовая диаграмма никель – селен

Паровая фаза, практически полностью, представлен элементарным селеном. В условиях дистилляционного разделения системы на составляющие при низком давлении никель будет концентрироваться в кубовом остатке в виде диселенида никеля. Стойкость сталей, легированных никелем, при конструктивном оформлении технологического процесса будет относительно невысокой вследствие образования диселенида никеля.

Дистилляционное разделение селена от металлов триады железа дистилляционным способом не составит технологических затруднений: конденсат будет представлен элементарным селеном. Железо, ко-

балът и никель будут концентрироваться в кубовом остатке в виде высших селенидов.

* * *

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, селен содержащие 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, 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. 107с.
3. *Володин В.Н.* Фазовый переход жидкость-пар в двойных системах свинца при низком давлении. Караганда: Арко. 2012. 291с.
4. *Володин В.Н.* Фазовый переход жидкость-пар в двойных системах кадмия. Алматы: ОПНИ ИЯФ. 2013. 273с.
5. *Володин В.Н., Исакова Р.А.* Дистилляционные процессы разделения сульфидных и металлических расплавов: теория и технология. Караганда: Tengri Ltd. 2015. 260с.
6. *Бабицина А.А., Емельянова Т.А., Черницына М.А., Калинин В.Т.* Система медь-селен// ЖНХ. 1975. Т.20. №12. С.3093-3096.

7. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука. 1975. 220с.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 1997. Т.2. 1024с.
9. *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.
10. *Есиркегенов Г.М., Прохоров В.Н.* Термодинамический анализ реакций в системе медь-халькоген/КазПТИ. Алма-Ата. 1984. 8с. Деп. в КазНИ-ИНТИ 14.03.1984. №595а.
11. *Есиркегенов Г.М., Валиев Х.Х.* Исследование взаимодействия халькогенов с медью/ Металлургия и обогащение. Алма-Ата: КазПТИ. 1977. Вып.12. С.66-71.
12. *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.
13. *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.
14. *Оболончик В.А.* Селениды. М.: Металлургия. 1972. 296с.
15. *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.
16. *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.
17. *Есиркегенов Г.М., Валиев Х.Х.* Давление насыщенного пара над селенидами меди/ Металлургия и обогащение. Алма-Ата: КазПТИ. 1977. Вып.12. С.61-65.
18. *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.
19. *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.
20. *Пашинкин А.С., Павлова Л.М., Амиров Р.А., Бирукова И.В.* Р-Т диаграмма системы медь-селен// КИМС. 1984. №8. С.84-85.
21. *Бурбаева Н.М., Володин В.Н., Требухов С.А., Ерсайынова А.А.* Термодинамика образования и испарения сплавов селен-сера// КИМС. 2016. №1. С.48-53
22. *Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В.* Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. С.219.

23. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 1996. Т.1. 992с.
24. *Raub E., Röschel E.* Die Löslichkeit von Schwefel, Selen und Tellur in festem Silber// Metall. 1971. Bd.25. H.1. S.7-10.
25. *Ахундов Г.А., Абдуллаев Г.Б., Алиева М.Х., Эфетдинов Г.А.* Получение и исследование полупроводниковых материалов AgTe, Ag₂Se, SnTe и CdTe/ Вопросы металлургии и физики полупроводников. М.: Изд. АН СССР. 1961. С.104-106.
26. *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.
27. *Кусницына Т.А., Петренко Л.В., Эйчис Б.А.* Термо-э.д.с. халькогенидных расплавов серебра// Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1974. №5. С.62-64.
28. *Мулдагалиева Р.А., Малышев В.П., Махметов М.Ж., Пашилкин А.С.* Поведение селенида серебра при повышенных температурах/ Химия и технология серы, селена, теллура. Алма-Ата: Наука. 1978. С.30-35.
29. *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.
30. *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.
31. *Есиркегенов Г.М., Раимбеков Е.С.* Давление диссоциации селенида серебра// Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1969. №3. С.101-104.
32. *Вол А.Е., Каган И.К.* Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т.3. 815с.
33. *Rabenau A., Rau H., Rosenstein G.* Phase relationships in the gold-selenium system// J. Less-Common Metals. 1971. V.24. №3. P.291-299.
34. *Сидякин В.Г.* Электрические свойства селена с примесью золота// ФТТ. 1959. Т.1. №8. С.1172-1175.
35. *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.
36. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. М.: Высшая школа. 1988. 496с.
37. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 2000. Т.3. Кн.2. 448с.
38. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. М.: ГНТИ по черной и цветной металлургии. 1962. Т.2. 1488с.

39. Корнеева И.В., Соколов В.В., Новоселова А.В. Давление насыщенного пара твердых селенидов цинка и кадмия// ЖНХ. 1960. Т.5. №2. С.241-245.
40. Wösten W.J., Geers M.G. The Vapor Pressure of Zinc Selenide// J. Phys. Chem. 1962. V.66. №7. P.1252-1253.
41. Goldfinger P., Jeunehomme M. Mass Spectrometric and Knudsen-Cell Vaporization Studies of group 2B-6B Compounds// Trans. Farad. Soc. 1963. V.59. №12. P.2851-2867.
42. Боев Э.И., Бундель А.А. Термическая диссоциация сульфида и селенида цинка// Тр. МХТИ им. Менделеева. 1965. №49. С.84-90.
43. Flögel P. Zum Gleichgewicht zwischen Selen und Wasserstoff bei 1000 °C// Z. anorg. allgem. Chem. 1969. Bd.370. H.1-2. S.16-30.
44. Hassan M.S., Munir Z.A. Studies on the Sublimation of IIB-VIA Compounds. VI. Thermodynamics of the Dissociation of Zinc Selenide// High Temp. Sci. 1973. V.5. №1. P.34-39.
45. Новоселова А.В., Пашилкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука. 1978. 112с.
46. Klimova A.M., Ananichev V.A., Mohammed Arif, Blinov L.N. Investigation of the Saturated Vapor Pressure of Zinc, Selenium, and Zinc Selenide// Glass Phys. Chem. 2005. V.31. №6. P.760-762.
47. Сысоев Л.А., Вербицкий О.П., Пуятин В.Д. Исследование изобарного потенциала разложения селенида цинка при выращивании из расплава. Отделение НИИТЭХим. Черкассы. Деп. в ВИНТИ 1974. №263/74.
48. Физические величины. Справочник. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232с.
49. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.; 1979. т.4.- 576 с.
50. Terpilowski J., Ratajczak E. Thermodynamic properties of CdSe and CdTe// Bull. de l'Acad. Polon. des sciences. Ser. des scienc. Chim. 1964. V.12. №6. P.355-358.
51. Демиденко А.Ф., Мальцев А.К. Теплоемкость теллурида цинка в интервале 56-300 К. Энтропия и энтальпия ZnTe, CdS, CdSe, CdTe// ЖНХ. 1969. Т.5. №1. С.158-160.
52. Петрова Ж.К. О нахождении значений теплоемкости твердых растворов халькогенидов кадмия/ Термодинамические свойства твердых металлических сплавов. Минск, Изд. БГУ, 1976. С.33.
53. Пашилкин А.С., Малкова А.С., Михайлова М.С. Теплоемкость твердых халькогенидов цинка и кадмия// ЖФХ. 2003. Т.76. С.638-641.
54. Abousehly A.M., Basha H., El-Sharkawy A. Thermophysical properties and mechanism of heat transfer of polycrystalline CdS, CdSe and CdTe in the temperature range 300-700 K// High. temp.-High press. 1990. V22. №2. P.187-192.

55. *Berkowitz J., Chupka W.A.* Equilibrium Composition of Selenium Vapor; the Thermodynamics of the Vaporization of HgSe, CdSe and SrSe// J. Chem. Phys. 1966. V.45. №11. P.4289-4302.
56. *Somarjai G.A.* Vapor Pressure and Solid Vapor Equilibrium of CdSe (Cadmium Selenide)// J. Phys. Chem. 1961. V.65. №6. P.1059-1061.
57. *Wösten W.J.* The Vapor Pressure of Cadmium Selenide// J. Phys. Chem. 1961. V.65. №11. P.1949-1951.
58. *Flögel P.* Zum Gleichgewicht zwischen Selen und Wasserstoff bei 400 °C// Z. anorg. allg. Chem. 1972. Bd.388. H.3. S.218-228.
59. *Боев Э.И., Бендерский Л.А., Минаева Н.В., Бунин А.М.* Термическая диссоциация халькогенидов подгруппы цинка. II. Термическая диссоциация сульфида и селенида кадмия// ЖФХ. 1969. Т.43. №9. С.2234-2237.
60. *Sigai G., Wiedermeier H.* Solid-Gas Phase Equilibria and Thermodynamics Properties of Cadmium Selenide// J. Electrochem. Soc. 1972. V.119. №7. P.910-913.
61. *Крестовников А.Н., Тимошин И.А., Евсеев В.А.* Давление насыщенного пара над твердым раствором системы CdS-CdSe// ЖФХ. 1971. Т.45. №1. С.194.
62. *Крестовников А.Н., Тимошин И.А., Кострюкова А.А.* Связь между давлением, температурой и составом при испарении фаз переменного состава системы CdSe-CdTe// ЖФХ. 1973. Т.47. №6. С.1400-1403.
63. *Лопатин Г.С., Малкова А.С., Шумилин В.П.* Исследование давления пара в системе CdSe-CdTe// ЖФХ. 1974. Т.48. №5. С.1283-1285.
64. *Тычков В.В., Ванюков А.В., Иванов Ю.М., Лейбов В.А.* Применение метода э.д.с. для исследования термодинамических свойств селенида кадмия/МИСИС. М., 1984. 10с. Деп. ЦНИИЭИцветмете 12.06. 1984. №1163.
65. *Strauss A.J., Farrel L.B.* Hg-Se system// J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. V.24. P.1211-1213.
66. *Елпатьевская О.Д., Коникова 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.
67. *Елпатьевская О.Д., Регель А.Р.* Некоторые особенности электрических свойств пленок HgSe-HgTe// ЖТФ. 1957. Т.27. №1. С.45-50.
68. *Елпатьевская О.Д.* О механизме образования тонких слоев селенида и теллурида ртути// ЖТФ. 1958. Т.28. №12. С.2669-2675.
69. *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.
70. *Несмеянов Ан. Н.* Давление пара химических элементов. М.,: Изд. АН СССР. 1961. 282с.

71. *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.
72. *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.
73. *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.
74. *Гольдфингер П., Дженхон 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., Каранетьянц 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., Вигдорovich Е.Н. и др.* Исследование процесса испарения селенида ртути// Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1969. Т.5. №3. С.481-486.
80. *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.
81. *Молдабаев М., Абрамов А.С., Храпунов В.Е. и др.* Термическое поведение селенида ртути в вакууме// КИМС. 2003. №3. С.37-41.
82. *Абрамов А.С., Храпунов В.Е., Исакова Р.А. и др.* Влияние пористых добавок на скорость испарения селенида ртути// КИМС. 2003. №5. С.14-19.
83. *Храпунов В.Е., Исакова Р.А., Абрамов А.С., Володин В.Н.* Переработка ртутьсодержащего минерального и техногенного сырья при пониженном давлении. Алматы: Комплекс. 2004. 320с.
84. *Blacha L., Labaj J.* Factors determining the rate process of metal bath components evaporation// Metalurgija (Zagreb). 2012. V.51. №4. P.529-533.

85. *Gattow G., Schneider A.* Bildungswärme des Aluminium (I)-selenids// *Angew. Chem.* 1956. Bd.68. №16. S.520.
86. *Gattow G.* Orientierende Berechnung der Bildungswärmen von Aluminium (I,II)-chalkogeniden// *Angew. Chem.* 1956. Bd.68. №16. S.521.
87. *Ficalora P.J., Haste J.W., Margrave J.L.* Mass Spectrometric Studies at Temperatures. XXVII. The Reactions of Aluminum Vapor with $S_{(g)}$, $Se_{2(g)}$, and $Te_{2(g)}$ // *J. Phys. Chem.* 1968. V.72. №5. P.1660-1663.
88. *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.
89. *Фирсанова Л.А.* Возгонка алюминия через соединения низшей валентности// *Цвет. металлы.* 1951. №6. С.72-75.
90. *Uy O.M., Muenow D.W., Ficalora P.J., Margrave J.L.* Mass Spectrometric Studies at High Temperatures. Part 30. – Vaporization of Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 and Ga_2Te_3 , and Stabilities of the Gaseous Gallium Chalcogenides// *Trans. Faraday Soc.* 1968. V.64. №551. part.11. P.2998-3005.
91. *Бергер Л.И., Стрельченко С.С., Бондарь С.А. и др.* Давление диссоциации двойных полупроводниковых соединений типа $B^{III}_2C^{VI}_3$ // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.* 1969. Т.5. №5. С.872-875.
92. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 2001. Т.3. Кн.1. 872с.
93. *Гринберг Я.Х., Борякова В.А., Шевельков В.Ф.* Термодинамические свойства In_2Se // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.* 1972. Т.8. №7. С.1206-1209.
94. *Greenberg J.H., Borjakova V.A., Shevelkov V.F.* Thermodynamic properties of In_2Se // *J. Chem. Thermodynamics.* 1973. V.5. №2. P.233-237.
95. *Гринберг Я.Х., Борякова В.А., Шевельков В.Ф., Медведева З.С.* *p-T*-диаграмма состояния и термодинамические свойства In_2Se_3 // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.* 1972. Т.8. №12. С.2099-2107.
96. *Васильев В.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И.* Термодинамическое исследование сплавов таллий-селен методом электродвижущих сил// *ЖФХ* . 1971. Т.45. №8. С.2061-2063.
97. *Васильев В.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И.* Термодинамические свойства и фазовые диаграммы халькогенидов таллия/ Термодинамические свойства металлических сплавов. Баку, Элм. 1975. С.40-46.
98. *Morgant G., Legendre B., Maneglier Lacordaire S., Souleau C.* Le diagramme d'équilibre entre phase du systeme thallium-selenium. Relatoin avec les domaines d'existence de verre// *Anales de Chimie.* 1981. V.6. P.315-326.

99. *Romermann F., Feutelaic Y., Fries S.G., Blachnik R.* Phase diagram experimental investigation and thermodynamic assessment of the thallium-selenium system// *Intermetallics*. 2000. V.8 P.53-65.
100. *Ketelaar J.A.A., t'Hart W.H., Moerel M., Polder D.* The crystal structure of TlSe // *Z. Kristal*. 1939. V.101. P.396-405.
101. *Hahn H., Klinger W.* Rentgenographische Beitrage zu dem Systemen Thallium-Schwefel, Thallium-Selen und Thallium-Tellur// *Z. anorg. Chem.* 1949. Bd.260. H.1-3. S.110-119.
102. *Стасова М.И., Вайнштейн Ю.К.* Электронографическое определение структуры Tl_2Se // *Кристаллография*. 1958. Т.3. №9. С141-147.
103. *Гусейнов Г.Д., Ахундов Г.А. и др.* Электрические свойства монокристаллов TlSe // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1964. Т.28. №8. С.1323-1327.
104. *Александров А.А., Андрианова Т.Н., Охотин В.С. и др.* Плотность и вязкость расплавов системы таллий-селен// *Теплофиз. высоких температур*. 1974. Т.12. №1. С 210-212.
105. *Букетов С.А., Угорец М.З., Пашишкин А.С.* О произведении растворимости и энтропии и энтальпии сульфидов, селенидов и теллуридов// *ЖНХ*. 1964. Т.9. №3. С.526-529.
106. *Maekawa T., Yokokawa T., Niwa K.* Enthalpies of mixing in the liquid state: $\text{Ti}+\text{Se}$, and $\text{Ti}+\text{S}$ // *J. Chem. Thermodyn.* 1971. V.3. P.707-710.
107. *Zaleska E., Terpiljwski J.* Wlasnosci termodynamiczne roztworow cieklych tal-selen// *Roczniki Chemii*. 1965. V.39. P527-532.
108. *Morgant G., Legendre B., Souleau C., Didry J.R.* Dorn^es thermochimiques relatives au systeme thallium-selenium 738, 675 et 655 K// *Ann. Chim.* 1981. V.6. P.661-670.
109. *Шахтахтинский М.Г., Кулиев А.А.* Исследование упругости насыщенных паров селенидов таллия// *ФММ*. 1960. Т.9. №2. С.202-204.
110. *Шахтахтинский М.Г., Кулиев А.А., Абдуллаев Г.Б.* Исследование упругости насыщенных паров некоторых селенидов методом радиоизотопов/ *Вопросы металлургии и физики полупроводников. Полупроводниковые соединения и твердые сплавы*. М.: Изд. АН СССР. 1961. С.38-42.
111. *Генов Л.Х., Несмеянов А.Н., Приселков Ю.А.* О скорости испарения селенида таллия (TlSe)// *Вестник МГУ. Сер. химия*. 1962. №2. С.34-35.
112. *Орлов Ю.Ф., Кононова Д.В., Саксеев Д.А.* Давление пара халькогенов и халькогенидов/ *Обзоры по электронной технике. Сер. электроннолучевые и фотоэлектрические приборы*. М.: Электроника. 1970. вып. 1 (208). 52с.

113. *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.
114. *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.
115. *Лю Цюнь-Хуа, Пашинкин А.С., Новоселова А.В.* Исследование системы германий-селен// Доклады АН СССР. 1962. Т.146. №5. С.1092-1093.
116. *Ross L., Bourgon M.* The Germanium-Selenium Diagram// *Can. J. Chem.* 1969. V.47. №14. P.2555-2559.
117. *Виноградова Г.З., Дембовский С.А., Сивкова Н.Б.* Уточнение диаграммы состояния системы Se-Ge в области GeSe-GeSe_2 // *ЖНХ*. 1968. Т.13. №7. С.2029.
118. *Ipser H., Gambino M., Schuster W.* The Germanium-Selenium Phase Diagram// *Monatshefte Chem.* 1982. Bd.113. S.389-398.
119. *Gokhale A.B., Abbaschian R.* The Ge-Se (Germanium-Selenium) System// *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1990. V.11. №3. P.257-263.
120. *Карбанов С.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В.* *p-T*-х диаграммы систем германий-сера, германий-селен и германий-теллур// *Вестн. МГУ. Сер. химия*. 1970. №1. С.51-55.
121. *Лю Цюнь-Хуа, Пашинкин А.С., Новоселова А.В.* Определение давления насыщенного пара твердых селенида и теллурида германия// *ЖНХ*. 1962. Т.7. №5. С.963-966.
122. *Карбанов С.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В.* Давление насыщенного пара твердых и жидких моносulfида и моноселенида германия// *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1968. Т.4. №11. С.1874-1877.
123. *Пашинкин А.С., Ухлинов Г.А., Новоселова А.В.* Давление насыщенного пара моноселенида германия// *Вестн. МГУ. Сер. химия*. 1969. №6. С.107-109.
124. *Wiedermeier H., Irene E.A., Knudsen* Measurements of the Sublimation and the Heat of Formation of GeSe // *Z. anorg. allgem. Chem.* 1974. Bd.404. H.3. S.299-307.
125. *Мостовский А.А., Саксеев Д.А.* О возможности применения импульсного времяпролетного масс-спектрометра к исследованию процессов испарения сложных веществ// *ЖТФ*. 1964. Т.34. №7. С.1321-1323.
126. *Карбанов С.Г., Караханова М.И., Пашинкин А.С., Зломанов В.П., Новоселова А.В.* Давление пара GeS_2 и GeSe_2 // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1971. Т.7. №11. С.1914-1917.

127. Погорелый А.Д., Морозова Н.К. Поведение дисульфида германия при высоких температурах// Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1960. №4. С.113-121.
128. Нестерова Я.М., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. Определение давления насыщенного пара твердых селенида и теллурида олова// ЖНХ. 1961. Т.6. №9. С.2014-2018.
129. Chikara Hirayama, Yoshio Ichikawa, DeRoo A.M. Vapor pressures of tin selenide and tin telluride// J. Phys. Chem. 1963. V.67. №5. P.1039-1042.
130. Караханова М.И., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. О диаграмме плавкиости системы олово-селен// Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1966. Т.2. №7. С.1186-1189.
131. Мелех Б.Т., Степанова Н.Б., Фомина Т.А., Семенович С.А. Термодинамические свойства соединений в системе олово-селен// ЖФХ. 1971. Т.45, №8. С.2018-2020.
132. Blair R.C., Munir Z.A. Sublimation coefficient of tin selenide// Amer. Ceram. Soc. 1970. V.53. №6. P.301-303.
133. Петухов А.П., Корнев Б.Ф., Головченко В.В. Теплоты плавления PbSe, PbTe, SnSe и SnTe// Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1980. Т.16. №2. С.358-359.
134. Kotchi K.P., Castanet R., Mathieu J.-C. Etude thermodynamique des alliages Pb-Se, Sn-Se et Pb-Se-Sn// Z. Metallk. 1988. Bd.79. H.2. S.102-108.
135. Пашинкин А.С., Малкова А.С., Пастернак М.Н., Суркова В.А. Давление пара жидких сульфида и селенида олова и сульфида сурьмы/ Химия и технология халькогенов и халькогенидов. Тез. I Всесоюзн. Совещ. Караганда. 1978. С.14.
136. Володин В.Н., Бурабаева Н.М., Требухов С.А. Давление пара составляющих в системе олово-селен// КИМС. 2013. №4. С.65-70.
137. Володин В.Н., Бурабаева Н.М., Требухов С.А. Фазовое равновесие жидкость-пар в системе олово-селен// ЖФХ. 2014. т.88. №12. С.1868-1873.
138. Бурабаева Н.М., Володин В.Н., Требухов С.А., Касымжанова А.К. Термодинамические свойства жидких сплавов и паровой фазы в системе олово-селен// КИМС. 2014. №1. С.32-36.
139. 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.
140. Chou N., Komarek K., Miller E. Retrograde Solubility of PbS, PbSe, and PbTe// Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1969. V.245. №7. P.1553-1560.
141. Brebrick R.F., Gubner E. PbSe Composition Stability Limits// J. Chem. Phys. 1962. V.36. №1. P.170-172.

142. 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.
143. Зломанов В.Н., Поповкин Б.А., Новоселова А.В. Определение давления насыщенного пара твердого селенида свинца// ЖНХ. 1959. Т.4. №12. С.2661-2664.
144. Hansen E.E., Munir Z.A., Mitchell M.J. Sublimation Pressure and Sublimation Coefficient of Singl-Crystal Lead Selenide// J. Amer. Ceram. Soc. 1969. V.52. №11. P.610-612.
145. Соколов В.В., Пашинкин 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.
146. Schneider M., Guillaume J.-C. Détermination de grandeurs thermodynamiques relatives au système plomb – selenium// Colloq. Int. CNRS. 1972. №201. P.283-286.
147. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 195с.
148. 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.
149. Володин В.Н., Бурабаева Н.М., Требухов С.А., Касымжанова А.К. Давление пара и термодинамическая активность составляющих в системе селенид свинца – селен// КИМС. 2014. №1. С.36-41.
150. Бурабаева Н.М., Володин В.Н., Требухов С.А., Касымжанова А.К. Давление насыщенного пара и термодинамическая активность составляющих в системе свинец-селенид свинца// КИМС. 2014. №4. С.55-60.
151. 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.
152. Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т., Шило В.П. Стеклообразные полупроводники. II Стеклообразование в сплавах халькогенидов фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута и таллия// ЖТФ. 1958. Т.28. №5. С.981-985.
153. Дембовский С.А. Изучение системы As – Se// ЖНХ. 1962. Т.7. №12. С.2788-2793.
154. Дембовский С.А. О соединении AsSe// ЖНХ. 1963. Т.8. №6. С.1534-1535.
155. Дембовский С.А., Лужная Н.П. Диаграмма состояния системы As - Se// ЖНХ. 1964. Т.9. №3. С.1534-1535.
156. 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.

157. 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.
158. Чукова Ю.П., Фрумкин Е.И. Тонкие пленки халькогенидов мышьяка в светоизлучающих гетеропереходах/ Химия и физика халькогенидов. Киев, Наукова думка. 1977. С.122-124.
159. Sigai A.G. Open boat evaporation of low arsenic-selenium alloys// J. Vac. Sci. and Technol. 1975. V.12. №1. P.573-577.
160. Горбов С.И., Крестовников А.Н. Давление пара селенида мышьяка// ЖНХ. 1968. Т.13. №6. С.1482-1487.
161. 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.
162. Господинов Г.Г., Молодык А.Д., Пашинкин А.С., Стрельченко С.С. Определение давления насыщенного пара твердого AsSe// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т.10. №6. С.1125-1126.
163. Господинов Г.Г., Пашинкин А.С. Уточнение диаграммы плавкости системы сурьма – селен// Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т.8. №10. С.1848-1949.
164. Wobst M. Verlauf der Mischungslücken der binären Systeme Silber – Tellur, Indium – Tellur, Gallium – Tellur, Thallium – Tellur und Antimon – Selen// Scr. Met. 1971. V.5. №7. P.583-585.
165. 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.
166. 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.
167. Господинов Г.Г., Поповкин Б.А., Пашинкин 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.
166. 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.
169. 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.
170. 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.
171. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.II. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит. 1962. 982с.

172. Gardes B., Brun G., Tedenac J.C. Contribution to the study of the Bismuth-Selenium system// European J. Solid. State and Inorg. Chem. 1989. V.26. P.221-229.
173. Chaudhari P., Bever Michael B. A calorimetric investigation of the bismuth-rich region of the system bismuth-selenium// Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1967. V.239. №4. P.501-504.
174. Годовиков А.А. Рентгенографическое исследование отдельных представителей системы Bi-Se// Ж. структурной химии. 1962. Т.3. №1. С.44-50.
175. Васильев В.П., Сомов А.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И. Исследование термодинамических свойств селенида висмута методом электродвижущих сил// ЖФХ. 1968. Т.42. №3. С.675-678.
176. Антипов А.В., Рудный Е.Б., Доброхотова Ж.В. Термодинамическое описание системы BiSe// Неорг. материалы. 2000. Т.36. №11. С1243-1247.
177. Охаси Тэруо, Кодзика Дзенсаку, Морияма Дзоитиро. [Парциальное] давление пара селена в системе висмут-селен/ /Них.кинз. гак. J. Japan Inst. Metals. 1966.V.30. №8. P.785-788.
178. Крестовников А.И., Горбов С.И. Давление пара селенида висмута// ЖФХ. 1967. Т.41. №3. С.726-728.
179. Porter R.F., Spencer C.W. Stabilities of the Gaseous Molecules BiSe, BiTe and SbTe// J. Chem. Phys. 1960. V.32. №3. P.943-944.
180. Бончева-Младенова З., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. Определение насыщенного пара твердого селенида висмута// Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1968. Т.4. №7. С.1027-1031.
181. Бончева-Младенова З., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. О поведении теллуридов сурьмы и висмута и селенида висмута при возгонке в вакууме// Вестн. МГУ. Сер. химия. 1969. №6. С.57-59.
182. Журавлева М.Г., Чуфаров Г.И. О разделении серы и селена// ЖПХ. 1951. Т.24. №1. С.28-31.
183. 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.
184. Лапина Л.М. Исследование бинарной системы сера-селен в области низких концентраций селена// ЖНХ. 1958. Т.3. №6. С.1386-1390.
185. Девятых Г.Г., Односеццев А.И., Умилин В.А. Равновесие жидкость – пар в системе сера – селен//ЖНХ. 1962. Т.7. №8. С.1928-1932.
186. Девятых 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.

187. Умилин В.А., Агафонов И.Л., Корнев Л.Н., Девярых Г.Г. Масс-спектр смеси сера-селен// ЖНХ. 1964. Т.9. №10. С.2491-2493.
188. Rao Y.K. Composition of liquid-saturated selenium vapor// Met. Trans. 1983. V.B14. №1-4. P.308-311.
189. Девярых Г.Г., Умилин В.А., Аглиулов Н.Х., Куцетин В.Ф. Равновесие жидкость-пар в системе сера-селен// ЖНХ. 1965. Т.10. №7. С.1647-1652.
190. 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.
191. Булер П.И., Протасова Л.Г., Власова С.Г. Поверхностное натяжение расплавов селен-сера// ЖФХ. 1986. Т.60. №8. С.1954-1957.
192. 冶金反应工程学丛书, 有色金属材料真空冶金/戴永年等编著. —北京: 冶金工业出版社, 2000. 3 547 页;
193. Lanyon H.P.D., Hockings E. F. The selenium-tellurium system// Phys. status solid. 1966. V.17. №2. P.185-186.
194. Смородина Т.П. Рентгенографическое исследование системы теллур-селен// ФТТ. 1960. Т.2. №5. С.883-886.
195. Hoyer W., Wobst M. X-ray diffraction investigation on molten $\text{Se}_{87}\text{-Te}_{13}$ alloys// Tagungsber. Conf. Amorphous Semiconductors '74. Reinhardtsbrunn. 1974. T.I. S.192-200.
196. 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. S.247-251.
197. Gaskill. L.K., Gardner John A., Krane K.S., Rasera R.L. TDPAС study of liquid and amorphous $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys// J. Non-Crist. Solids. 1984. V.61-62. №1. P.457-462.
198. 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.
199. Конопелько Ф.Л., Белащенко Д.К. Диффузия в расплавах системы теллур-селен// ФТТ. 1970. Т.12. №1. С.283-284.
200. Конопелько Ф.Л., Белащенко Д.К. Термодиффузия в расплавах системы Te-Se// Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1974. Т.10. №4. С.737-738.
201. Блум А.И., Регель А.Р. Исследование электропроводности и вязкости в расплавах Te-Se// ЖТФ. 1953. Т.23. №6. С.964-975.
202. Абдинов Д.Ш., Намазов В.Р., Алиев Г.Б. Электропроводность и термо-э.д.с. системы Se-Te в жидком состоянии// Изв. АН СССР. Неорганич. 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.

204. 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.
205. 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.
206. Черняев В.Н., Кожитов Л.В. Исследование процесса получения особо чистого теллура вакуумной ректификацией// Электронная техника. Сер. материалы. 1968. №1. С.101-109.
207. 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.
208. Кожитов Л.В. Очистка теллура от селена методами перегонки// Электронная техника. Сер. материалы. 1968. №4. С.17-28.
209. 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.
210. 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.
211. 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.
212. Ghosh G., Lukas H.L., Delaey L. Thermodynamic assessment of the Se – Te system// Calphad. – 1988. – V.12. - №3. – P.295-299.
213. 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.
214. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. М.: Наука. 1964. 230с.
215. 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.
216. 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.
217. Вайсбурд С.Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. М.: Металлургия. 1996. 304с.
218. Феенберг И.Я., Вайсбурд С.Е. Термодинамические свойства расплавов системы Co-Se// ЖФХ. 1972. Т.46. №6. С.1575-1577.

219. *Феенберг И.Я., Вайсбурд С.Е.* Термодинамические свойства расплавов системы Ni-Se/ Термодинамические свойства металлических сплавов. Баку. Элм. 1975. С.395-398.

220. *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.

221. *Морозова М.П., Владимирова В.А., Грудецкий А.В., Николаева Л.* Физико-химическое исследование системы Co-Se/ Термодинамические свойства твердых металлических сплавов. Минск, Изд. БГУ. 1976. С.140-142.

222. *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.

223. *Кузнецов В.Г., Елисеев А.А., Шпак З.С. и др.* Исследование диаграмм состояния и электропроводности фаз систем Ni – S, Ni – Se и Co – S// Вопросы металлургии и физики полупроводников: Тр. 4-го совещания. М.: Изд. АН СССР. 1961. С.159-173.

ГЛАВА 2. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СЕЛЕНИДОВ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ДИСТИЛЛЯЦИИ СЕЛЕНА

Изучение поведения халькогенидов в технологических процессах важно не только для выполнения технологических и термодинамических расчетов, но и для выбора перспективных направлений при совершенствовании существующих процессов извлечения и рафинирования металлов и полупроводниковых элементов

Преобладающее внимание исследователей уделено сульфидным системам, результаты изучения которых обобщены в большом количестве публикаций, в том числе в [1-11]. Число работ, посвященных селенидам и их поведению в расплавах значительно меньше.

Важное значение для дистилляционных процессов имеет термическая устойчивость селенидов металлов и неметаллов при высоких температурах в различных условиях. Диссоциация соединений и последовательность стадий или их отсутствие непосредственно влияют на технологию извлечения элементного селена из промпродуктов. Кроме того, вследствие высокой химической активности селена по отношению к конструкционным сталям и легирующим добавкам: кобальту, никелю, титану, хрому подобные реакции определяют кампанию оборудования.

В этой связи представилось целесообразным проследить поведение селенидов металлов в жидком и парообразном селене. 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 °C (673 – 773 K) в вакууме до 13 Па ($1,3 \cdot 10^{-4}$ атм) и при температуре кипения 672 °C (945 K), определенной нами при атмосферном давлении [12]. В этой связи температурный интервал для исследований выбран равным 673 – 945 K (400 – 672 °C), давление – $1,3 \cdot 10^{-5}$ – 0,1 МПа ($1,3 \cdot 10^{-4}$ – 1 атм).

Важной является оценка понижения давления в пределах одной атмосферы на температуру фазовых превращений в конденсированной фазе. Авторами [13] при изучении системы кадмий-галлий при давлении

ниях до 2,6 ГПа и установлено, что влияние давления на эвтектическую температуру можно описать уравнением $t (^{\circ}\text{C})=203,5+49,72P-2,351P^2$, где P давление в ГПа. При изменении давления на 0,1 МПа, что соответствует атмосферному давлению, понижение составит $5 \cdot 10^{-3} ^{\circ}\text{C}$. По данным этих же авторов при увеличении давления до 4 ГПа температура ликвидуса сплава $\text{Cd}+80 \text{ ат. \% Pb}$ изменяется по зависимости $t (^{\circ}\text{C})=266,7+56,45P-2,68P^2$. При изменении давления с переходом в вакуум температура изменится на $5,6 \cdot 10^{-3} ^{\circ}\text{C}$. То есть, низкое давление практически не оказывает влияния на температуру фазовых переходов конденсированных систем и при расчетах применительно к равновесию в жидкой ванне селена не учитывалось.

2.1. Термическая устойчивость селенидов в жидком селене

Рассмотрено поведение селенидов тех же систем, что и в главе 1.

Термодинамические константы заимствованы из справочных изданий, приняты не зависящими от температуры и сведены в табл.2.1. В связи с тем, что значительное количество величин энтальпии и энтропии образования селенидов к настоящему времени не определено, недостающие значения найдены приближенно, в основном по методу однотипных соединений [14].

Таблица 2.1. Термодинамические функции селенидов

№ п.п.	Система	Селенид	ΔH_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5
1.	Cu – Se	$\text{Cu}_2\text{Se}_{(\text{кр})}$	-77,50 [15]	145,00 [15]
		$\text{CuSe}_{(\text{кр})}$	-39,60 [15]	93,00 [15]
		$\text{CuSe}_{2(\text{кр})}$	-43,20 [15]	117,00 [15]
2.	Ag – Se	$\text{Ag}_2\text{Se}_{(\text{кр})}$	-20,92 [16]	163,20 [16]
3.	Au – Se	$\text{AuSe}_{(\text{кр})}$	-	-
4.	Zn – Se	$\text{ZnSe}_{(\text{кр})}$	-164,43 [17]	83,70 [17]
5.	Cd - Se	$\text{CdSe}_{(\text{кр})}$	-143,09 [17]	82,84 [17]
6.	Hg – Se	$\text{HgSe}_{(\text{кр})}$	-59,41 [17]	99,04 [17]
7.	Al – Se	$\text{Al}_2\text{Se}_{3(\text{кр})}$	-566,93 [18]	126,80*

Продолжение табл. 2.1				
1	2	3	4	5
8.	Ga – Se	GaSe _(кр)	-165,27 [18]	70,30 [18]
		Ga ₂ Se _{3(кр)}	-405,85 [18]	183,70*
9.	In – Se	In ₂ Se _(кр)	-222,47*	182,30*
		InSe _(кр)	-117,99 [18]	166,60*
		In ₂ Se _{3(кр)}	-343,92 [18]	224,70[19]
10.	Tl – Se	Tl ₂ Se _(ж)	-117,57 [* ,20]	118,80*
		TlSe _(ж)	-91,50 [18,20]	102,90 [18]
		Tl ₂ Se _{3(ж)}	-123,01 [* ,20]	238,80*
11.	Ge – Se	GeSe _(кр)	-38,38 [21]	78,28 [21]
		GeSe _{2(кр)}	-62,76 [21]	112,55 [21]
12.	Sn – Se	SnSe _(кр)	-94,56 [22]	5,02 [22]
		SnSe _{2(кр)}	-124,68 [22]	-17,15 [22]
13.	Pb – Se	PbSe _(кр)	-99,16 [21]	102,51 [21]
14.	As – Se	As ₂ Se _{3(ж)}	-113,00*	194,56 [23]
15.	Sb – Se	Sb ₂ Se _{3(кр)}	-127,70 [23]	133,90*
		Sb ₂ Se _{3(ж)}	-70,80 [23,24]	331,70*
16.	Bi – Se	Bi ₃ Se _{2(кр)}	-145,05*	151,0*
		BiSe _(кр)	-138,25*	142,0*
		Bi ₂ Se _{3(кр)}	-140,12 [23]	152,70*
17.	Fe – Se	FeSe _(кр)	-75,31 [17]	72,00 [17]
		FeSe _{2(кр)}	-122,38*	86,77 [17]
18.	Co – Se	CoSe _(кр)	-54,40 [16]	69,04 [16]
		CoSe _{2(кр)}	-92,47 [17]	110,10 [17]
19.	Ni – Se	Ni ₃ Se _{2(кр)}	-146,40*	204,0*
		NiSe _(кр)	-58,58 [17]	65,70 [17]
		Ni ₂ Se _{3(кр)}	-64,64 [17]	103,50 [17]
20.	Ti – Se	TiSe	-220,00 [25]	86,60*
		Ti ₃ Se ₄	-271,00 [25]	315,80*
		TiSe ₂	-376,00 [25]	142,60*
21.	Cr – Se	Cr ₂ Se ₃	-209,5 [26]	86,20 [26]
* - приближенные значения.				

Возможные реакции разложения селенидов и константы равновесия при граничных температурах интервала приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Константы равновесия реакций разложения селенидов в жидком селене

№ пп	Система	Реакции разложения селенидов	Значения $\ln k_p$ при температуре, К:	
			673	945
1	2	3	4	5
1.	Cu – Se	$\text{CuSe}_{2(\text{кр})} = \text{CuSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	+2,009	+2,539
		$2\text{CuSe}_{(\text{кр})} = \text{Cu}_2\text{Se}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	+0,304	+0,736
		$\text{Cu}_2\text{Se}_{(\text{кр})} = 2\text{Cu}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-21,764	-17,433
		$\text{CuSe}_{2(\text{кр})} = \text{Cu}_{(\text{кр})} + 2\text{Se}_{(\text{ж})}$	-6,727	-3,816
		$\text{CuSe}_{(\text{кр})} = \text{Cu}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-8,736	-6,355
2.	Ag – Se	$\text{Ag}_2\text{Se}_{(\text{кр})} = 2\text{Ag}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-10,642	-9,223
3.	Zn – Se	$\text{ZnSe}_{(\text{кр})} = \text{Zn}_{(\text{кр, ж})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-28,907	-19,767
4.	Cd – Se	$\text{CdSe}_{(\text{кр})} = \text{Cd}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-23,622	-15,597
5.	Hg – Se	$\text{HgSe}_{(\text{кр})} = \text{Hg}_{(\text{г})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-6,825	-0,296
6.	Al – Se	$\text{Al}_2\text{Se}_{3(\text{кр})} = 2\text{Al}_{(\text{кр, ж})} + 3\text{Se}_{(\text{ж})}$	-93,132	-59,481
7.	Ga – Se	$\text{Ga}_2\text{Se}_{3(\text{кр})} = 2\text{GaSe}_{(\text{кр, ж})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-13,104	-8,886
		$\text{GaSe}_{(\text{кр})} = \text{Ga}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-26,295	-17,162
		$\text{Ga}_2\text{Se}_{3(\text{кр})} = 2\text{Ga}_{(\text{ж})} + 3\text{Se}_{(\text{ж})}$	-65,694	-43,209
8.	In – Se	$\text{In}_2\text{Se}_{3(\text{кр})} = 2\text{InSe}_{(\text{кр, ж})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-0,734	+5,172
		$2\text{InSe}_{(\text{кр})} = \text{In}_2\text{Se}_{(\text{кр, ж})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-14,993	-13,963
		$\text{In}_2\text{Se}_{(\text{кр})} = 2\text{In}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-41,580	-29,456
		$\text{In}_2\text{Se}_{3(\text{кр})} = 2\text{In}_{(\text{ж})} + 3\text{Se}_{(\text{ж})}$	-57,307	-38,247
		$\text{InSe}_{(\text{кр})} = \text{In}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-28,303	-21,721
9.	Tl – Se	$\text{Tl}_2\text{Se}_{3(\text{ж})} = 2\text{TlSe}_{(\text{ж, ж})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	+12,291	+9,549
		$2\text{TlSe}_{(\text{ж})} = \text{Tl}_2\text{Se}_{(\text{ж, ж})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	+18,682	+16,344
		$\text{Tl}_2\text{Se}_{(\text{ж})} = 2\text{Tl}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-24,195	-17,647
		$\text{Tl}_2\text{Se}_{3(\text{ж})} = 2\text{Tl}_{(\text{ж})} + 3\text{Se}_{(\text{ж})}$	-28,522	-21,005
		$\text{TlSe}_{(\text{ж})} = \text{Tl}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-20,407	-15,278
10.	Ge – Se	$\text{GeSe}_{2(\text{кр})} = \text{GeSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-2,940	-1,341
		$\text{GeSe}_{(\text{кр})} = \text{Ge}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-6,991	-4,672
		$\text{GeSe}_{2(\text{кр})} = \text{Ge}_{(\text{кр})} + 2\text{Se}_{(\text{ж})}$	-9,931	-6,014

Продолжение табл. 2.2				
1	2	3	4	5
11.	Sn - Se	$\text{SnSe}_{2(\text{кр})} = \text{SnSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	+2,823	+4,716
		$\text{SnSe}_{(\text{кр})} = \text{Sn}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-5,336	+0,242
		$\text{SnSe}_{2(\text{кр})} = \text{Sn}_{(\text{ж})} + 2\text{Se}_{(\text{ж})}$	-2,513	+4,959
12.	Pb – Se	$\text{PbSe}_{(\text{кр})} = \text{Pb}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-16,613	-10,922
13.	As - Se	$\text{As}_2\text{Se}_{3(\text{ж})} = 2\text{As}_{(\text{кр.})} + 3\text{Se}_{(\text{ж})}$	-22,696	-15,851
14.	Sb - Se	$\text{Sb}_2\text{Se}_{3(\text{кр. ж})} = 2\text{Sb}_{(\text{кр. ж})} + 3\text{Se}_{(\text{ж})}$	-11,316	-20,034
15.	Bi – Se	$\text{Bi}_2\text{Se}_{3(\text{кр})} = 2\text{BiSe}_{(\text{кр.})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	+45,704	+39,033
		$3\text{BiSe}_{(\text{кр})} = \text{Bi}_3\text{Se}_{2(\text{кр.})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-75,736	-61,518
		$\text{Bi}_3\text{Se}_{2(\text{кр})} = 3\text{Bi}_{(\text{ж})} + 2\text{Se}_{(\text{ж})}$	-11,072	-1,218
		$\text{Bi}_2\text{Se}_{3(\text{кр})} = 2\text{Bi}_{(\text{ж.})} + 3\text{Se}_{(\text{ж})}$	-12,168	-2,791
		$\text{BiSe}_{(\text{кр})} = \text{Bi}_{(\text{ж.})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-28,936	-20,912
16.	Fe – Se	$\text{FeSe}_{2(\text{кр})} = \text{FeSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-4,649	-1,884
		$\text{FeSe}_{(\text{кр})} = \text{Fe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-13,314	-9,096
		$\text{FeSe}_{2(\text{кр})} = \text{Fe}_{(\text{кр})} + 2\text{Se}_{(\text{ж})}$	-17,964	-10,980
17.	Co – Se	$\text{CoSe}_{2(\text{кр})} = \text{CoSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-6,203	-3,900
		$\text{CoSe}_{(\text{кр})} = \text{Co}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-8,874	-5,731
		$\text{CoSe}_{2(\text{кр})} = \text{Co}_{(\text{кр})} + 2\text{Se}_{(\text{ж})}$	-15,077	-9,631
18.	Ni - Se	$\text{NiSe}_{2(\text{кр})} = \text{NiSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-0,090	+0,566
		$3\text{NiSe}_{(\text{кр})} = \text{Ni}_3\text{Se}_{2(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	+1,125	+2,979
		$\text{Ni}_3\text{Se}_{2(\text{кр})} = 3\text{Ni}_{(\text{кр})} + 2\text{Se}_{(\text{ж})}$	-28,833	-20,614
		$\text{NiSe}_{2(\text{кр})} = \text{Ni}_{(\text{кр})} + 2\text{Se}_{(\text{ж})}$	-9,326	-5,312
		$\text{NiSe}_{(\text{кр})} = \text{Ni}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-9,236	-5,867
19.	Ti – Se	$\text{TiSe}_{(\text{кр})} = \text{Ti}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-40,261	-28,600
		$\text{Ti}_3\text{Se}_{4(\text{кр})} = 3\text{TiSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	+67,323	+48,658
		$3\text{TiSe}_{2(\text{кр})} = \text{Ti}_3\text{Se}_{4(\text{кр.})} + 2\text{Se}_{(\text{ж})}$	-155,55	-110,78
		$\text{Ti}_3\text{Se}_{4(\text{кр})} = 3\text{Ti}_{(\text{кр})} + 4\text{Se}_{(\text{ж})}$	-53,217	-37,889
		$\text{TiSe}_{2(\text{кр})} = \text{Ti}_{(\text{кр})} + 2\text{Se}_{(\text{ж})}$	-69,589	-49,559
20.	Cr – Se	$2\text{TiSe}_{2(\text{кр})} = 2\text{TiSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{(\text{ж})}$	-62,686	-39,692
		$\text{Cr}_2\text{Se}_{3(\text{кр})} = 2\text{Cr}_{(\text{кр.})} + 3\text{Se}_{(\text{ж})}$	-25,514	-13,705

Анализируя данные приведенные в табл. 2.2, можно видеть, что в условиях дистилляции селена термически устойчивы большинство представленных соединений, за исключением высших селенидов

меди, таллия, олова и висмута. Разлагается также селенид титана - $Ti_3Se_{4(кр)}$. Константы равновесия реакций диссоциации указанных соединений различны по величине, но положительны по знаку. Все низшие селениды металлов при температурах 400 – 672 °С устойчивы в жидком селене.

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.

2.2. Термическая устойчивость селенидов в паре селена

Для исследования процессов реакций разложения или синтеза соединений равновесных с газовой фазой достаточно широко используется метод построения диаграмм парциальных давлений [27, 28].

Метод использован для исследования реакций разложения и образования селенидов меди, серебра, цинка, кадмия, ртути и других металлов, равновесных с газовой фазой, состоящей из диоксида селена и кислорода, данные о которых опубликованы в работах [29-42].

Однако сведений о поведении селенидов в присутствии газовой фазы, представленной селеном, к настоящему времени нет. В этой связи рассмотрено термодинамическое равновесие селенидов и пара селена. Так как масс-спектрометрический анализ паровой фазы при сублимации и дистилляции селена [43, 44] показал преобладающее присутствие молекул Se_2 , состав паровой фазы в расчетах принят состоящим из димеров. Активности конденсированных фаз приняты равными единице. Область технологических параметров (на рисунках выделена) ограничена температурным интервалом от 400 до температуры кипения селена 672 °С (763-945 К) и давлениями от $1,3^{-4}$ до 1 атм (13 – 101325 Па), соответствующих условиям дистилляционных процессов при атмосферном и низких давлениях.

2.2.1 Термическая устойчивость селенидов металлов Iб подгруппы

Система медь-селен. На диаграмме состояния Cu-Se [45-47] присутствуют три соединения: полуселенид - Cu_2Se , моноселенид - CuSe и диселенид меди - CuSe_2 . При температурах ниже 135°C существует соединение Cu_3Se_2 . Термодинамические функции для расчета константы равновесия, в том числе и (здесь и далее) для газообразного селена, заимствованы из работы [15].

Возможные реакции разложения селенидов меди в присутствии газовой фазы, состоящей из парообразного селена, и величины логарифма констант равновесия приведены в табл. 2.3. Константа для всех реакций соответствует выражению $K_p = p_{\text{Se}_2(\text{г})}$

Таблица 2.3. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенидов меди

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
		673	945
1.	$2\text{Cu}_2\text{Se}_{(\text{кр})} = 4\text{Cu}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-41,044	-25,920
2.	$4\text{CuSe}_{(\text{кр})} = 4\text{Cu}_2\text{Se}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-4,882	+2,443
3.	$4\text{Cu}_3\text{Se}_{2(\text{кр})} = 6\text{Cu}_2\text{Se}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	+11,352	+14,953
4.	$6\text{CuSe}_{(\text{кр})} = 2\text{Cu}_3\text{Se}_{2(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-12,999	-3,812
5.	$2\text{CuSe}_{2(\text{кр})} = 2\text{CuSe}_{2(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-1,472	+6,048
6.	$4/3\text{CuSe}_{2(\text{кр})} = 2/3\text{Cu}_2\text{Se}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-2,600	+4,851

Диаграмма парциальных давлений системы медь – селен в координатах $T^I - \ln p_{\text{Se}_2(\text{г})}$ приведена на рис. 2.1.

Цифры на диаграмме (здесь и далее) соответствуют номеру равновесной реакции в таблице.

При анализе размещения полей существования фаз на диаграмме можно видеть, что на большей части выделенной области технологических условий дистилляции селена при атмосферном давлении ($\ln p_{\text{Se}_2(\text{г})} = 0$) и в вакууме термически устойчив полуселенид меди Cu_2Se . При температуре 673 К (400°C - нижней границе температурного интервала) и давлениях от 0,77 до 23,25 кПа (~6 - 174 мм рт.ст)

присутствует поле моноселенида меди CuSe_2 , стабильного до температур $\sim 840 - 715 \text{ K}$ ($567 - 442^\circ \text{C}$) при атмосферном давлении.

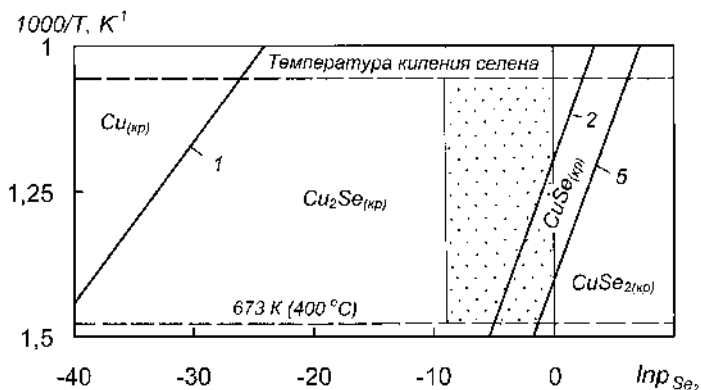
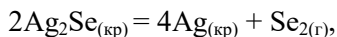


Рис. 2.1. Диаграмма парциальных давлений $\text{Cu}_{(\text{кр})} - \text{Se}_{2(\text{г})}$

Диселенид меди CuSe_2 устойчив при давлениях более 23,25 кПа (174 мм рт.ст) при 673 К, при температурах выше 713 К (440°C) – при значительном избыточном давлении.

Система серебро-селен. В системе существует одно соединение – Ag_2Se [46, 48], плавящееся конгруэнтно при 897°C .

В соответствии с этим рассмотрена лишь одна реакция диссоциации селенида серебра:



константа равновесия которой имеет вид $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}$, а величины логарифма константы при 673 и 945 К равны соответственно -20,676 и -11,374. Линия равновесия реакции изображена на диаграмме (рис. 2.2).

Из расчетов следует, что в условиях дистилляционного извлечения и рафинирования селена серебро как при атмосферном давлении, так и в вакууме будет концентрироваться в остатке в виде устойчивого полуселенида – Ag_2Se .

Однако, авторами [49] при определении давления диссоциации селенида с использованием масс-спектрометрии при температурах 523

– 773 К (250 – 500 °С) установлено полное разложение последнего на серебро и элементный селен. Подобное несоответствие связано, возможно, с методическими и иными погрешностями, имеющими место в последующих расчетах, например, давления пара диссоциации селенида.

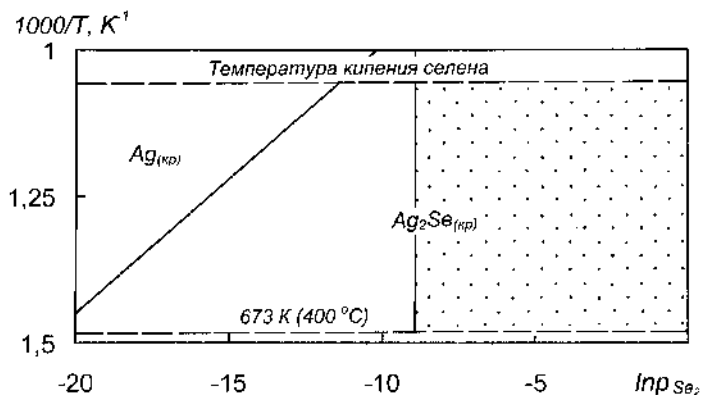


Рис. 2.2. Диаграмма парциальных давлений $Ag_{(кр)} - Se_{2(г)}$

Система золото-селен. На диаграмме состояния присутствует соединение $AuSe$, существующее до температуры 698 К (425 °С) [48]. Сведений о термодинамических константах образования моноселенида золота не обнаружено. Однако, в связи с резким увеличением энтальпии (с учетом отрицательного знака) и энтропии образования селенидов металлов Ib подгруппы от меди к серебру (табл. 2.1) в условиях дистилляции селена предположительно возможен диссоциативный процесс разложения селенида золота на элементы.

Таким образом, в условиях дистилляции селена термически устойчивыми будут низшие селениды меди и серебра. Вопрос стабильности селенида золота требует дополнительного изучения.

2.2.2 Термическая устойчивость селенидов металлов Ib подгруппы

В Ib подгруппу входят цинк, кадмий и ртуть, относящиеся к металлам, имеющим высокие величины давления пара и, соответственно, относительно низкую температуру кипения. Для селенида рту-

ти давление пара примерно соответствует таковому у селена. В связи с этим, диаграммы парциальных давления построены в координатах T^{-1} - $\ln p_{Se_{2(a)}} - \ln p_{Me}$.

Система цинк-селен. Диаграмма состояния системы цинк-селен не построена [50], но присутствует соединение $ZnSe$ с температурой плавления $1597^\circ C$. Температура плавления цинка – $419^\circ C$.

При построении диаграммы (рис. 2.3) рассмотрены реакции, приведенные в табл. 2.4. Константа равновесия для реакций 1,2 равна $K_p = p_{Se_{2(a)}}$, для реакции 3 – $K_p = p_{Se_{2(a)}} \cdot p_{Zn(a)}^2$,
 4 – $K_p = p_{Se_{2(a)}} \cdot p_{Zn(a)}^2 \cdot p_{ZnSe(a)}^{-2}$.

Таблица 2.4. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенида цинка

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:		
		673	692	945
1.	$2ZnSe_{(кр)} = 2Zn_{(кр)} + Se_{2(r)}$	-63,304	-61,008	-
2.	$2ZnSe_{(кр)} = 2Zn_{(ж)} + Se_{2(r)}$	-	-61,005	-38,549
3.	$2ZnSe_{(кр)} = 2Zn_{(r)} + Se_{2(r)}$	-81,279	-	-43,783
4.	$2ZnSe_{(r)} = 2Zn_{(r)} + Se_{2(r)}$	+15,251	-	+13,435

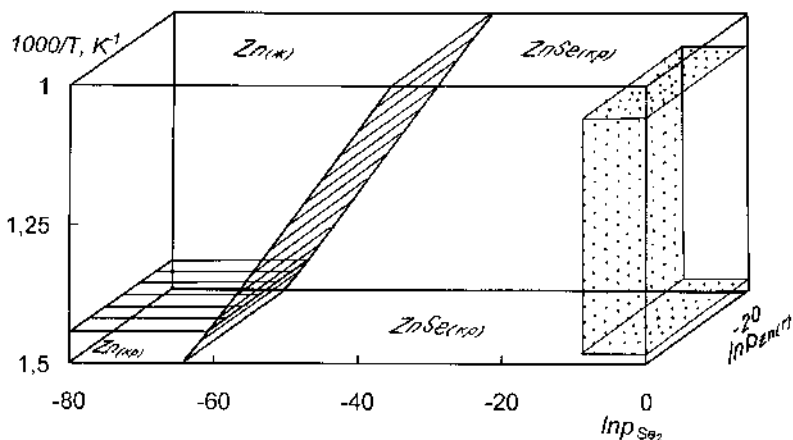


Рис. 2.3. Диаграмма парциальных давлений $Zn_{(кр, ж)} - Se_{2(r)} - Zn_{(r)}$

В условиях технологического процесса возможны лишь реакции (1 и 2 табл. 2.4) образования селенида цинка взаимодействием кристаллического или жидкого цинка и газообразного селена. На диаграмме парциальных давлений (рис. 2.3) видно, что при дистилляционном процессе единственной термически устойчивой фазой является $\text{ZnSe}_{(\text{кр})}$.

Образование селенида цинка идет при давлениях газообразного селена, намного меньших, чем технологическое. Давление пара цинка не оказывает влияние на протекание реакции селенирования – сечение плоскости равновесия $\text{Zn}_{(\text{кр}, \text{ж})} - \text{ZnSe}_{(\text{кр})}$ при каждой температуре внутри интервала параллельно оси $\ln p_{\text{Se}_{2(\text{г})}} = 0 - \ln p_{\text{Zn}(\text{г})}$.

Система кадмий-селен. Кадмий образует с селеном одно соединение - CdSe , плавящееся конгруэнтно при 1239°C [48, 51].

При построении диаграммы (рис. 2.4) рассмотрены реакции разложения селенида кадмия с образованием жидкого и газообразного кадмия (табл. 2.5). Константа равновесия реакции 1 - $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}$, реакции 2 - $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}} \cdot p_{\text{Cd}(\text{г})}^2$.

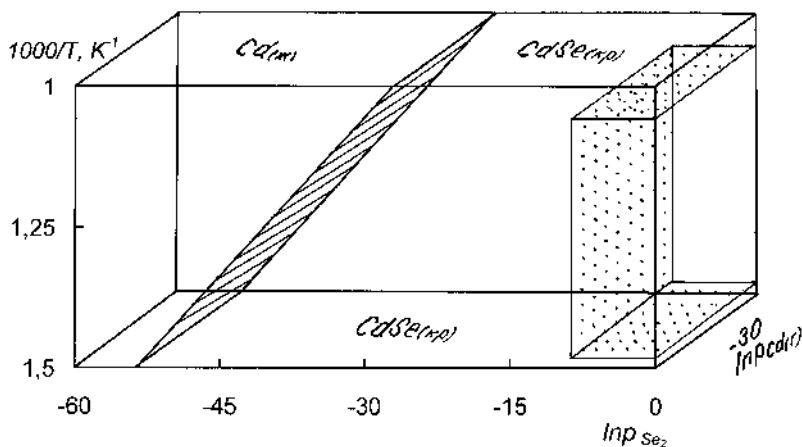


Рис. 2.4. Диаграмма парциальных давлений $\text{Cd}_{(\text{ж})} - \text{Se}_{2(\text{г})} - \text{Cd}_{(\text{г})}$

Таблица 2.5. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенида кадмия

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
		673	945
1.	$2\text{CdSe}_{(\text{кр})} = 2\text{Cd}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-52,719	-30,206
2.	$2\text{CdSe}_{(\text{кр})} = 2\text{Cd}_{(\text{г})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-65,122	-31,748

Поведение селенида кадмия аналогично поведению селенида цинка в этих условиях - единственной термически устойчивой фазой является $\text{CdSe}_{(\text{кр})}$ и давление пара кадмия не оказывает влияния на процесс диссоциации соединения.

Система ртуть-селен. Диаграмма состояния построена в интервале концентраций 50-100 ат. % Se [52, 47], где обнаружено соединение HgSe .

В связи с тем, что температура кипения ртути при атмосферном давлении равна 357 °С [52], а давление пара HgSe примерно равно давлению пара жидкого селена, в расчетах учтены реакции разложения кристаллического и газообразного селенида ртути с образованием газообразных ртути и селена (табл. 2.6).

Таблица 2.6. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенида ртути

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
		673	945
1.	$2\text{HgSe}_{(\text{кр})} = 2\text{Hg}_{(\text{г})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-19,331	+0,246
2.	$2\text{HgSe}_{(\text{г})} = 2\text{Hg}_{(\text{г})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	+37,919	+38,692

Константа равновесия реакции 1 - $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}} \cdot p_{\text{Hg}_{(\text{г})}}^2$, реакции 2 - $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}} \cdot p_{\text{Hg}_{(\text{г})}}^2 \cdot p_{\text{HgSe}_{(\text{г})}}^{-2}$. При построении диаграммы величина давления пара газообразного селенида ртути введено в константу равновесия. Для упрощения анализа диаграммы парциальных давлений (рис. 2. 5), приведены ее изобарические разрезы (рис. 2.6) при парци-

альном давлении пара селена 0.13, 1.33 и 6.67 кПа, предполагая, что оно равно технологическому давлению в дистилляционном процессе.

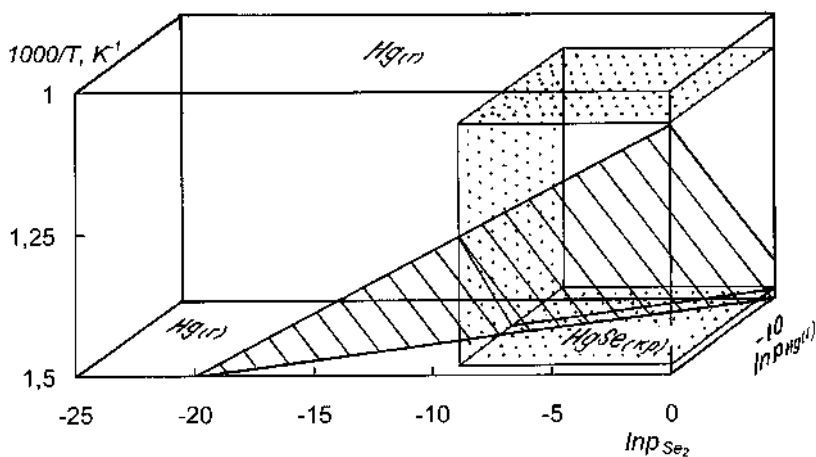


Рис. 2.5. Диаграмма парциальных давлений $\text{Hg}_{(r)} - \text{Se}_{2(r)}$

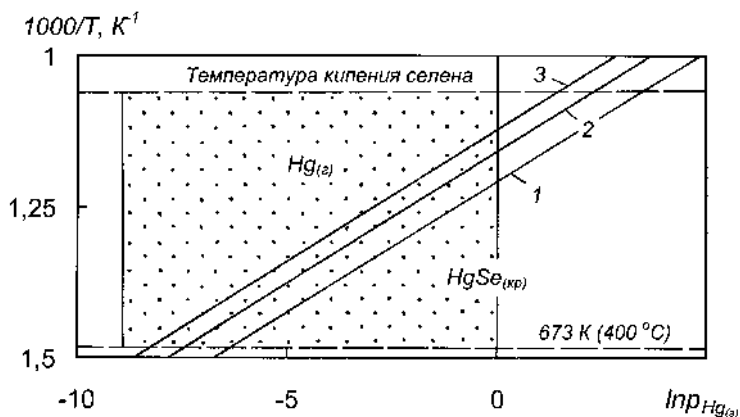


Рис. 2.6. Изобарические разрезы диаграммы парциальных давлений $\text{Hg}_{(r)} - \text{Se}_{2(r)}$ при давлении пара селена, кПа:
1 – 0.13; 2 – 1.33; 3 – 6.67

Исходя из диаграммы парциальных давлений можно сделать заключение о том, что практически до температуры кипения селена 945 К (672 °С) при атмосферном и умеренно низких парциальных давлениях ртути термодинамически устойчивой фазой является селенид ртути. Лишь при давлении газообразного селена равном 13 Па и давлении пара ртути меньшем, чем 680 Па (при 673 К) возможна термическая диссоциация селенида ртути. Область равновесия между газообразной ртутью и ее кристаллическим селенидом вырождается (в установленных нами условиях) практически при температуре кипения селена.

В треугольном поле (рис. 2.6), ограниченном парциальным давлением ртути ($0,13 \div 6,67$) – 101,3 кПа и температурами в интервале 673 – (823÷890) К [400 – (550÷617) °С], стабильным будет кристаллический селенид ртути. При температурах выше линий равновесия реакции 1 (табл. 2.6) устойчивой будет парообразная ртуть.

То есть, в условиях дистилляционного извлечения и рафинирования селена в вакууме и парциальном давлении пара ртути более 6.67 кПа (50 мм рт.ст.) (при соответствующих температурах), последняя будет присутствовать в виде соединения $\text{HgSe}_{(\text{кр})}$, что подтверждает результаты исследований авторов [53] и противоречит результатам изучения состава паровой фазы большинства других работ, выполненных с использованием масс-спектрометрии [54-56] и утверждающих, что селенид полностью диссоциирует.

При малом парциальном давлении пара ртути (малом ее содержании в рафинируемом селене) устойчивой фазой будет парообразная ртуть. Так при давлении пара селена 13 Па и таком же давлении пара ртути (при 673 К) система попадает в область термодинамической устойчивости парообразной ртути на диаграмме парциальных давлений. Изложенное снимает противоречие в результатах различных исследований.

Таким образом, селениды цинка и кадмия в условиях дистилляции селена при отсутствии оксидантов будут концентрироваться в кубовом остатке в виде термически устойчивых соединений. Селенид ртути в зависимости от его концентрации в селене и технологического давления будет распределяться по продуктам переработки в виде селенида или парообразной ртути.

2.2.3 Термическая устойчивость селенидов металлов IIIa подгруппы

Система алюминий-селен. Система характеризуется образованием одного соединения Al_2Se_3 [48], конгруэнтно плавящегося при температуре $\sim 970^\circ\text{C}$.

Существуют опубликованные данные о существовании и термодинамических исследованиях субселенида алюминия – Al_2Se [57-59], где при 1300-1500 К ($1027 - 1227^\circ\text{C}$) определено давление пара и теплота образования газообразного Al_2Se [57, 58], которая при 1400 К составила $-2,5 \pm 8,4$ кДж/моль и $-204,6$ кДж/моль при 293 К. В [59] энергия диссоциации AlSe найдена равной $339 \pm 12,6$ кДж/моль. Однако исследования, касающиеся субселенидов, относятся к технологическим условиям, которые находятся вне области температур и давлений, свойственных процессу дистилляции селена.

При построении диаграммы парциальных давлений (рис. 2.7) рассмотрены реакции разложения сесквиселенида алюминия с образованием кристаллического и жидкого алюминия (табл. 2.7). Температура плавления алюминия принята равной 933 К (660°C). Константа равновесия реакций – $K_p = p_{\text{Se}_{2(a)}}^3$.

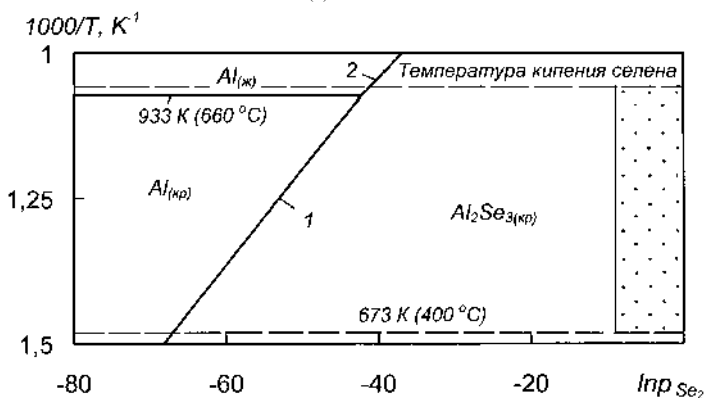


Рис. 2.7. Диаграмма парциальных давлений $\text{Al}_{(\text{кр. ж})} - \text{Se}_{2(\text{г})}$

Расположение линий на диаграмме, соответствующих равновесию кристаллического и жидкого алюминия с его сесквиселенидом в газо-

вой атмосфере селена, свидетельствует о том, что в ограниченных нами технологических условиях термически устойчив $\text{Al}_2\text{Se}_3(\text{кр})$.

Таблица 2.7. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенида алюминия

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:		
		673	933	945
1.	$2\text{Al}_2\text{Se}_3(\text{кр}) = 4\text{Al}_{(\text{кр})} + 3\text{Se}_{2(\text{г})}$	-202,760	-125,523	-
2.	$2\text{Al}_2\text{Se}_3(\text{кр}) = 4\text{Al}_{(\text{ж})} + 3\text{Se}_{2(\text{г})}$	-	-125,509	-122,898

В пользу этого свидетельствуют также большие отрицательные величины $\ln K_p$. При дистилляции селена вследствие значительно меньшего по отношению к селену давления пара сесквиселенид алюминия будет концентрироваться в кубовом остатке в виде кристаллической фазы.

Система галлий-селен. В системе присутствуют два соединения: моноселенид GaSe и сесквиселенид галлия Ga_2Se_3 с температурами плавления 938 и 1005 °С соответственно [47].

Возможные реакции разложения селенидов галлия с образованием жидкого металла в присутствии газовой фазы, состоящей из паробразного селена, и величины логарифма констант равновесия приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенидов галлия

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
		673	945
1.	$2\text{GaSe}_{(\text{кр})} = 4\text{Ga}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-58,079	-33,351
2.	$2\text{Ga}_2\text{Se}_3(\text{кр}) = 4\text{Ga}_{(\text{ж})} + 3\text{Se}_{2(\text{г})}$	-147,857	-83,503
3	$2\text{Ga}_2\text{Se}_3(\text{кр}) = 4\text{GaSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-31,699	-16,800

Константа равновесия для реакций 1, 3 (табл. 2.8) соответствует

выражению $K_p = p_{Se_{2(g)}}$, реакции 2 – $K_p = p_{Se_{2(g)}}^3$.

Положение полей существования фаз на диаграмме (рис. 2.8) свидетельствует о том, что в присутствии газообразного селена термодинамически устойчивой фазой в этих условиях будет кристаллический сесквиселенид галлия.

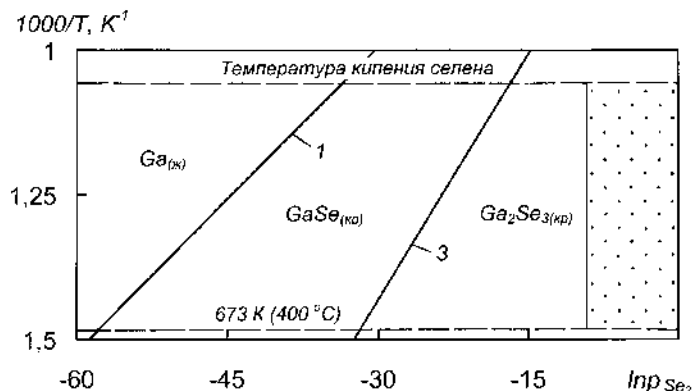


Рис. 2.8. Диаграмма парциальных давлений $Ga_{(ж)} - Se_{2(г)}$

Разложение сесквиселенида галлия по схеме:



может протекать только при понижении парциального давления пара селена до весьма низких величин, начиная с $1,7 \cdot 10^{-9}$ Па ($1,3 \cdot 10^{-11}$ мм рт.ст.) при 673 К (400 °С) и с $5,1 \cdot 10^{-3}$ Па ($3,9 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.) при температуре кипения селена.

Система индий-селен. В системе установлено существование четырех соединений: In_2Se , $InSe$, In_5Se_6 и In_2Se_3 [60]. $InSe$ и In_2Se_3 плавятся конгруэнтно при температурах 660 и 900 °С соответственно. Соединения In_2Se и In_5Se_6 образуются по перитектическим реакциям при 540 и 660 °С соответственно.

Рассмотрено равновесное взаимодействие газовой фазы селена с жидким индием, кристаллическим полуселенидом (In_2Se), кристаллическим и жидким моноселенидом ($InSe$) и кристаллическим сесквиселенидом индия (In_2Se_3). В связи тем, что селенид In_5Se_6 близок по сте-

хиометрическому составу к моноселениду, а также из-за отсутствия его термодинамических констант, последний в расчетах не учтен.

Реакции разложения селенидов индия и величины логарифма констант равновесия приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенидов индия

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:			
		673	813	933	945
1.	$2\text{In}_2\text{Se}_{(\text{кр})} = 4\text{In}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-88,65	-70,28	-	-
2.	$4\text{InSe}_{(\text{кр})} = 2\text{In}_2\text{Se}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-35,47	-	-27,22	-
3.	$2\text{In}_2\text{Se}_{3(\text{кр})} = 4\text{InSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-6,90	-	-	+11,36
4.	$2\text{InSe}_{(\text{кр})} = 2\text{In}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-62,06	-	-43,07	-
5.	$2\text{In}_2\text{Se}_{3(\text{кр})} = 4\text{In}_{(\text{кр})} + 3\text{Se}_{2(\text{г})}$	-131,1	-	-	-73,58

Константы равновесия для реакций 1-4 (табл. 2.9) соответствуют выражению $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}$, реакции 5 – $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}^3$.

Диаграмма парциальных давлений приведена на рис. 2.9.

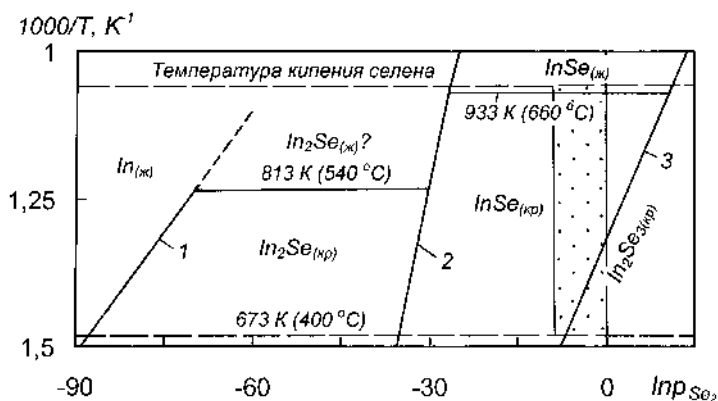
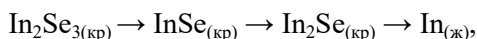


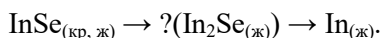
Рис. 2.9. Диаграмма парциальных давлений $\text{In}_{(\text{ж})} - \text{Se}_{2(\text{г})}$

На основании расположения полей термодинамически устойчивых фаз можно сделать заключение о том, что при атмосферном давлении в дистилляционном процессе стабилен моноселенид индия. В треугольной области, ограниченной на рис. 2.9 давлениями 0,1-101,3 кПа (0,8-76- мм рт.ст.) и температурами 673 – 790 К (400 – 517 °С) термически устойчив сесквиселенид индия.

Разложение сесквиселенида индия до температуры 790 К при давления меньше атмосферного будет протекать по схеме:



при температурах выше 813 К (кристаллизации полуселенида) –



Таким образом, в условиях вакуумной дистилляции селена термически стабильной фазой, находящейся в равновесии с газообразным селеном, будет сесквиселенид индия.

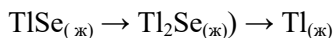
Система таллий-селен. В системе существуют три соединения: Tl_2Se , TlSe и Tl_2Se_3 [50]. Первые два плавятся при температурах 390 и 330 °С соответственно. Соединение Tl_2Se_3 кристаллизуется по перитектической реакции при 274 °С.

Возможные реакции разложения жидких селенидов таллия с образованием жидкого металла в присутствии газовой фазы селена, и величины логарифма констант равновесия приведены в табл. 2.10.

Константа равновесия реакции 3 (табл. 2.10) соответствует выражению $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}^3$, других – $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}$.

При всех технологических условиях дистилляции селена единственной устойчивой фазой будет жидкий моноселенид таллия (рис. 2.10).

Разложение моноселенида таллия по схеме:



возможно с понижении парциального давления селена при 673 К менее $1,54 \cdot 10^{-12}$ Па ($1,15 \cdot 10^{-14}$ мм рт.ст.), при 945 К – менее $1,64 \cdot 10^{-6}$ Па ($1,23 \cdot 10^{-8}$ мм рт.ст), что недостижимо в условиях производства.

Таблица 2.10. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенидов таллия

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
		673	945
1.	$2\text{Tl}_2\text{Se}_{(\text{ж})} = 4\text{Tl}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-53,880	-34,323
2.	$4\text{TlSe}_{(\text{ж})} = 2\text{Tl}_2\text{Se}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-38,727	-24,846
3.	$2\text{Tl}_2\text{Se}_{3(\text{ж})} = 4\text{Tl}_{(\text{ж})} + 3\text{Se}_{2(\text{г})}$	-73,513	-39,096
4.	$2\text{TlSe}_{(\text{ж})} = 2\text{Tl}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-46,304	-20,584
5.	$\text{Tl}_2\text{Se}_{3(\text{ж})} = \text{Tl}_2\text{Se}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-9,817	-2,387
6.	$2\text{Tl}_2\text{Se}_{3(\text{ж})} = 4\text{TlSe}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	+19,094	+20,072

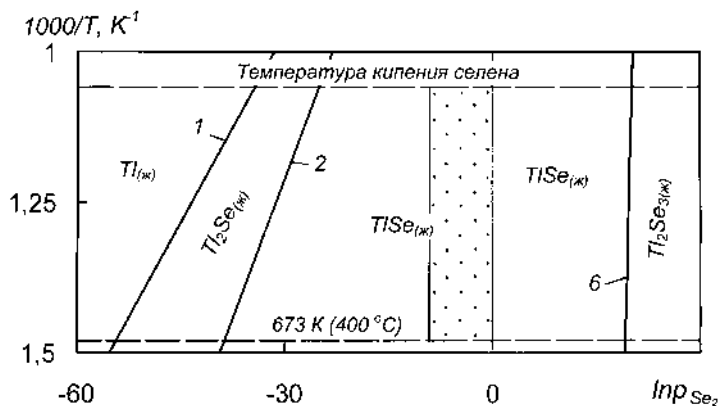


Рис. 2.10. Диаграмма парциальных давлений $\text{Tl}_{(\text{ж})} - \text{Se}_{2(\text{г})}$

Следовательно, в условиях вакуум-дистилляционного извлечения и рафинирования селена термически устойчивыми будут сесквиселениды алюминия, галлия, индия и моноселенид таллия.

2.2.4 Термическая устойчивость селенидов элементов IVa подгруппы

Система германий-селен. Изучению диаграммы состояния посвящено значительное количество работ, среди которых [61-65]. Сведения о строении диаграммы состояния практически согласуются между собой в отношении существования двух соединений – GeSe и GeSe_2 , конгруэнтного плавления GeSe_2 при 740°C и наличия полиморфизма у GeSe [8]. Однако противоречивы данные о характере образования последней фазы. По данным работы [61] GeSe образуется по перитектической реакции при 670°C , в работе [63] эта температура приводится как температура конгруэнтного плавления, а в [66] для той же практически температуры ($675 \pm 3^\circ\text{C}$) приводится другая перитектическая реакция. В работе [65] приводится другой вариант диаграммы при концентрациях до 70 % селена. Присутствуют и другие несовпадения. Нами при расчете диаграммы парциальных давлений использованы соединения германия, приведенные в [47]. Учтены равновесия кристаллических германия, моно- и диселенида германия с газообразным селеном.

Реакции разложения селенидов германия и величины логарифма констант равновесия приведены в табл. 2.11.

Таблица 2.11. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенидов германия

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
		673	945
1.	$2\text{GeSe}_{(\text{кр})} = 2\text{Ge}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-19,470	-8,372
2.	$\text{GeSe}_{2(\text{кр})} = \text{Ge}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-15,421	-5,042
3	$2\text{GeSe}_{2(\text{кр})} = 2\text{GeSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-11,371	-1,712

Константы равновесия всех реакций (табл. 2.11) соответствуют выражению $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}$. Диаграмма парциальных давлений системы кристаллический германий – газообразный селен приведена на рис. 2.11.

Термически устойчивой фазой в условиях дистилляционного извлечения селена будет кристаллический диселенид германия $\text{GeSe}_{2(\text{кр})}$, диссоциативное разложение которого по схеме:



возможно при 673 К при парциальном давлении селена менее $2,0 \cdot 10^{-2}$ Па ($1,5 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст) при 945 К – менее 655 Па (4,9 мм рт. ст).

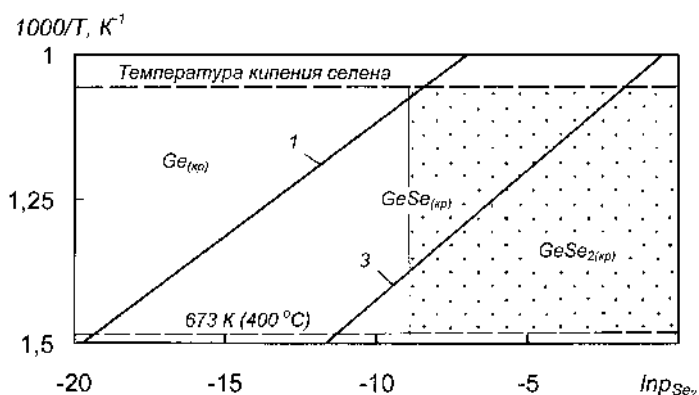


Рис. 2.11. Диаграмма парциальных давлений $\text{Ge}_{(\text{кр})}$ – $\text{Se}_{2(\text{г})}$

Система олово-селен. В системе существуют два соединения: SnSe и SnSe_2 , плавящиеся конгруэнтно при температурах 880 и 675 °С соответственно [50].

При построении диаграммы рассмотрены равновесия жидкого олова, моно- и диселенида олова с газообразным селеном, реакции взаимодействия которых приведены в табл. 2.12.

Константы равновесия всех реакций (табл. 2.12) соответствуют выражению $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}$.

Расположение полей стабильного существования фаз (рис. 2.12) свидетельствует о том, что при парциальном давлении селена 13 Па (0,1 мм рт.ст.) и температуре менее 760 К (487 °С) термически устойчивым будет кристаллический моноселенид олова. В аналогичном фазовом состоянии $\text{SnSe}_{(\text{кр})}$ будет при атмосферном давлении и темпе-

ратуре менее 913 К (640 °С). Выше указанных температур при соответствующих давлениях устойчивым будет жидкое олово.

Таблица 2.12. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенидов олова

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
		673	945
1.	$2\text{SnSe}_{(\text{кр})} = 2\text{Sn}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-16,161	+1,457
2.	$\text{SnSe}_{2(\text{кр})} = \text{Sn}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-2,152	+11,781
3	$2\text{SnSe}_{2(\text{кр})} = 2\text{SnSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	+0,154	+10,403

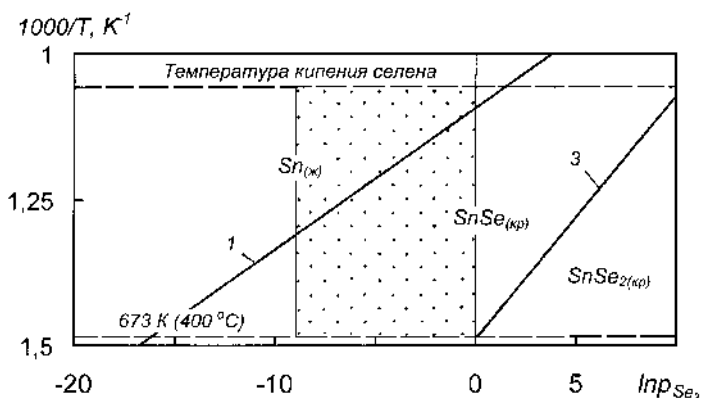


Рис. 2.12. Диаграмма парциальных давлений $\text{Sn}_{(\text{ж})} - \text{Se}_{2(\text{г})}$

Устойчивое существование диселенида олова возможно лишь при парциальных давления пара селена более 0,1 МПа, что подтверждает результаты исследования авторов [67], а также наших [68] экспериментов по синтезу и идентификации SnSe_2 .

Система свинец-селен. В соответствии с равновесной диаграммой состояния в системе свинец-селен в конденсированной фазе присутствует соединение PbSe , плавящееся конгруэнтно при температуре 1080,7 °С [60].

В соответствии с этим рассмотрена лишь одна реакция диссоциации селенида свинца: $2\text{PbSe}_{(\text{кр})} = 2\text{Pb}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$, константа равновесия которой имеет вид $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}$, а величины логарифма константы равновесия при 673 и 945 К равны соответственно -38,716 и -20,874. Линия равновесия реакции отображена на диаграмме (рис. 2.13).

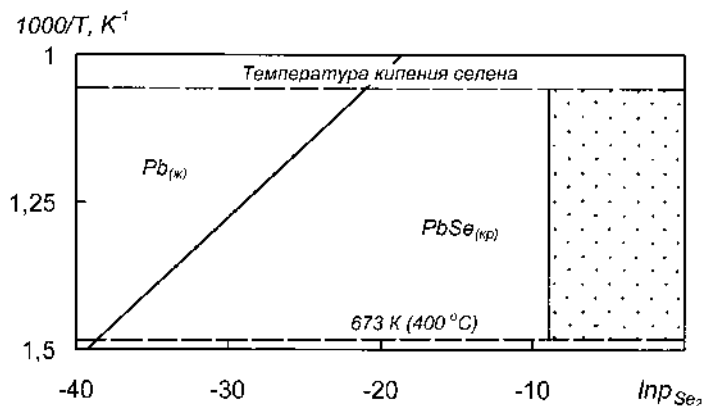


Рис. 2.13. Диаграмма парциальных давлений $\text{Pb}_{(\text{ж})} - \text{Se}_{2(\text{г})}$

Единственной термически устойчивой фазой будет кристаллический селенид свинца. Термическая диссоциация его термодинамически не вероятна, так как даже при температуре кипения селена (945 К) парциальное давление селена должно быть менее $8,7 \cdot 10^{-5}$ Па ($6,5 \cdot 10^{-7}$ мм рт.ст.), что технологически не осуществимо.

На основании изложенного, можно сделать заключение о том, что в технологических условиях дистилляции селена термически устойчивыми фазами будут кристаллические диселенид германия и моноселениды олова и свинца.

2.2.5 Термическая устойчивость селенидов элементов Va подгруппы

Система мышьяк-селен. В системе установлено существование трех соединений [48]. Селенид As_2Se_3 образуется с открытым максимумом при 375 °С. При 264 °С сесквиселенид мышьяка взаимодействует

вует с расплавом с образованием моноселенида AsSe, который принимая участие в перитектоидной реакции и способствует образованию фазы As₄Se₃.

При построении диаграммы парциальных давлений рассмотрено равновесие жидкого сесквиселенида мышьяка с газообразным селеном. Учтен фазовый переход кристаллический мышьяк – пар, соответствующий температуре 888 К (615 °С). Реакции взаимодействия приведены в табл. 2.13.

Таблица 2.13. Реакции и константы равновесия реакций разложения сесквиселенида мышьяка

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:		
		673	888	945
1.	$2As_2Se_{3(ж)} = 4As_{(кр)} + 3Se_{2(г)}$	-29,898	-2,076	-
2.	$2As_2Se_{3(ж)} = 4As_{(г)} + 3Se_{2(г)}$	-	-2,069	+4,223

Константа равновесия первой реакции (табл. 2.13) равна $K_p = p_{Se_{2(г)}}^3$, второй – $K_p = p_{Se_{2(г)}}^3 \cdot p_{As_{(г)}}^4$. При построении диаграммы в координатах $T^{-1} - \ln p_{Se_{2(г)}}$ (рис. 2.14) численное значение давления пара мышьяка как суммарное As, As₂ и As₄, заимствованное из работы [69], введено в константу равновесия.

Исходя из расположения на диаграмме полей термически устойчивого существования фаз, можно констатировать, что при парциальном давлении пара селена, равном атмосферному, стабильным при всех температурах внутри выбранного интервала будет жидкий сесквиселенид мышьяка. В условиях дистилляционного процесса в вакууме при парциальном давлении селена 13 Па (0,1 мм рт.ст.) при температуре выше 688 К (415 °С) до температуры сублимации мышьяка термически устойчивой фазой будет кристаллический мышьяк. При повышении парциального давления селена до ~680 Па (~5 мм рт.ст.) температура равновесия As_(кр) – As₂Se_{3(ж)} повышается до 735 К (462 °С).

Сделать предположение о распределении примеси мышьяка в технологическом дистилляционном процессе на основании диаграммы парциальных давлений не представляется возможным из-за сопос-

таких величин давления пара мышьяка, селена и сесквиселенида мышьяка.

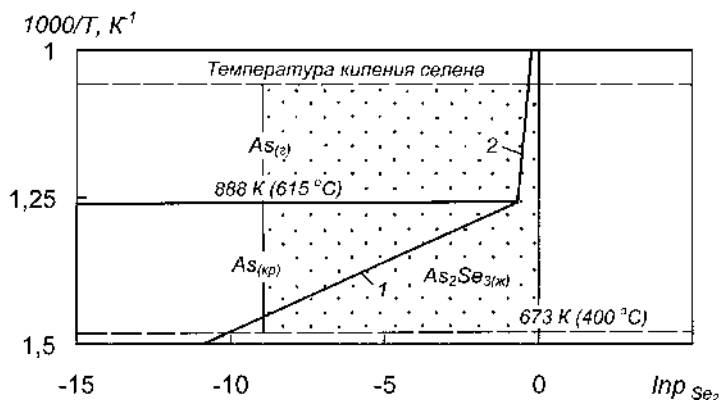


Рис. 2.14. Диаграмма парциальных давлений $As_{(кр.г)} - Se_{2(г)}$

Система сурьма-селен. В системе установлено существование соединения Sb_2Se_3 , температура плавления которого по данным различных работ колеблется в пределах 575-617 °C [50, 70, 71].

В термодинамических расчетах равновесия в системе сурьма – селен приняты температура плавления сесквиселенида сурьмы 890 К (617 °C), металлической сурьмы – 903 К (630 °C). Реакции взаимодействия и величины логарифма константы равновесия приведены в табл. 2.14.

Таблица 2.14. Реакции и константы равновесия реакций разложения сесквиселенида сурьмы

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:			
		673	890	903	945
1.	$2Sb_2Se_{3(кр)} = 4Sb_{(кр)} + 3Se_{2(г)}$	-71,31	-42,01	-	-
2.	$2Sb_2Se_{3(ж)} = 4Sb_{(кр)} + 3Se_{2(г)}$	-	-42,02	-40,85	-
3.	$2Sb_2Se_{3(ж)} = 4Sb_{(ж)} + 3Se_{2(г)}$	-	-	-40,85	-37,16

Константа равновесия всех реакции (табл. 2.14) равна $K_p = p_{Se_{2(a)}}^3$.

Диаграмма парциальных давлений представлена на рис. 2.15, откуда следует, что во всем поле, ограниченном технологическими параметрами дистилляционного процесса, как при атмосферном давлении, так и вакууме, единственной термически устойчивой фазой будет кристаллический или жидкий сесквиселенид сурьмы.

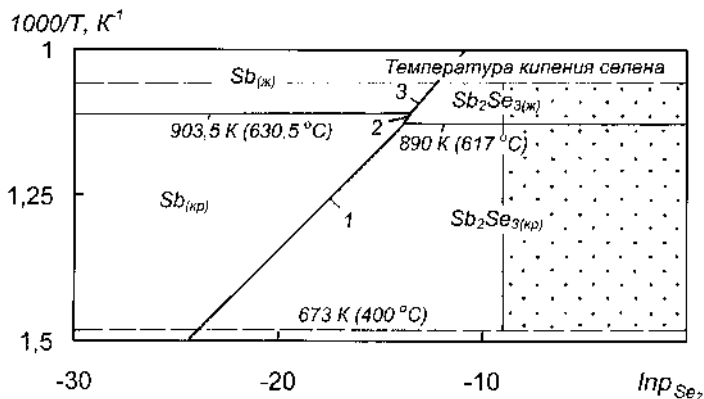


Рис. 2.15. Диаграмма парциальных давлений $Sb_{(кр, ж)} - Se_{2(г)}$

Учитывая, что давление пара указанного селенида значительно меньше, чем давление пара жидкого селена, Sb_2Se_3 будет концентрироваться в кубовом остатке.

Система висмут-селен. В системе наблюдается образование трех соединений Bi_2Se_3 , $BiSe$ и Bi_3Se_2 , из которых первое плавится конгруэнтно при 706 °C, два других образуются по перитектическим реакциям [48, 72, 73].

Реакции взаимодействия висмута и его селенидов с газовой фазой, представленной газообразным селеном, а также величины логарифма константы равновесия сведены в табл. 2.15.

Константа равновесия всех реакции (табл. 2.14) равна $K_p = p_{Se_{2(a)}}^3$.

На диаграмме (рис. 2.16) в выделенной области (технологических условий) при низком парциальном давлении пара селена 13 Па (0,1 мм рт.ст.) в интервале температур 673-685 К (400-412 °C) терми-

чески устойчив кристаллический сесквиселенид висмута. При повышении парциального давления селена до атмосферного пороговая температура разложения $\text{Bi}_2\text{Se}_{3(\text{кр})}$ на $\text{Bi}_3\text{Se}_{2(\text{кр})}$ и газообразный селен увеличивается до 925 К (652 °С).

Таблица 2.15. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенидов висмута

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
		673	945
1.	$\text{Bi}_3\text{Se}_{2(\text{кр})} = 3\text{Bi}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-18,968	-2,652
2.	$6\text{BiSe}_{(\text{кр})} = 2\text{Bi}_3\text{Se}_{2(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-166,584	-131,687
3.	$1,2\text{Bi}_2\text{Se}_{3(\text{кр})} = 0,8 \text{Bi}_3\text{Se}_{2(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-9,310	+0,521
4.	$2\text{BiSe}_{(\text{кр})} = 2\text{Bi}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-68,173	-45,663
5.	$2/3 \text{Bi}_2\text{Se}_{3(\text{кр})} = 4/3\text{Bi}_{(\text{ж})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-13,606	-0,893
6.	$2 \text{Bi}_2\text{Se}_{3(\text{кр})} = 4\text{BiSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	+95,540	+88,659

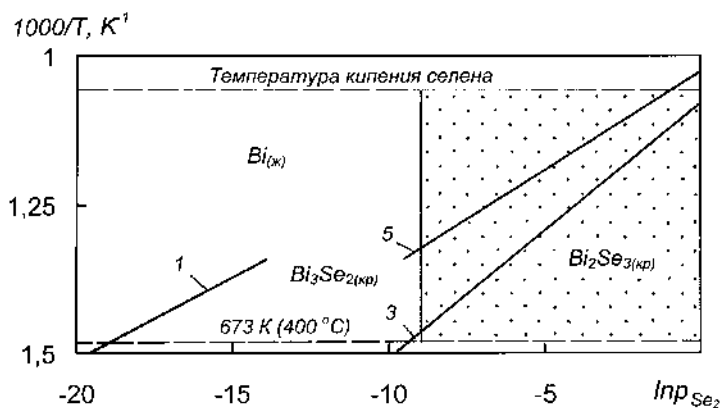


Рис. 2.16. Диаграмма парциальных давлений $\text{Bi}_{(\text{ж})} - \text{Se}_{2(\text{г})}$

В свою очередь селенид $\text{Bi}_3\text{Se}_{2(\text{кр})}$ в вакууме (13 Па) устойчив до температуры 750 К, выше которой происходит диссоциация на жидкий висмут и газообразный селен. При атмосферном давлении этому процессу соответствует температура 970 К, что выше температуры

кипения селена. Анализируя положение полей на диаграмме можно предположить, что в условиях вакуум-дистилляционного процесса преобладание термической стабильности будет у сесквиселенида висмута. Однако при варьировании технологического давления и температуры возможно образование селенида $\text{Bi}_3\text{Se}_{2(\text{кр})}$ при разложении $\text{Bi}_2\text{Se}_{3(\text{кр})}$. Вместе с тем, примесь висмута в присутствии газовой фазы селена будет образовывать селениды различного состава и концентрироваться в кубовом остатке.

Таким образом, примеси сурьмы и висмута в условиях дистилляции селена при низком давлении будут концентрироваться в остатке в виде селенидов, из-за значительно меньшего по сравнению с селеном давления пара. Примесь мышьяка, как металлического, так и в виде сесквиселенида будет распределяться по продуктам передела.

2.2.6 Термическая устойчивость селенидов железа и легирующих металлов

Дистилляционный процесс переработки селен содержащих материалов и рафинирования селена, осуществляемый в технологическом оборудовании, выполненном из легированных сталей, сопровождается образованием селенидов железа и легирующих его металлов – никеля, кобальта, хрома, титана. В этой связи представляет интерес не только формы соединений, в которые образуют указанные металлы в парообразном селене, но и их термическая стабильность.

Система железо-селен. На диаграмме состояния Fe-Se [47] присутствуют два соединения селенид FeSe , плавящийся конгруэнтно при 1075°C , и диселенид железа FeSe_2 , образующийся по перитектической реакции при 585°C . При построении диаграммы учитывали равновесие между кристаллическими $\text{Fe}_{(\text{кр})}$, $\text{FeSe}_{(\text{кр})}$, $\text{FeSe}_{2(\text{кр})}$ и газообразным $\text{Se}_{2(\text{г})}$. Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз и расчетные величины логарифмов констант равновесия приведены в табл. 2.16.

Константа равновесия реакции 4 (табл. 2.16) равна $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}^2$, остальных реакций – $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}$.

Диаграмма парциальных давлений разложения селенидов железа приведена на рис. 2.17.

Таблица 2.16. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенидов железа

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
		673	945
1.	$2 \text{FeSe}_{(\text{кр})} = 2 \text{Fe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-32,119	-17,221
2.	$2 \text{FeSe}_{2(\text{кр})} = 2 \text{FeSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-14,796	-2,803
3.	$\text{FeSe}_{2(\text{кр})} = \text{Fe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-18,063	-4,618
4.	$3 \text{FeSe}_{2(\text{кр})} = 2 \text{FeSe}_{(\text{кр})} + \text{Fe}_{(\text{кр})} + 2\text{Se}_{2(\text{г})}$	-61,236	-36,107

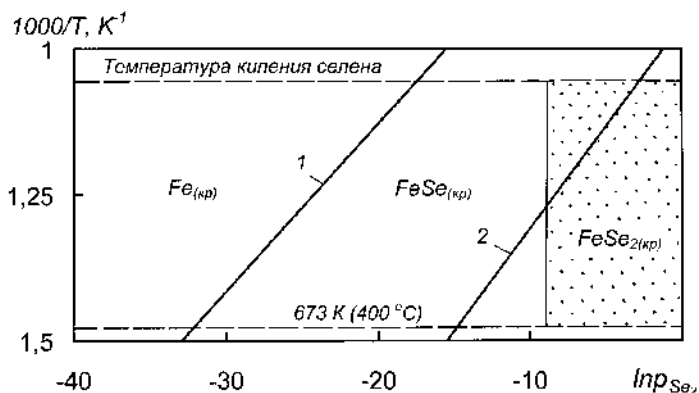


Рис. 2.17. Диаграмма парциальных давлений $\text{Fe}_{(\text{кр})} - \text{Se}_{2(\text{г})}$

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: $2 \text{FeSe}_{2(\text{кр})} = 2 \text{FeSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$ 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 не вероятно.

Система кобальт-селен. Диаграмма состояния Co-Se построена до концентрации 70 ат. % селена. В системе установлено образование трех фаз: Co_9Se_8 , $\text{CoSe}(\gamma)$ и CoSe_2 [18]. Фаза Co_9Se_8 существует до температуры 500 °С и в связи отсутствием сведений о термодинамических свойствах нами не учтена. Учитывали равновесие между кристаллическими $\text{Co}_{(\text{кр})}$, $\text{CoSe}_{(\text{кр})}$, $\text{CoSe}_{2(\text{кр})}$ и газообразным $\text{Se}_{2(\text{г})}$. Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз и расчетные величины констант равновесия приведены в табл. 2.17, диаграмма парциальных давлений на рис. 2.18.

Константа равновесия реакции 4 (табл. 2.17) равна $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}^2$, остальных реакций – $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}$.

Таблица 2.17. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенидов кобальта

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
		673	945
1.	$2 \text{CoSe}_{(\text{кр})} = 2 \text{Co}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-23,237	-10,491
2.	$2 \text{CoSe}_{2(\text{кр})} = 2 \text{CoSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-17,895	-6,828
3.	$\text{CoSe}_{2(\text{кр})} = \text{Co}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-20,566	-8,659
4.	$3 \text{CoSe}_{2(\text{кр})} = 2 \text{CoSe}_{(\text{кр})} + \text{Co}_{(\text{кр})} + 2\text{Se}_{2(\text{г})}$	-38,461	-15,488

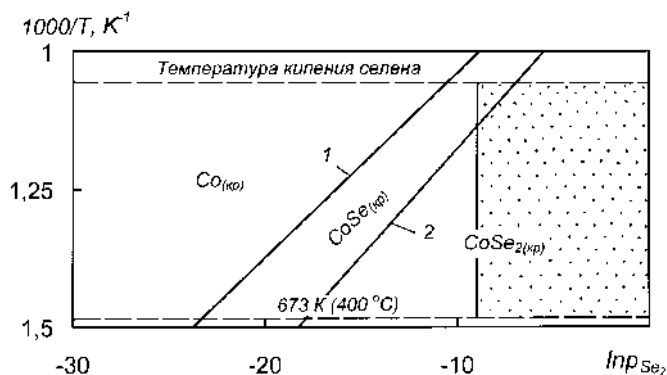


Рис. 2.18. Диаграмма парциальных давлений $\text{Co}_{(\text{кр})}$ – $\text{Se}_{2(\text{г})}$

Здесь, в большей части выделенного на диаграмме поля технологических условий дистилляционного процесса термодинамически стабилен кристаллический диселенид кобальта - $\text{CoSe}_{2(\text{кр})}$. Лишь при температурах выше $\sim 880 \text{ K}$ (607°C) в интервале давлений 13-200 Па возможна реакция (2, табл. 2.17) его диссоциации с образованием моноселенида $\text{CoSe}_{(\text{кр})}$ и парообразного селена. Разложение моноселенида кобальта в условиях дистилляционных процессов практически не происходит, так как давление пара селена при температурах выше 880 K значительно превышает величину 200 Па, а температура и величины давления пара связаны между собой, то создать технологическое разрежение (200 Па) при указанных температурах (более 880 K) не представляется возможным.

Система никель-селен. На диаграмме состояния Ni-Se [50] присутствуют пять соединений: Ni_3Se_2 , Ni_6Se_5 , $\text{Ni}_{21}\text{Se}_{20}$, NiSe и NiSe_2 . Соединение Ni_3Se_2 образуется по перитектической реакции при 800°C , Ni_6Se_5 и $\text{Ni}_{21}\text{Se}_{20}$ – по перитектоидным реакциям при 670 и 375°C , а Ni_6Se_5 существует в интервале температур 400 - 670°C . Область гомогенности соединения NiSe, плавящегося конгруэнтно при 980°C , составляет 50,5-56,5 ат. % Se.

При построении диаграммы парциальных давлений учитывали равновесие между кристаллическими $\text{Ni}_{(\text{кр})}$, $\text{Ni}_3\text{Se}_{2(\text{кр})}$, $\text{NiSe}_{(\text{кр})}$, $\text{NiSe}_{2(\text{кр})}$ и газообразным $\text{Se}_{2(\text{г})}$. Изменение энтальпии и энтропии образования $\text{Ni}_3\text{Se}_{2(\text{кр})}$, вследствие отсутствия данных в справочных изданиях, определены приближенно по методу однотипных реакций [14]. По той же причине, а также из-за близости стехиометрического состава соединений: Ni_6Se_5 – 45,5 ат. % Se, $\text{Ni}_{21}\text{Se}_{20}$ – 48,8 ат. % Se к области гомогенности моноселенида никеля NiSe, последние не приняты во внимание при расчетах. Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз и расчетные величины констант равновесия приведены в табл. 2.18.

Константа равновесия всех реакций, приведенных в табл. 2.18 равна – $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}$. Диаграмма парциальных давлений разложения селенидов никеля приведена на рис. 2.19.

Исходя из диаграммы парциальных давлений термически устойчивым селенидом никеля как в условиях дистилляционного процесса

при атмосферном давлении (945 К, 101,3 кПа), так и в вакууме (673-773 К, 13-1000 Па) является $\text{Ni}_3\text{Se}_{2(\text{кр})}$. Моноселенид и диселенид никеля устойчивы лишь при избыточных давлениях – более 101,3 кПа (1 атм). Это не согласуется вследствие аналогии свойств с поведением в технологических процессах сульфида и дисульфида никеля, где монокалькогенид никеля присутствует в расплавах при температуре выше 1000 °С (1273 К) при атмосферном давлении.

Таблица 2.18. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенидов никеля

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
		673	945
1.	$\text{Ni}_3\text{Se}_{2(\text{кр})} = 3 \text{Ni}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-34,335	-19,654
2.	$6 \text{NiSe}_{(\text{кр})} = 2 \text{Ni}_3\text{Se}_{2(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-3,218	+6,945
3.	$2 \text{NiSe}_{2(\text{кр})} = 2 \text{NiSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	+6,849	+14,602
4.	$2 \text{NiSe}_{(\text{кр})} = 2 \text{Ni}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-24,033	-10,836
5.	$\text{NiSe}_{2(\text{кр})} = \text{Ni}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-14,816	-4,341
6.	$4 \text{NiSe}_{(\text{кр})} = \text{NiSe}_{2(\text{кр})} + 3 \text{Ni}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-33,104	-17,231

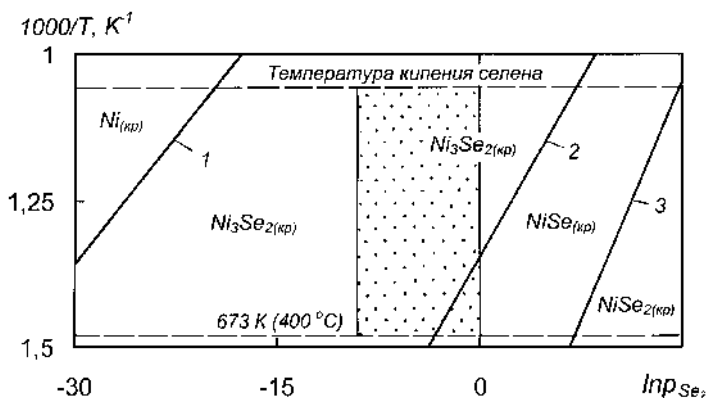


Рис. 2.19. Диаграмма парциальных давлений $\text{Ni}_{(\text{кр})} - \text{Se}_{2(\text{г})}$

Для устранения возможной ошибки при приближенном определении термодинамических свойств рассчитана диаграмма парциальных давлений без учета соединения $\text{Ni}_3\text{Se}_{2(\text{кр})}$ (рис. 2.20).

Термодинамически стабильной фазой при атмосферном и низких давлениях, в этом случае, является моноселенид никеля NiSe , что соответствует обычному поведению халькогенидов никеля в технологических процессах.

Подобная разница в результатах анализа реакций диссоциации селенидов и очередности их протекания свидетельствует о необходимости исследований в части определения термодинамических констант халькогенидов различного состава.

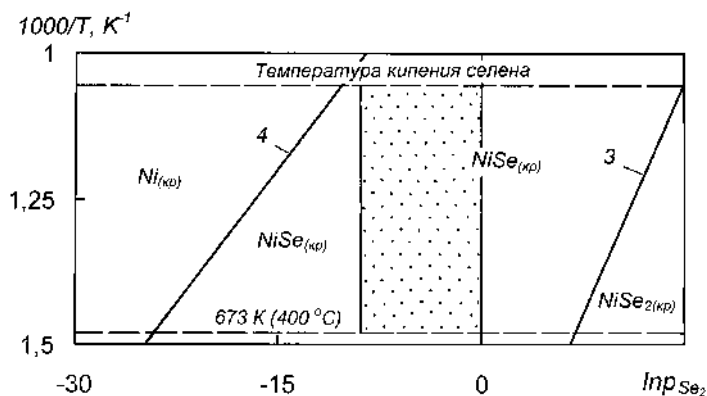


Рис. 2.20. Диаграмма парциальных давлений $\text{Ni}_{(\text{кр})} - \text{Se}_{2(\text{г})}$ (без учета $\text{Ni}_3\text{Se}_{2(\text{кр})}$)

Система титан-селен. Диаграмма состояния $\text{Ti} - \text{Se}$ не построена [50]. В системе установлено образование трех соединений: TiSe , TiSe_2 и Ti_3Se_4 .

Термохимические исследования ограничены работой [25], 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 $\Delta H^o = f(x)$ соответствует уравнению прямой $\Delta H^o = 156x + 64$.

Для нахождения энтальпии образования соединений из-за отсутствия данных в справочной литературе нами расширен концентрационный интервал в этом уравнении до $1 \leq x \leq 2$. Найденные, таким образом, величины энтальпий образования TiSe , TiSe_2 и Ti_3Se_4 приведены в табл. 2.1. Величины энтропий образования определены приближенно по правилу аддитивности.

Возможные реакции между составляющими конденсированной и газовой фаз и расчетные величины логарифмов констант равновесия приведены в табл. 2.19.

Таблица 2.19. Реакции и константы равновесия реакций разложения селенидов титана

№ пп	Реакции	Значения $\ln K_p$ при температуре, К:	
		673	945
1.	$2\text{TiSe}_{(\text{кр})} = 2 \text{Ti}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-86,517	-56,733
2.	$\text{Ti}_3\text{Se}_{4(\text{кр})} = 2\text{TiSe}_{(\text{кр})} + \text{Ti}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	+22,320	+20,777
3.	$2\text{Ti}_3\text{Se}_{4(\text{кр})} = 6\text{TiSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	+131,157	+98,287
4.	$3\text{TiSe}_{2(\text{кр})} = \text{Ti}_3\text{Se}_{4(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-161,041	-109,807
5.	$2\text{TiSe}_{2(\text{кр})} = 2\text{TiSe}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-63,641	-40,442
6.	$\text{Ti}_3\text{Se}_{4(\text{кр})} = 3\text{Ti}_{(\text{кр})} + 2\text{Se}_{2(\text{г})}$	-64,197	-35,956
7	$\text{TiSe}_{2(\text{кр})} = \text{Ti}_{(\text{кр})} + \text{Se}_{2(\text{г})}$	-75,079	-48,588

На диаграмме парциальных давлений (рис. 2.21) 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.

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 $\text{TiSe}_{2(\text{кр})}$, 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. Последовательность реакций разложения селенидов титана обратна указанной схеме образования.

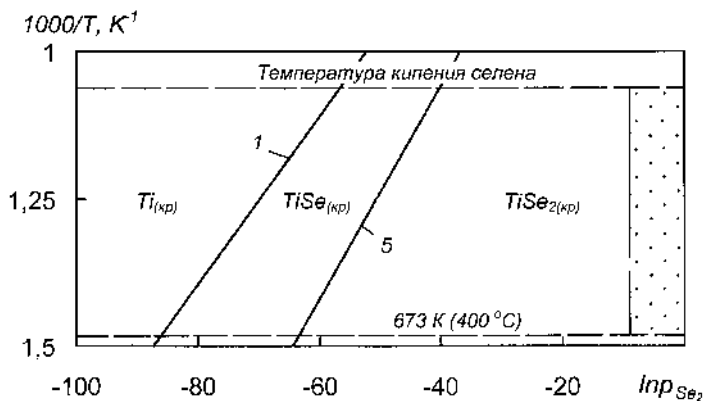


Рис. 2.21. Диаграмма парциальных давлений $Ti_{(кр)} - Se_{2(г)}$

Система хром-селен. В системе в интервале концентраций ~50 – 60 ат. % селена из расплава конгруэнтно образуется соединение, представляющее собой неупорядоченный твердый раствор на основе соединения $Cr_{1-x}Se$ [47]. Температура плавления его находится между ~1550 и ~1500 °C, что соответствует граничным составам $CrSe$ и Cr_2Se_3 . С понижением температуры происходит распад неупорядоченного твердого раствора с образованием при 305, 911 и 811 °C 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 [26], где авторами методом измерения электродвижущих сил концентрационных гальванических элементов при 140 – 220 °C найдены энтальпия и энтропия образования $\gamma-Cr_2Se_3$.

В этой связи при построении диаграммы парциальных давлений учтена лишь реакция разложения сесквиселенида хрома на исходные элементы:



константа равновесия которой равна $K_p = p_{\text{Se}_{2(\text{г})}}^3$.

Термически устойчивой фазой при температурах и давлениях, характерных для процессов дистилляции селена, будет $\text{Cr}_2\text{Se}_3(\text{кр})$ (рис. 2.22).

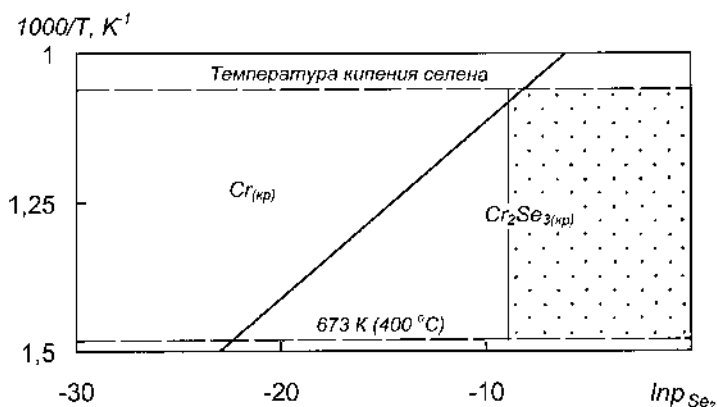


Рис. 2.22. Диаграмма парциальных давлений $\text{Cr}_{(\text{кр})} - \text{Se}_{2(\text{г})}$

Хром, присутствующий в стали в качестве легирующего элемента, взаимодействует с газообразным селеном с образованием сесквиселенида хрома, что будет способствовать химической деградации конструкционного материала.

* * *

На основании диаграмм парциальных давлений селена в системах с железом и легирующими металлами установлено, что железо, кобальт, титан и хром в условиях дистилляционного извлечения и рафинирования селена при низких давлениях будут представлены термически устойчивыми высшими селенидами, никель – моноселенидом никеля.

2.2.7 Сопоставление термической устойчивости селенидов в равновесии с газообразным селеном

Для упрощения восприятия информации о форме соединений, равновесных с газообразным селеном, и полагая, что технологическое давление в процессе дистилляции равно парциальному давлению пара селена, на основании диаграмм определены (графически) температурные интервалы существования термически устойчивых фаз для условий вакуум-термической переработки при давлениях 0.13, 1.33 и 6.67 кПа (1, 10 и 50 мм рт.ст.), сведенные в табл. 2.20.

Таблица 2.20. Фазы и температурный интервал их устойчивости в вакууме

№ пп	Система	Фаза и температурный интервал существования (°C) при давлении, кПа (мм рт.ст.):		
		0,13 (1)	1,33 (10)	6,67 (50)
1	2	3	4	5
1.	Cu – Se	Cu ₂ Se (400-672)	CuSe (400-417)	CuSe (400-468)
		-	Cu ₂ Se (417-672)	Cu ₂ Se (468-672)
2.	Ag – Se	Ag ₂ Se (400-672)	Ag ₂ Se (400-672)	Ag ₂ Se (400-672)
3.	Zn – Se	ZnSe (400-672)	ZnSe (400-672)	ZnSe (400-672)
4.	Cd – Se	CdSe (400-672)	CdSe (400-672)	CdSe (400-672)
5.	Hg – Se ¹	Hg _(r) (400-672)	HgSe (400-416)	HgSe (400-435)
		-	Hg _(r) (416-672)	Hg _(r) (435-672)
	Hg – Se ²	HgSe (400-444)	HgSe (400-470)	HgSe (400-490)
		Hg _(r) (444-672)	Hg _(r) (470-672)	Hg _(r) (490-672)
	Hg – Se ³	HgSe (400-480)	HgSe (400-510)	HgSe (400-530)
		Hg _(r) (480-672)	Hg _(r) (510-672)	Hg _(r) (530-672)
6.	Al - Se	Al ₂ Se ₃ (400-672)	Al ₂ Se ₃ (400-672)	Al ₂ Se ₃ (400-672)
7.	Ga - Se	Ga ₂ Se ₃ (400-672)	Ga ₂ Se ₃ (400-672)	Ga ₂ Se ₃ (400-672)
8.	In – Se	InSe (400-672)	In ₂ Se ₃ (400-425)	In ₂ Se ₃ (400-452)
		-	InSe (425-672)	InSe (452-672)
9.	Tl – Se	TlSe (400-672)	TlSe (400-672)	TlSe (400-672)
10.	Ge – Se	GeSe ₂ (400-514)	GeSe ₂ (400-584)	GeSe ₂ (400-632)
		GeSe (514-672)	GeSe (584-672)	GeSe (632-672)

Продолжение табл.2.20				
1	2	3	4	5
11.	Sn – Se	SnSe (400-525)	SnSe (400-562)	SnSe (400-589)
		Sn _(ж) (525-672)	Sn _(ж) (562-672)	Sn _(ж) (589-672)
12.	Pb – Se	PbSe (400-672)	PbSe (400-672)	PbSe (400-672)
13.	As - Se	As ₂ Se ₃ (400-443)	As ₂ Se ₃ (400-463)	As ₂ Se ₃ (400-529)
		As _(кр) (443-615)	As _(кр) (463-615)	As _(кр) (529-615)
		As _(т) (615-672)	As _(т) (615-672)	As _(т) (615-672)
14.	Sb – Se	Sb ₂ Se ₃ (400-617)	Sb ₂ Se ₃ (400-617)	Sb ₂ Se ₃ (400-617)
		Sb ₂ Se _{3(ж)} (400-617)	Sb ₂ Se _{3(ж)} (400-617)	Sb ₂ Se _{3(ж)} (400-617)
15.	Bi – Se	Bi ₂ Se ₃ (400-459)	Bi ₂ Se ₃ (400-516)	Bi ₂ Se ₃ (400-560)
		Bi ₃ Se ₂ (459-?)	Bi ₃ Se ₂ (516-?)	Bi ₃ Se ₂ (560-?)
16.	Fe – Se	FeSe ₂ (400-566)	FeSe ₂ (400-627)	FeSe ₂ (400-672)
		FeSe (566-672)	FeSe (627-672)	-
17.	Co – Se	CoSe ₂ (400-672)	CoSe ₂ (400-672)	CoSe ₂ (400-672)
18.	Ni – Se	NiSe (400-672)	NiSe (400-672)	NiSe (400-672)
19.	Ti – Se	TiSe ₂ (400-672)	TiSe ₂ (400-672)	TiSe ₂ (400-672)
20.	Cr – Se	Cr ₂ Se ₃ (400-672)	Cr ₂ Se ₃ (400-672)	Cr ₂ Se ₃ (400-672)
Примечание: соединения без индексов соответствуют кристаллическому состоянию; ¹ - при парциальном давлении пара ртути 0,13 кПа; ² – то же 1,33 кПа; ³ – то же при 6,67 кПа.				

* * *

Несмотря на относительную неточность расчетов (85-90 %), обусловленную достоверностью термодинамических констант, приближенным определением недостающих данных и графическим определением температурных интервалов, полученные, таким образом, сведения о формах соединений примесных элементов в селене и температурные интервалы существования термически стабильных фаз позволяют дополнить представление о поведении их в условиях процессов дистилляционного извлечения и рафинирования селена, и будут полезны, на наш взгляд, не только технологам, но и исследователям в этой области.

Литература

1. Погорельский А.Д. Термическая диссоциация сульфидов//ЖФХ. 1948. Т.22. №6. С.731-746.
2. Аветисян Х.К., Гнатышенко Г.И. Термическое и металлографическое исследование системы PbS-ZnS-FeS//Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, строймат. и металлургии. 1956. №6. С.13-25.
3. Richards A.W. The heats of formation and dissociation of zinc sulphide//J. Appl. Chem. 1959. V.9. №3. P.142-147.
4. Hirschwald W., Neumann G., Stranski J.N. Anwendug der Effusionsmethode das Verdampfungsanalogy Dissociatonsgleichgewicht des Zinksulfides// Z. Phys. Chem. 1965. Bd.45. S.170-185.
5. Исакова Р.А. Давление пара и диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука. 1968. 230с.
6. Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука. 1978. 272с.
7. Вайсбурд С.Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. М.: Металлургия. 1996. 304с.
8. Копылов Н.И., Лата В.А., Тогузов М.З. Взаимодействие и фазовые состояния в расплавах сульфидных систем. Алматы: Фылым. 2001. 438с.
9. Морачевский А.Г., Рябко А.Г. Цемехман Л.Ш. Термодинамика системы железо-сера/Термодинамика систем и процессов в металлургии никеля и меди. Санкт-Петербург: Изд. Политехнического университета. 2005. 155с.
10. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Исакова Р.А. и др. Равновесие жидкость-пар в системе халькозин-антимонит при низких давлениях// Вестник НАН РК, 2010, № 3, С.45-51.
11. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Исакова Р.А. и др. Равновесие конденсированной и паровой фаз в квазибинарных системах халькозина с галенитом и сфалеритом// Доклады НАН РК. 2010. № 3. С.70-75.
12. Бурабаева Н.М., Володин В.Н., Требухов С.А., Ерсайынова А.А. Термодинамика образования и испарения сплавов селен-сера// КИМС. 2016. №1. С.48-53.
13. Clark J.B., Richter P.W. The determination of composition temperature-pressure phase diagrams of binary alloy systems./ High Pressure Sci. and Technol. Proc. 7th Int. AIRAPT Conf., Le Creusot,-1979.-V.1. Oxford.-1980.-P.363-371.
14. Куреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия. 1975. 535с.
15. 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.
16. Оболончик В.А. Селениды. М.: Металлургия. 1972. 296с.

17. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, ИВТ. 1972. Вып.6. Ч.1. 369с.
18. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, ИВТ. 1971. Вып.5. 530с.
19. Гринберг Я.Х., Борякова В.А., Шевельков В.Ф., Медведева З.С. *p-T*-х-диаграмма состояния и термодинамические свойства In_2Se_3 // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1972. Т.8. №12. С.2099-2107.
20. Maekawa T., Yokokawa T., Niwa K. Enthalpies of mixing in the liquid state: $\text{Ti}+\text{Se}$, and $\text{Ti}+\text{S}$ // J. Chem. Thermodyn. 1971. V.3. P.707-710.
21. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, ИВТ. 1970. Вып.4. Ч.1. 509с.
22. Мелех Б.Т., Степанова Н.Б., Фомина Т.А., Семенович С.А. Термодинамические свойства соединений в системе олово-селен// ЖФХ. 1971. Т.45, №8. С.2018-2020.
23. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, ИВТ. 1968. Вып.3. 220с.
24. Новоселова А.В., Пашилкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука. 1978. 112с.
25. Панкратова О.Ю., Ундуск Е.П., Владимирова В.А. и др. Термохимия селенидов титана переменного состава $\text{TiSe}_{1,5-2,0}$ // ЖНХ. 1991. Т.36. №5. С.1249-1253.
26. Гончарук Л.В., Лукашенко Г.М. Термодинамические свойства селенида хрома Cr_2Se_3 // ЖФХ. 1986. Т.60. №7. С.1810-1811.
27. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир. 1968. 368с.
28. Пашилкин А.С., Спивак М.М., Малкина А.С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. М.: Металлургия. 1984. 160с.
29. Гецкин Л.С., Ремизов Ю.С., Маргулис Е.В. Поведение селенида свинца при окислительном и при сульфатизирующем обжиге с серной кислотой// ЖПХ. 1961. Т.34. №7. С.1430-1437.
30. Зломанов В.И., Тананаева О.И., Новоселова А.В. Изучение взаимодействия селенида свинца с кислородом// ЖНХ. 1961. Т.6. №12. С.2753-2757.
31. Букетов Е.А., Пашилкин А.С., Угорец М.З. и др. Термическая устойчивость селенида серебра// ЖНХ. 1964. Т.9. №12. С.2701-2704.
32. Ерденаева М.И., Усенова З.М. Фазовый анализ соединений селена в анодном шламе// Изв. АН Каз ССР. Сер. хим. 1964. №1. С.46-51.
33. Мулдагалиева Р.А., Поповкин Б.А., Букетов Е.А., Пашилкин А.С. К вопросу существования основных селенидов цинка// Изв. АН Каз ССР. Сер. хим. 1966. №3. С.25-28.

34. Бакеева С.С., Пашинкин А.С., Бакеев М.И. О давлении диссоциации селенидов висмута/ Твердофазные процессы в химии и металлургии. Тр. ХМИ Ан Каз ССР. 1972. Т.19. С.130-135.
35. Бакеева С.С., Букетов Е.А., Пашинкин А.С. и др. О давлении диссоциации селенита меди/ Твердофазные процессы в химии и металлургии. Тр. ХМИ Ан Каз ССР. 1972. Т.19. С.136-142.
36. Пашинкин А.С., Устюгов Г.П., Бакеева С.С. Об испарении селенита ртути/ Твердофазные процессы в химии и металлургии. Тр. ХМИ Ан Каз ССР. 1972. Т.19. С.126-129.
37. Шкодин В.Г., Громакова З.И. О составе пыли при выплавке металла Доре/ Твердофазные процессы в химии и металлургии. Тр. ХМИ Ан Каз ССР. 1972. Т.19. С.90-93.
38. Пашинкин А.С., Бакеева С.С., Бакеев М.И. Диаграммы систем металл – селен – кислород в координатах $\lg P_{\text{SeO}_2} - \lg P_{\text{O}_2}$.// Теория и практика обжига неорганических материалов. Тр. ХМИ Ан Каз ССР. 1974. Т.25. С.142-163.
39. Пашинкин А.С., Созинова С.А., Бакеева С.С. Диаграмма никель – селен – кислород в координатах парциальных давлений/ Московский ин-т электронной техники. М. 1975. -12С. Деп.в ВИНТИ 11.08.1975. №2419-75.
40. Пашинкин А.С., Епифанов В.С., Созинова С.А. и др. К вопросу потери селена при обжиге колчедана в печах с кипящим слоем// ЖПХ. 1976. Т.49. №7. С.1561-1564.
41. 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.
42. Пашинкин А.С., Касенов Б.К. О диаграмме парциальных давлений системы медь – селен – кислород.//КИМС. 1982. №4. С.74-76.
43. Goldfinger P., Jeunehomme M. Mass Spectrometric and Knudsen-Cell Vaporization Studies of group 2B-6B Compounds// Trans. Farad. Soc. 1963. V.59. №12. P.2851-2867.
44. Гольдфингер П., Дженхон 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.
45. Бабицина А.А., Емельянова Т.А., Черницына М.А., Калинин В.Т. Система медь-селен// ЖНХ. 1975. Т.20. №12. С.3093-3096.
46. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука. 1975. 220с.
47. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 1997. Т.2. 1024с.

48. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 1996. Т.1. 992с.
49. *Есиркегенов Г.М., Раимбеков Е.С.* Давление диссоциации селенида серебра// Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 1969. №3. С101-104.
50. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 2000. Т.3. Кн.2. 448с.
51. *Вол А.Е., Каган И.К.* Строение и свойства двойных металлических систем. М.; 1979. Т.4.- 576 с.
52. *Strauss A.J., Farrel L.B.* Hg-Se system// J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. V.24. P.1211-1213.
53. *Силина Э.Ю., Каранетьянц М.Х.* Исследование диссоциации паров селенида ртути// ЖФХ. 1965. Т.39. №12. С.3020-3024.
54. *Flögel P.* Zum Gleichgewicht zwischen Selen und Wasserstoff bei 400 °C// Z. anorg. allg. Chem. 1972. Bd.388. H.3. S.218-228.
55. *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.
56. *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.
57. *Gattow G., Schneider A.* Bildungswärme des Aluminium (I)-selenids//Angew. Chem. 1956. Bd.68. №16. S.520.
58. *Gattow G.* Orientierende Berechnung der Bildungswärmen von Aluminium (I,II)-chalkogeniden//Angew. Chem. 1956. Bd.68. №16. S.521.
59. *Ficalora P.J., Haste J.W., Margrave J.L.* Mass Spectrometric Studies at Temperatures. XXVII. The Reactions of Aluminum Vapor with S_(g), Se_{2(g)}, and Te_{2(g)}// J. Phys. Chem. 1968. V.72. №5. P.1660-1663.
60. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 2000. Т.3. Кн.1. 872с.
61. *Лю Цюнь-Хуа, Пашинкин А.С., Новоселова А.В.* Исследование системы германий-селен// Доклады АН СССР. 1962. Т.146. №5. С.1092-1093.
62. *Ross L., Bourgon M.* The Germanium-Selenium Diagram// Can. J. Chem. 1969. V.47. №14. P.2555-2559.
63. *Виноградова Г.З., Дембовский С.А., Сивкова Н.Б.* Уточнение диаграммы состояния системы Se-Ge в области GeSe-GeSe₂//ЖНХ. 1968. Т.13. №7. С.2029.
64. *Ipser H., Gambino M., Schuster W.* The Germanium-Selenium Phase Diagram// Monatshefte Chem. 1982. Bd.113. S.389-398.
65. *Gokhale A.B., Abbaschian R.* The Ge-Se (Germanium-Selenium) System// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V.11. №3. P.257-263.

66. Карбанов С.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В. *p-T*-х диаграммы систем германий-сера, германий-селен и германий-теллур// Вестн. МГУ. Сер. химия. 1970. №1. С.51-55.

67. Караханова М.И., Пашилкин А.С., Новоселова А.В. О диаграмме плавкости системы олово-селен// Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1966. Т.2. №7. С.1186-1189.

68. Володин В.Н., Бурабаева Н.М., Требухов С.А. Фазовое равновесие жидкость-пар в системе олово-селен// ЖФХ. 2014. т.88. №12. С.1868-1873.

69. 冶金反应工程学丛书, 有色金属材料的真空冶金/戴永年等编著. —北京: 冶金工业出版社,

2000. 3 547 页;

70. Господинов Г.Г., Пашилкин А.С. Уточнение диаграммы плавкости системы сурьма – селен// Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1972. Т.8. №10. С.1848-1949.

71. Wobst M. Verlauf der Mischungslücken der binären Systeme Silber – Tellur, Indium – Tellur, Gallium – Tellur, Thallium – Tellur und Antimon – Selen// Scr. Met. 1971. V.5. №7. P.583-585.

72. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.II. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит. 1962. 982с.

73. Gardes B., Brun G., Tedenac J.C. Contribution to the study of the Bismuth-Selenium system// European J. Solid. State and Inorg. Chem. 1989. V.26. P.221-229.

ГЛАВА 3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОМПРОДУКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Селен является постоянным спутником многих сульфидных руд и концентратов тяжелых 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 сырье.

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

Принципиальные схемы получения селена из исходного сырья основаны на больших величинах давления пара его диоксида, растворимости селенистой, селеновой кислот и их солей в воде, и восстановлении его из соединений диоксидом серы [1].

3.1 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.

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 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 прошлых шестидесятих годов [2-12], имеющих целью повысить извлечение селена в раствор.

Изучен и проверен в полупромышленном масштабе способ извлечения селена из медеелектролитных шламов с использованием в качестве растворителя гидроксида натрия [13] в катодном пространстве электролизера, позволяющий выделить селен из растворов в виде товарного продукта.

В способе переработки медеелектролитных 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. % [14].

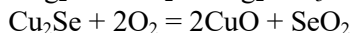
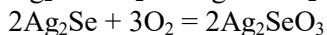
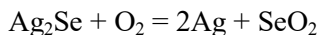
Для разложения селенида серебра, присутствующего в анодном шламе, выщелачиванием раствором щелочи используют сильные реагенты оксиданты: азотную кислоту, хлор, смесь соляной и серной кислот. Авторами [15] предложено использовать пероксид водорода в количестве 20-30 % от массы перерабатываемого концентрата, что позволяет повысить селективность разделения селена и серебра.

В способе извлечения селена [16] из сырья, содержащего мышьяк, селен и алюминий, использован сульфид натрия, а при осаждении раствор пероксида водорода.

Часть исследований направлена на обезмеживание шламов [17] и адаптацию существующих методов для переработки селен содержащих растворов разного генезиса [18].

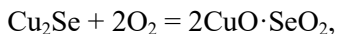
Другим способом разложения шламов является метод окислительного обжига при повышенных (500-700 °С) температурах [19], в результате которого металлическая медь, селен, теллур, селениды и теллуриды окисляются кислородом воздуха до соединений, растворимых в воде, кислотах и щелочах.

Окислирование основных селен содержащих компонентов шлама селенида серебра и селенида меди [19, 20] протекает по реакциям:

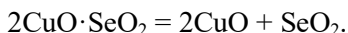


Установлено [21, 22], что при 600 °С 94 % селена из селенида меди в течение 20 мин может быть переведено в газовую фазу в виде диоксида.

При более детальном изучении процесса [21] автором установлено, что окислирование селенида меди при температурах до 500 °С протекает по реакции:



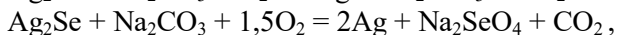
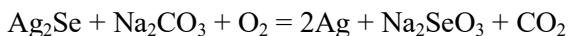
выше указанной температуры идет реакция разложения:



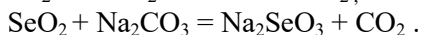
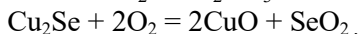
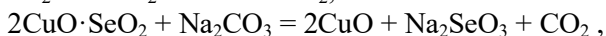
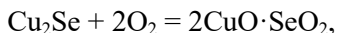
Окислительный обжиг шламов с возгонкой диоксида серы применялся на Пышминском и Кыштымском медеелектролитных заводах [19], однако используемое оборудование не обеспечивало полного и равномерного обжига материала и высокой степени отгонки селена. Позднее технология Пышминского завода была переведена на содовый способ разложения шламов.

В основу способа разложения медеелектролитных шламов спеканием с кальцинированной содой положено образование хорошо растворимых в воде селенита и селената натрия и нерастворимого теллуриата натрия, что позволяет отделить селен от теллура. Однако при недостатке окисланта возможно образование теллурита натрия, также растворимого в воде. Поэтому разработке и применению технологического оборудования было уделено значительное внимание [24-27].

Разложение селенида серебра при сплавлении с карбонатом натрия протекает по следующим суммарным реакциям [28]:



селенида меди при температурах до 600 °С [29]:



При сопоставлении степени окислирования и степени отгонки селена при окислительном обжиге селенида меди [19] при добавке

карбоната натрия [29] и без нее [23] (табл. 3.1) было установлено, что спекание с содой значительно снижает перевод селена в газовую фазу.

Совершенствование содового способа переработки электролитных шламов продолжается до настоящего времени. Авторами [30] предложена схема переработки концентрата флотации шлама медно-электролитного производства, основной фазой которого является селенид серебра, спеканием с натрийсодержащими реагентами с последующим переводом селена в водорастворимые соединения, благородных металлов - в элементное состояние.

Таблица 3.1. Степень оксидирования и улетучивания селена при обжиге селенида меди [19].

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

Интенсивные исследования проводятся в последние годы по разработке технологической схемы переработки, включающей обжиг обезмеженного шлама, ионообменную очистку селенсодержащих поглощительных растворов и электроэкстракцию селена из биселенитного электролита с получением технического селена [31-35].

При электроэкстракции селена с разделением электродного пространства ионообменной мембраной МК 40 при анодной плотности тока 500 А/м², катодной – 350 А/м², рН_{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 комбинированы 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.

3.1.1 Извлечение селена из электролитных шламов дистилляцией в вакууме

Под руководством проф. Цефта А.Л. выполнены исследования по вытеснению селена из селенида меди серой или серосодержащим материалом (пиритом) при температурах до 900 °С в вакууме [36].

На примере халькогенидов меди (Cu_2S , Cu_2Se и Cu_2Te) было показано, что при прямой термовакuumной обработке при 835-914 °С селенид меди теряет лишь около 4 % (здесь и далее массовые доли) селена теллурид (при 835-880 °С) - около 2 % теллура. Давление диссоциации в этих условиях для сульфида меди составляет $(1,5 - 12) \cdot 10^{-3}$ Па, селенида меди - 2,3 – 3,4 Па, теллурида меди – 0,6 – 1,5 Па [36]. 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 [36] 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 -800 °С 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 °С 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 термовакuumной 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 элементарной серы выполнено в ИМиО АН КазССР [37]. 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 [38]. 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 %.

Таким образом, экспериментально подтверждена принципиальная возможность извлечения селена и теллура из электролитных шламов сульфидированием последних с последующей дистилляцией селена и теллура в вакууме. Однако нерешенные проблемы аппаратного оформления технологии, обусловленные высокой химической активностью халькогенов и халькогенидов по отношению к конструкционным материалам, не позволили найти разработанному процессу промышленное применение.

3.2 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 [39] разработана схема переработки селено-мышьякового 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 [39] 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) [40-42] 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 свинец содержащих пылей Чимкентского свинцового завода по схеме флотация – гидрохлорирование выполнена в работе [43]. 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 [44] предложено пыли КИВЦЕТ-ЦС, содержащие селен и мышьяк, перерабатывать по хлораторной технологии УК СЦК, со-

гласно 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.

3.3 Извлечение селена из шламов сернокислотного и целлюлозно-бумажного производства

Этот вид сырья характеризуется большим разнообразием химического и фазового состава [45]. Шламы содержат оксиды и сульфаты тяжелых цветных металлов, железа, элементные селен и теллур, оксиды и сульфиды мышьяка и др. В сернокислотных шламах свинцово-цинковых предприятий присутствуют селениды цинка, ртути, свинца.

В одном из первых способов получения селена из селен содержащих илов [46] последние нагревали в муфельной печи до 500-650 °С в отсутствии 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 [47]. Выход селена достигал 96-98 % от содержащегося в шламе.

Автором [48] 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 [49] предложена схема переработки отходов сернокислотных и бумажно-целлюлозных заводов методом хлорирования в солянокислом растворе газообразным хлором.

По предлагаемому способу исходное сырье выщелачивают 1Н 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 pH=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 [50] для улучшения условий извлечения селена в осадок предложено пропускать после восстановления через раствор электрический ток.

Авторами [51] для предотвращения загрязнения концентрированной серной кислоты, содержащей растворенные соединения селена, при восстановлении Se предложено использовать муравьинную 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 [52, 1], 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 затравку селена, охлаждают до 30 °С и отстаивают. При этом происходит частичное разложение селенотиосульфата 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 [45]. 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, последний обогащают флотацией с получением концентрата с содержанием 15-20 % Se с последующей переработкой по приведенной схеме.

3.3.1 Дистилляционное извлечение селена из шламов сернокислотного и суперфосфатного производств

В связи с тем, что селен находится в шламах преимущественно в элементной форме, а давление его насыщенного пара значительно больше, чем над другими соединениями, присутствующими в илах, представилась возможной дистилляционная переработка подобного сырья.

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 [37, 53, 54].

Исследования выполнены со шламами сернокислотного производства свинцово-цинкового завода и суперфосфатного производства, состав которых приведен в табл. 3.2. Кроме того, в шламах суперфосфатного завода найдено 0,016-0,02 % теллура и до 7 % железа.

Таблица 3.2. Состав шламов [37].

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. 3.1). 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 вакуумтермической 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 [37].

Укрупненные технологические испытания по переработке шламов выполнены на установке, схема которой приведена рис. 3.2 [37, 54]. Аппарат представлял собой три последова-

тельно соединенные реторты, первая (электрообогреваемая) из которых служила испарителем, вторая (электрообогреваемая) – горячим конденсатором, третья (водоохлаждаемая) – конденсатором для низкотемпературной фракции конденсата.

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

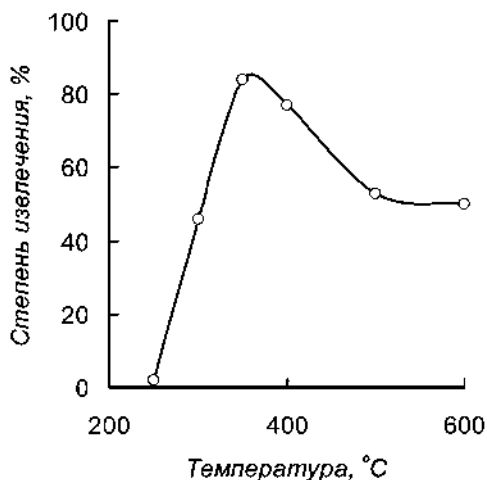


Рис. 3.1 Влияние температуры на степень извлечения селена из шлама

отдельно металлическую ртуть. Низкое извлечение селена в укрупненных испытаниях обусловлено несовершенством конструктивного оформления.

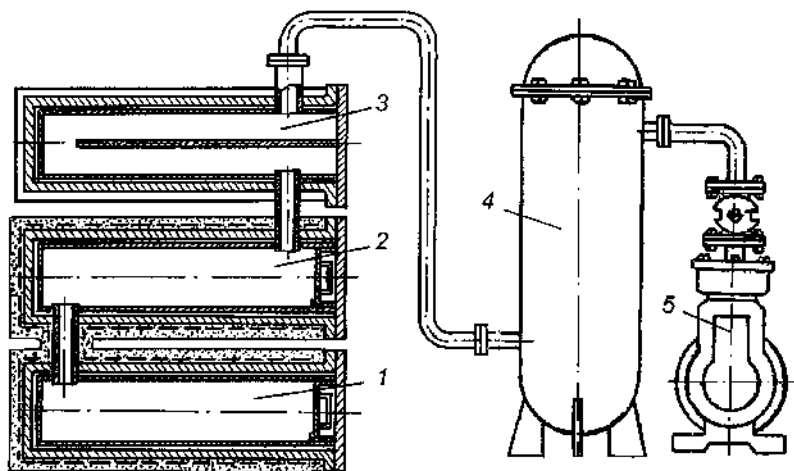
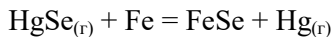


Рис. 3.2. Схема установки для извлечения селена из шламов [37, 54]:

1 – испаритель; 2 – конденсатор обогреваемый; 3 – конденсатор охлаждаемый; 4 – фильтр- ресивер; 5 – насос вакуумный.

Предпринятые исследования по разделению селена и ртути в процессе вакуумной дистилляции [55-57] методом фракционной конденсации парогазовой смеси [55, 57] и разложения селенида ртути железом [55, 56] в первом случае не принесли желаемого результата из-за распределения ртути по продуктам переработки и вследствие высокой температуры (600-800 °С) протекания реакции:



трудности разделения железа и селенида железа и необходимости разложения селенида железа хлоридом железа – во втором.

Получение возгонов селена смешанных со ртутью, вследствие невозможности (как показано в главе 1) 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 [53] 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 [53]:

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 5 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. 3.3).

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 охлажда-

даемый (водой) конденсатор для низкотемпературных фракций и пусьеры, сообщающиеся окном для прохода парогазовой смеси.

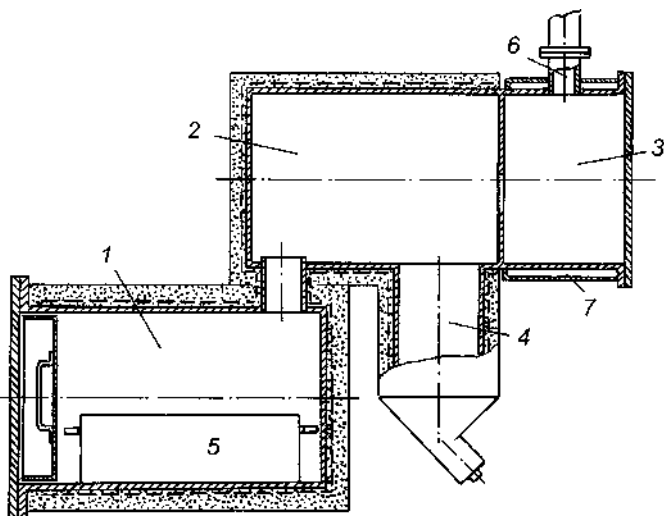


Рис. 3.3. Схема промышленного аппарата для извлечения селена из шламов: 1 - испаритель; 2 – конденсатор обогреваемый; 3 – конденсатор охлаждаемый; 4 - сборник селена; 5 – противень для шлама; 6 - вакуумпровод; 7 – кессон.

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. 3.3.

Таблица 3.3. Состав концентратов [53]

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. 3.4.

Таблица 3.4. Распределение селена по продуктам дистилляции

Материал		Концен- трат 1	Концен- трат 2	Концен- трат 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				

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 твердые 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.

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.

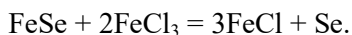
Технологами до настоящего времени продолжается совершенствование вакуум-термического извлечения селена из селен содержащих материалов [58].

3.4 Извлечение селена из ртутной ступпы

В ртутных рудах часто присутствует селен, который в процессе дистилляции улетучивается совместно с ртутью и концентрируется в ступпе [1]. 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 высаживают диоксидом серы. Содержание селена в осадке достигает 38,5 %. Извлечение селена из осадка и его рафинирование осуществляют сульфитным способом [1].

Переработка подобного осадка – концентрата селена возможна и дистилляционным способом. Авторами [56] 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 [59], который остается в стружке, а ртуть отделяют в виде пара. Из-

влечение 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.

3.5 Извлечение селена из серы

При шахтной плавке медно-колчеданных руд на медный штейн и серу значительная часть селена улетучивается и конденсируется вместе с серой [1]. 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 серноокислотном и целлюлозно-бумажном производстве, в результате чего селен концентрируется в шламах промывных устройств газоочистительной системы, откуда его извлекают описанными выше способами.

Изысканиями по гидрометаллургической переработке селен и теллур содержащей серы [60] 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 [61-70], в том числе авторов настоящей работы - [71, 72], 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 [1], осуществляли в ректификационной колонне, изготовленной из легированной стали и имеющей 60 тарелок. Диаметр колонны 1,5 м; высота 27 м.

Черновую 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).

3.6 Дистилляционное 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 [73] 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 [74] 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 [75] 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 [76, 77]. Предложена схема переработки вторичного сырья, включающая совмещенные переплав и вакуумную дистилляцию на первом этапе и ректификацию при низком давлении на втором. Определены оптимальные технологические параметры ведения процессов (температура дистилляции ~ 550 °C, ректификации ~ 450 °C) и разработано оборудование для реализации процессов. В качестве конструкционного материала рекомендована легированная сталь X18H10T. 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 [78] 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 [79] 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.

Другим источником сырья для извлечения селена являются некондиционные промпродукты, например, при извлечении селена из шламов медного производства в печи Калдо, где в газовую фазу переводят селен на 98 % [80]. В процессе газоулавливания диоксид селена поглощают циркуляционным раствором с образованием селенистой кислоты, селен из которого высаживают диоксидом серы. Осадок после фильтрации содержит менее 90 % селена (иногда до 60 %) и является некондиционным из-за несоответствия ни одной из марок по

ГОСТ 10298-79 [81] и является по сути селеносодержащим концентратом.

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 [82-85]. В результате исследований разработана технология переработки некондиционного селеносодержащего сырья, включающая приемную плавку исходного сырья и последующую вакуумную дистилляцию селена с получением продукта марки «технический» СТ1 [86].

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. 3.4 [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).

В результате зейгирования 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 температуре 465-480 °С.

Суммарный баланс распределения селена в процессе приемной плавки сухого некондиционного сырья [$342,5 \times (100 - 18,8) / 100 = 278,22$ кг] приведен в табл. 3.5.

Анализ отдельных партий жидкой фазы показал, что содержание основного элемента в ней колебалось в интервале $94,3 \div 96,15$ %, что

свидетельствовало об обогащении селеном расплава в процессе фильтрации.

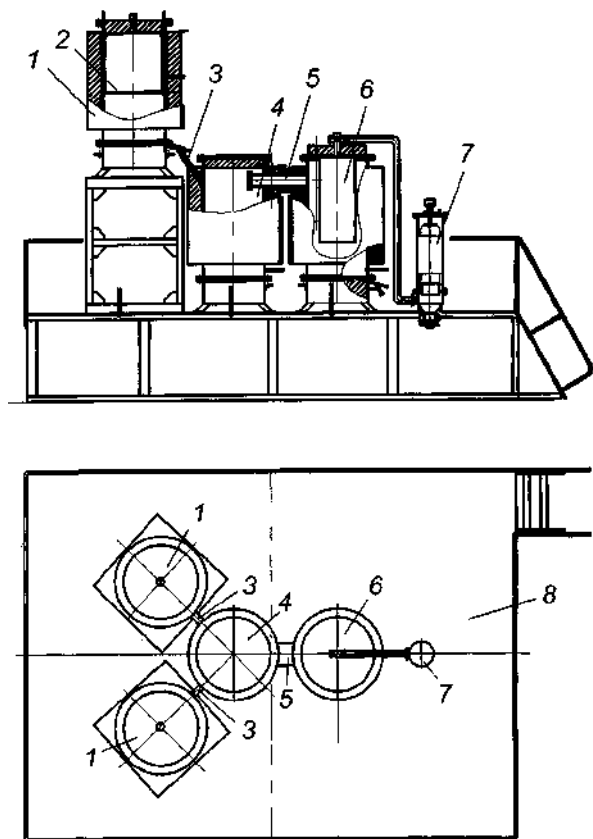


Рис. 3.4. Установка для дистилляционного извлечения селена из некондиционного сырья: 1 – печь плавильная; 2 – дно ложное; 3 – трубопровод; 4 – испаритель; 5 – паропровод; 6 – конденсатор; 7 – фильтр рукавный; 8 – площадка обслуживания.

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 высо-

кими удельными энергетическими затратами от 2,56 до 4,77 кВт·ч/кг выплавленного селена, причем максимальные значения соответствовали низким температурам процесса.

Таблица 3.5. Баланс распределения селена по продуктам приемной плавки

Статьи баланса	Масса, кг	Выход, %	Содержание Se		Распре- деление Se, %
			%	кг	
Загружено:					
Селен некондици- онный 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

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 $pH=2,22$ 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.

Селен после зейгерования был подвергнут вакуумной дистилляции в испарителе установки для извлечения селена (рис.3.4) при давлении 400 ± 10 °C и давлении 0,4-1,1 кПа. Продолжительность процесса

при разовой загрузке 40-53 кг составляла 6-8 часов. Результаты приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6. Баланс распределения селена по продуктам вакуумной дистилляции

Статьи баланса	Масса, кг	Выход, %	Содержание Se		Распре- деление Se, %
			%	кг	
Загружено:					
Селен плавленный	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. 3.7).

Состав сухого остатка от дистилляции выплавленного чернового селена приведен в табл. 3.8.

Таблица 3.8. 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 3.7. 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 связи с тем, что благородные металлы из чернового 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 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. 3.9. 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 ($\text{pH}=2,1$). 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.

В результате испытаний процесса предложена и реализована технологическая схема дистилляционной переработки некондиционного селена (рис. 3.5).

Таким образом, наиболее приемлемым способом переработки некондиционного и вторичного селен содержащего сырья к настоящему времени является дистилляционное извлечение.

* * *

Оценивая перспективы дистилляционного извлечения селена из продуктов металлургического и химического производств на основе сведений, изложенных в настоящей главе, следует отметить следующее. Применимость дистилляционной технологии для получения, либо концентрирования селена в некотором продукте, определяется

многими факторами, прежде всего химическим и вещественным составом исходного сырья, подлежащего переработке.

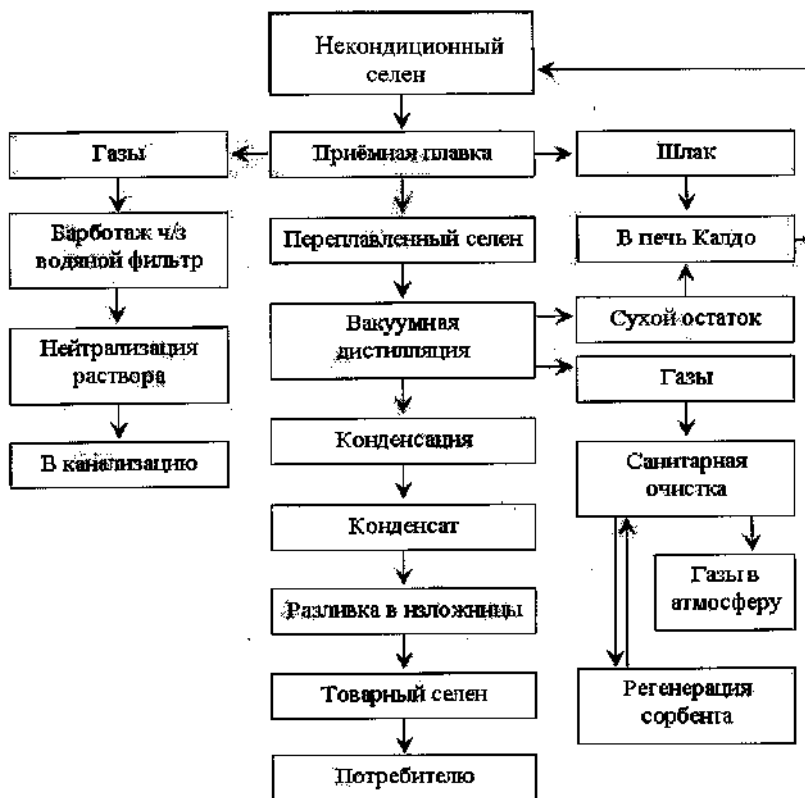


Рис. 3.5. Технологическая схема дистиляционной переработки некондиционного селена

Не представляется возможным дистиляционное извлечение селена из материала, элемент в которых находится в виде термостойких

селенидов металлов, имеющих малые величины давления пара и диссоциации.

Наиболее приемлемыми для испарительного извлечения селена являются исходные промпродукты, селен в которых находится в элементной форме, – шламы сернокислотного и целлюлозно-бумажного производств, черновая сера, вторичное и некондиционное сырье.

Применение дистилляционного извлечения селена из исходного сырья во многом будет определено потребностями промышленности в более совершенных методах переработки редкометалльного сырья и результатами дальнейших исследовательских работ.

Литература

1. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. М.: Наука. 1964. 320с.
2. Масленицкий И.Н. Флотационно-автоклавная схема обработки анодных шламов никелевого электролиза// Цв. металлы. 1959. №7. С.36-40.
3. Полукаров А.Н. К вопросу извлечения селена и теллура из электролитных шламов: автореф... канд. техн. наук. – Свердловск: УПИ, 1960.13с.
4. 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.
5. Emicke K. Über metallurgische Probleme beim Verschmelzen selenhaltiger Kupferelektrolise-Schlämme// Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen. 1962. Bd.15. H.1. S.15-20.
6. 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.
7. Букетов Е.А., Байкенов Х.И., Угорец М.З. и др. Автоклавное извлечение селена из медеелектролитных шламов// Цв. металлы. 1968. №9. С.72-74.
8. Букетов Е.А. Извлечение селена и теллура из медеелектролитных шламов: автореф. ...докт. техн. наук. – Караганда: МИСИС. 1966. 43с.
9. 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.
10. А.С. №979517 СССР. Способ извлечения селена из медеелектролитных шламов/ Грейвер Т.Н., Козырева Т.А., Петров Г.В.: опубл. 07.12.82.

11. *Мастюгин С.А.* Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки медьэлектролитных шламов: автореф....докт. техн. наук: 05.16.02 – Екатеринбург: ФГАОУ ВПО Ур. Фед университет, 2014. 46с.
12. *Топоркова Ю.И., Лобанов В.Г., Воинов 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.
13. *Угорец М.З., Пивоваров Л.С., Семин О.И. и др.* Исследования по извлечению селена из медьэлектролитных 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.
14. Патент РФ №2063456. Способ переработки медьэлектролитных шламов/Алагузов А.Х., Харьковская Л.А., Хван В.Т. и др.: опубл.10.07.96.
15. Патент РФ №2541231. Способ переработки концентрата флотации медьэлектролитного шлама/Чумарев В.М., Уполовникова А.Г., Мастюгин С.А. и др.: опубл. 10.02.15.
16. Патент КНР №102086029. Метод извлечения селена из селенсодержащих материалов./ Ву Д., Ву З., Чжао Т.:опубл. 08.06.11.
17. *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>.
18. *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. 120с.
19. *Букетов Е.А., Малышев В.П.* Извлечение селена и теллура из медьэлектролитных шламов. Алма-Ата: Наука. 1969. 206с.
20. *Барабошкин Н.Н., Гаев А.И.* Обработка электролитного шлама на Нижнее-Кыштымском заводе// Цв. металлы. 1934. №7. С.35-38.
21. *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.
22. *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.
23. *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).
24. *Пономарев В.Д., Букетов Е.А., Угорец М.З., Тарасенко В.З.* Исследование по обжигу в кипящем слое медьэлектролитных шламов с содой// Металлургич. и химич. промышленность Казахстана. 1959. №1. С.39-45.

25. Колесников Н.А., Козьмин Ю.А., Гецкин Л.С. Спекание медеэлектролитных шламов с содой в кипящем слое// Цв. металлы. 1965. №4. С.62-63.
26. Букетов Е.А., Галимова С.А., Кирр Л.Д. и др. Полупромышленные испытания обжига-спекания медеэлектролитных шламов с содой в шахтной печи// Цв. металлы. 1966. №12. С.50-52.
27. Малышев В.П., Шкодин В.Г., Кирр 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.
28. 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.
29. 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.
30. Мастюгин С.А., Нечвоглод О.В., Чумарев В.М., Селиванов Е.Н. Технология переработки концентрата селенида серебра// Хим. технология. 2013. №11. С.688-693.
31. Чернышев А.А., Петров Г.В., Беленький А.М., Ковалев В.Н. Переработка медных шламов: современное состояние и перспективы// Металлург. 2009. №5. С.54-56.
32. Чернышев А.А., Петров Г.В., Беленький А.М., Ковалев В.Н. Современные технологии переработки медеэлектролитных шламов// Цв. металлургия. 2009. №4. С.20-24.
33. Патент РФ №2393256. Способ извлечения селена при переработке шламов электролиза меди/Грейвер Т.Н., Петров Г.В., Чернышев А.А., Ковалев В.Н.: опубл. 27.06.10.
34. Чернышев А.А. Безреагентный электрохимический способ извлечения селена при переработке шламов электролиза меди: дисс. канд техн. наук: 05.16.02. – Санкт-Петербург: С.-Петерб. Гос. гор. тн-т им. Плеханова. 2010. 102с.
35. 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.
36. 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.
37. 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.

38. *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.
39. *Айдарова П.И., Козьмин Ю.А.* Извлечение селена из пылей свинцового производства// *Горное дело, обогащение и металлургия.* Тр. ВНИИ-Цветмет. 1960. №6. С.402-411.
40. *Koeppel W.E., Shellinger A.K.* Extraction of some less common metals for smelter and refinery intermediates at La Oroya, Peru/Extraction and refining of the rarer metals. London. 1956. P.96-106.
41. *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.
42. *Лексин В.Н.* Извлечение селена и теллура в процессах комплексной переработки полиметаллического сырья на свинцовых и цинковых заводов капиталистических стран// *Металлург. и химическая промышленность Казахстана.* 1961. №5. С.129-133.
43. *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. 26с.
44. *Валиев Х.Х.* Физико-химические основы поведения рассеянных 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. 52с.
45. <http://msd.com.ua/metallurgiya-redkix-metallor/izvlechenie-selena-i-tellura-iz-shlamov-ternokislotnogo-i-sellyulozno-bumazhnjg-proizvodstva/>
46. А.С. №60545 СССР. Способ получения селена/ Казанцев А.В.: опубл. 01.01.41.
47. А.С. №58836 СССР. Способ извлечения селена из содержащих его отходов сернокислотного производства/ Бельская М.С.:опубл. 01.01.41.
48. А.С. №133467 СССР. Гидрометаллургический способ совместного извлечения селена и теллура из продуктов, содержащих селен и теллур в элементарном виде/ Евлаш Ю.Н.: опубл. 01.01.60.
49. *Киндяков П.С., Сафонов В.В.* Извлечение селена и теллура из отходов сернокислотных заводов// *Изв. ВУЗов. Цв. металлургия.* 1962. №1. С.107-110.
50. А.С. №159807 СССР. Способ извлечения селена/Нестеров В.Н., Исакова Р.А., Кляхин К.С., Слонимский Н.С.: опубл. 01.01.64.
51. А.С. №420235 СССР. Способ извлечения селена/Епифанов В.С., Коняхина Л.В., Жукова А.А, Бернацкий Ю.П.: опубл. 05.07.74.
52. А.С. №64707 СССР. Способ получения селена из его смесей/Голянд С.М., Ткачева Е.А.: опубл. 01.01.45.

53. *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.
54. *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.
55. *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.
56. А.С. №149765 СССР. Способ извлечения селена из шламов/Цефт А.Л., Исакова Р.А., Нестеров В.Н.: опубл. 01.01.62.
57. *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.
58. Патент КНР № 1636867А. Вакуум-плавильный процесс извлечения селена/Ян В., Чжан Ю., Ю Дай: 13.07.05.
59. *Володин В.Н., Требухов С.А., Бурабаева Н.М. и др.* Фазовая диаграмма железо-селен при низком давлении// *КИМС*. 2016. №3. С.53-56.
60. *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.
61. *Журавлева М.Г., Чуфаров Г.И.* О разделении серы и селена// *ЖПХ*. 1951. Т.24. №1. С.28-31.
62. *Алтишулер О.В., Звиададзе Г.Н., Чижиков Д.М.* Изучение равновесия жидкость – пар в системе сера – селен// *ЖНХ*. 1957. Т.2. №7. С.1581-1586.
63. *Лапина Л.М.* Исследование бинарной системы сера-селен в области низких концентраций селена// *ЖНХ*. 1958. Т.3. №6. С.1386-1390.
64. *Девярых Г.Г., Односевцев А.И., Умилин В.А.* Равновесие жидкость – пар в системе сера – селен//*ЖНХ*. 1962. Т.7. №8. С.1928-1932.
65. *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.
66. *Умилин В.А., Агафонов И.Л., Корнев Л.Н., Девярых Г.Г.* Масс-спектр смеси сера-селен// *ЖНХ*. 1964. Т.9. №10. С.2491-2493.
67. *Rao Y.K.* Composition of liquid-saturated selenium vapor/ *Met. Trans*. 1983. V.B14. №1-4. P.308-311.
68. *Девярых Г.Г., Умилин В.А., Аглиулов Н.Х., Куцупин В.Ф.* Равновесие жидкость-пар в системе сера-селен// *ЖНХ*. 1965. Т.10. №7. С.1647-1652.
69. *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.

70. Булер П.И., Протасова Л.Г., Власова С.Г. Поверхностное натяжение расплавов селен-сера// ЖФХ. 1986. Т.60. №8. С.1954-1957.
71. Володин В.Н., Бурабаева Н.М., Требухов 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.
72. Бурабаева Н.М., Володин В.Н., Требухов С.А., Ерсайынова А.А. Термодинамика образования и испарения сплавов селен-сера// КИМС. 2016. №1. С.48-53.
73. <http://www.chemical-analysis.ru/izvlechenie-metallov-i-neorganicheskikh-soedinenii-iz-otkhodov/izvlechenie-metallov-i-neorganicheskikh-soedinenii-iz-otkhodov-0311.html>
74. Патент США №4097273. Способ извлечения и очистки мышьяк-селеновых сплавов/Гюнтер В.Х.Х.: опубл. 27.06.78.
75. Патент США №4097267. Способ переработки селенового лома, содержащего мышьяк/Баккаро Г.П., Сейтц Дж. Ф.: опубл. 27.06.78.
76. Шкуропатенко В.А., Лавренович А.Г., Лавренович 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.
77. Ажажа В.М., Папиров И.И., Шкуропатенко В.А. и др. Рафинирование вторичного селена дистилляционными методами// Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2004. №6. С.21-23.
78. 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.
79. Гаврилюк Ю.Н., Хасанов А.Т., Залесов М.Д. Извлечение простых веществ из отходов полупроводниковых соединений// Экологична безпека. 2009. №3. С.56-59.
80. Perez T.M., Prieto S.M.R., Rodriguez H.O., Sanchez C.V.M. A kinetic model for the oxidation of selenium and tellurium in industrial Kaldo furnace//JOM: J. Miner., Metals and Mater. Soc. 2004. V.56. №12. P.52-54.
81. ГОСТ 10298-79. Селен технический. Введ. 1981.01.01. М.: ИПК Изд-во стандартов. 2004.- IV, 5с.
82. 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.

83. 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.

84. 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.

85. Патент РК №27273. Установка для рафинирования черногого селена вакуумной дистилляцией/Храпунов В.Е., Требухов С.А., Абишева З.С., Марки И.А., Адылканова М.А.: опубл.16.06.14.

86. *Храпунов В.Е., Требухов С.А., Марки И.А. и др.* Укрупненные испытания вакуумдистилляционного рафинирования некондиционного черногого селена// Цв. металлы. 2013. №7. С.75-80.

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 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 м³ с содержанием селена 120 г/дм³ при

комнатной температуре добавляют 2,1 дм³ водного раствора, насыщенного сернистым ангидридом, который частично восстанавливает селен до элементного. Раствор с выделившимся красным селеном перемешивают в течение 20 часов, при этом примесь ртути из раствора поглощается осадком, а фильтрат содержащий $1 \cdot 10^{-5}$ г/дм³ ртути направляют на выделение селена. При восстановлении сернистым газом получают элементный 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-й соли и аммиака для получения 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 °С 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 °С и 65 Па. Причем, для удаления газообразных продуктов сначала проводят выдержку при 250-300 °С 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. Элементный селен выделяют из раствора аммиаком, полученным в результате разложения введенного в раствор азотнокислого аммония.

В изобретении [8, 3] предложена промывка свежесозданного 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 получения селена повышенной чистоты является

его окислирование 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 окислирования 560 °С, расход кислорода 60 дм³/час.

Для более глубокой очистки от примесей диоксид селена подвергали возгонке в токе воздуха при 320-350°С, а сублимат растворяли дважды дистиллированной водой. Из полученного раствора элементный 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 проводили в вакууме. В результате получали 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 получен 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, ко-

гда 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 pH 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 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 и 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) элементного селена.

При регенерации или очистке селена [21] органический растворитель (тетрагидрофуран), селенсодержащий 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 селенсодержащий 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 и 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 особочистого селена через его оксихлорид [24]. Исходные продукту технический 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°C . 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 элементный 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°C и вакуумной дистилляции при $400-420^\circ\text{C}$ 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 $200-230^\circ\text{C}$ [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 пе-

ремешивают 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 обнаружено.

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 пропусканием ее через ионообменные смолы [40, 3]. Для этого диоксид селена растворяли в воде из расчета $6,5 \text{ дм}^3$ воды на 1 кг SeO_2 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 pH 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 $6-45^\circ\text{C}$ 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 про-

пускают 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 °С, 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 0,1Н HNO₃. 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 серноокислой 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 сульфата натрия, отделяют нерастворимый осадок, а к раствору Na₂SeSO₃ при 90-100 °С добавляют соляную или серную кислоту до pH = 1-2. Далее выделяют селен чистотой 99,98% с содержанием ртути 3·10⁻⁴ %. 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 NaHSO₃.

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 1·10⁻⁴ % в 0,1Н растворе азотной кислоты пропускали через колонку с катионитом КУ-2 со скоростью 0,12 дм³/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 дм³/час, элюат подкисляли серной кислотой и восстанавливали селенистую кислоту гидразином N₂H₄. Полученный в осадке селен содержал примесей значительно меньше, чем в исходном.

В патенте Японии [48, 3] предложена экстракция селен-иона жидким катионообменным реагентом триалкиламмонной 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 %.

Анализ описанных методов свидетельствует об эффективности экстракционных и ионообменных методов получения селена высокой чистоты.

4.2 Физические методы рафинирования селена

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.

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.

Таблица 4.1 Анализ продуктов фильтрации

Температура, °C	Продукт	Содержание примесей, %:							
		Te	Si	Hg	Sb	Fe	Mg	Mn	
300 [3]	Исходный селен	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	
	Осадок на фильтре	$2 \cdot 10^{-4}$	$>2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$>2 \cdot 10^{-2}$	$>1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	
	Фильтрат	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	
300 [44]	Исходный селен	-	$>3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$>5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	-	
	Осадок на фильтре	-	$>3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$>5 \cdot 10^{-3}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	-	
	Фильтрат	-	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	-	
350 [3]	Исходный селен	$<2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	
	Фильтрат	$<2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	
Температура, °C	Продукт	Содержание примесей, %:							
		Pb	Sn	Ni	Bi	Al	Cu	Ag	
300 [3]	Исходный селен	$2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	
	Осадок на фильтре	$2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	
	Фильтрат	$<1 \cdot 10^{-4}$	н.о.	н.о.	н.о.	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	н.о.	
300 [44]	Исходный селен	$>1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	-	
	Осадок на фильтре	$>1 \cdot 10^{-2}$	$>1 \cdot 10^{-3}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$>1 \cdot 10^{-3}$	$>2 \cdot 10^{-3}$	-	
	Фильтрат	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	н.о.	н.о.	$1 \cdot 10^{-3}$	-	
350 [3]	Исходный селен	$5 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	н.о.	$<1 \cdot 10^{-5}$	-	
	Фильтрат	$8 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	н.о.	$1 \cdot 10^{-5}$	-	

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. Температура зоны расплава поддерживали немного выше 220 °С. Перемешивание осуществляли вибрацией с частотой 100гц 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 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 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 селен содержащие 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 угле-

рода с высокими адсорбционными свойствами, дополнительно очищается от примеси.

В работе [57, 3] проверена возможность очистки элементарного 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 содержание 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.

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 [62-66] и продолжают по настоящее время исследования и конструкторские разработки, направленные на совершенствование процесса дистилляционной очистки селена от примесей.

Исаковой Р.А. с сотрудниками [3, 62] 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. Использование фильтра увеличило на 10-20 % длительность дистилляционного процесса, однако позволило повысить качество рафинированного селена (табл. 4.2). В результате за одну операцию был получен селен с содержанием основного элемента 99,992 %.

Фракционную конденсацию селена в аппарате непрерывного действия изучали при вакуумной дистилляции плавленных кристаллов [63, 64], полученных в результате сульфитно-циклического способа рафинирования селена. Испарение проводили на тарелях, расположенных друг под другом и соединенных каждая со своим конденсатором. Процесс дистилляции вели при 370-400 °С и давлении 6-65 Па. Установлено более высокое качество рафинированного селена-конденсата отобранного со средних тарелей колонны.

Опытно-промышленные испытания процесса вакуумной дистилляции селена проведены в аппаратах непрерывного действия [64-66, 3] вначале на тарелях выполненных из графита, впоследствии на испарителе выполненном в виде стального винтового желоба, огибающего по спирали центральный нагреватель (рис. 4.1).

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. 4.3.).

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.

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 4.2 Анализ продуктов процесса дистилляции селена с фильтратной парой

Продукты	Содержание примесей, %:									
	Hg	Sb	Fe	Mg	Pb	Cu	Mn	Ni	Si	
Исходный селен	4·10 ⁻⁴	>1·10 ⁻²	8·10 ⁻³	3·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁵	-	1·10 ⁻⁴	
Конденсат	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	-	-	-	-	-	
Остаток	-	>4·10 ⁻²	1·10 ⁻²	1·10 ⁻⁴	>1·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	-	5·10 ⁻⁴	
Исходный селен	8·10 ⁻⁴	1·10 ⁻²	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	3·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	
Конденсат	3·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	-	-	-	-	-	<1·10 ⁻⁵	
Остаток	-	3·10 ⁻²	2,2·10 ⁻³	>3·10 ⁻⁵	>2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻²	3·10 ⁻⁴	
Исходный селен	6·10 ⁻⁴	1·10 ⁻²	1·10 ⁻⁴	4,5·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻³	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	
Конденсат	3·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁵	-	-	-	-	<5·10 ⁻⁵	
Остаток	-	2·10 ⁻²	много	много	1·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	>2·10 ⁻³	4·10 ⁻³	1·10 ⁻³	
Исходный селен	-	>1·10 ⁻²	>1·10 ⁻²	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁴	3,4·10 ⁻⁴	много	много	
Конденсат	-	2·10 ⁻⁴	<5·10 ⁻⁵	<1·10 ⁻⁵	-	-	-	-	-	
Остаток	-	4·10 ⁻²	>1·10 ⁻²	2,5·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	много	много	

Таблица 4.3. Результаты рафинирования селена в опытно-промышленном аппарате [3]

Температура процесса, °С	Продукты	Содержание примесей, %							
		Al	Bi	Fe	Si	Mg	Mn	Cu	
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	$1,5 \cdot 10^{-4}$	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	Sn	Hg	Ag	Pb	Sb	Te	
400	Исходный селен	$2 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	
	Фильтрат	$<1 \cdot 10^{-4}$	не обн.	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	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	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	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	-	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	-	
Примечание: кадмий и мышьяк в исходном селене не обнаружены.									

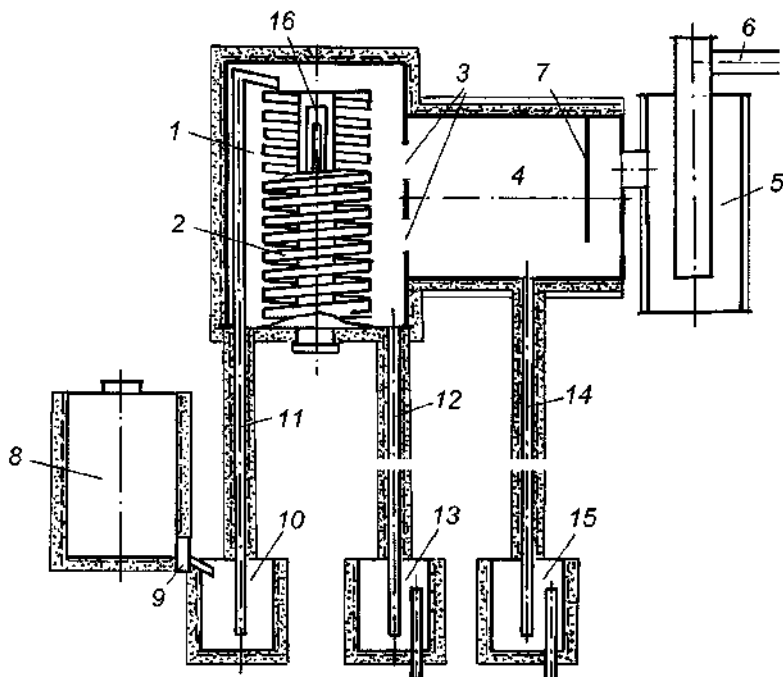


Рис. 4.1. Схема опытно-промышленного аппарата для непрерывного процесса дистилляции селена [3]: 1 – испаритель; 2 – желоб винтовой; 3 – паропровод; 4 – конденсатор; 5 – ловушка; 6 – вакуумпровод; 7 – перегородка; 8 – плавильная печь; 9 – дозатор шнековый; 10 – котел заборный; 11 – трубопровод подающий; 12 – трубопровод слива остатка; 13 – котел остатка; 14 – трубопровод рафинированного селена; 15 – котел рафинированного селена; 16 – нагреватель.

В результате, продолжавшиеся с разной интенсивностью в последние десятилетия исследования с разными составами черного селена завершились созданием технологии и оборудования [67-73], используемого в настоящее время, для производства мелких партий селена повышенной чистоты в виде слитков, гранул или порошка, используемых в хозяйственной деятельности Республики.

Технология рафинирования черного селена включает приемную плавку, селен из которой загружают в испаритель, перевод в па-

ровую фазу до 90 % от загруженного и фильтрационную очистку паровой фазы, конденсацию пара – рафинированного селена в твердую фазу. По окончании процесса рафинированный селен в конденсаторе расплавляли и разливали в изложницы.

Технологический процесс осуществляли в двухкамерном аппарате периодического действия [67], схема которого приведена рис. 4.2.

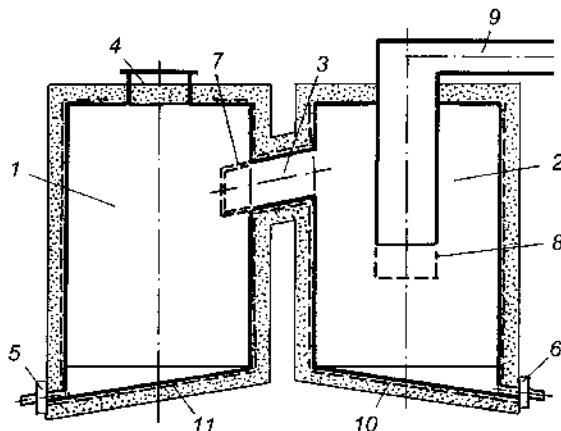


Рис. 4.2. Схема вакуумного аппарата для дистилляционного рафинирования селена: 1 – испаритель; 2 – конденсатор; 3 – паропровод; 4 – загрузочный люк; 5 – устройство для слива остатка; 6 – устройство для слива рафинированного селена; 7, 8 – фильтры; 9 – вакуумпровод; 10, 11 – электронагреватели.

Селен после приемной плавки загружали в испаритель. После герметизации воздух из аппарата эвакуировали до давления 0,13-0,67 кПа. Включением электронагревателей температуру в испарителе поднимали до 400-450 °С, в конденсаторе – до 200-240 °С, что считали началом технологического процесса. После окончания процесса дистилляции и охлаждения испарителя, установку заполняли воздухом, продукты переработки извлекали и опробовали.

Изменение содержания примесей в исходном (табл. 4.4), после приемной плавки (табл. 4.5) и каждой партии рафинированного селена (табл. 4.6) можно проследить на примере переработки двух объединенных партий черного селена массой 60 и 420 кг [71].

Таблица 4.4. Содержание примесей в исходном черном селене

Масса, кг	Содержание примесей, %						
	Fe	Cu	Pb	Hg	Te	As	Al
60	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
420	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

Таблица 4.5. Содержание примесей в селене и остатке после приемной плавки

Продукт	Содержание примесей, %									
	Te	Si	Fe	Pb	Mg	Mn	Cu	Ni	Cr	Al
Селен	н.о.	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,1	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	н.о.	$3 \cdot 10^{-3}$
Остаток	0,1	1,0	1,0	1,0	$5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	1,0
Продукт	Содержание примесей, %									
	Bi	As	Sn	Ag	Hg	Sb	Zn	Na	Ti	Au
Селен	$3 \cdot 10^{-3}$	0,3	$5 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,1	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	$5 \cdot 10^{-3}$
Остаток	$1 \cdot 10^{-2}$	1,0	$5 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,1	1,0	0,1	0,1	0,1	$3 \cdot 10^{-2}$

Таблица 4.6. Содержание примесей в рафинированном селене

Номер партии	Содержание примесей, %									
	Te	Si	Fe	Pb	Mg	Mn	Cu	Ni		
1	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$		
2	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$		
3	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$		
4	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$		
5	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$		
6	н.о.	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$		
Номер партии	Содержание примесей, %									
	Cr	Al	Bi	As	Sn	Ag	Hg	Sb		
1	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$		
2	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	н.о.		
3	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$		
4	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	н.о.	н.о.	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	н.о.		
5	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	н.о.	н.о.	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	н.о.		
6	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	н.о.	н.о.	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	н.о.		

Содержание основного элемента в рафинированном селене колебалось в пределах 99,95 – 99,992 %.

Очистка селена от примесей ртути, теллура, мышьяка и серы в процессе дистилляции сопровождается распределением указанных элементов по продуктам переработки, что подтвердило данные по исследованию парожидкостного равновесия в двойных селен содержащих системах.

Рафинирование селена методом ректификации. В сравнении с обычной дистилляцией является более эффективным процессом, так как предполагает многократное испарение и конденсацию пара при противотоке контактирующих между собой жидкой и паровой фаз, в результате чего происходит более полное разделение примесей.

В работах [74-82, 3] показано, что селен может быть очищен от примесей ректификацией в колоннах тарельчатого и насадочного типа, как при атмосферном давлении, так и вакууме.

Авторы [76, 77, 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 [80, 3] пришли к выводу, что кипящий при атмосферном давлении селен обладает свойствами, благоприятными для осуществления процесса ректификации.

В работах [78, 81, 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 [83] 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 [84] 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 [85] на основании эбулиометрического изучения жидкость – пар в системе теллур–селен рассмотрены аспекты

разделения селена и теллура в процессе вакуумной ректификации в колоннах барботажного типа.

Таким образом, ректификация в отличие от обычной дистилляции позволяет осуществить более глубокую очистку селена от большинства примесей, в том числе от трудноудаляемых.

* * *

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 элементарного 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. 01.01.45.
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. 107с.
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. 25.04.78.

7. А.С. СССР №590654. Способ получения чистого селена/ Козьмин Ю.А.: опубл. 31.01.78.
8. А.С. СССР № 66823. Способ получения селена, пригодного для выпрямителей/Лобанов Л.Н.: опубл. 01.01.46.
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. Ивашенцев 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. 23.05.87.
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. 07.09.84.
19. Заявка Японии № 59-4369. Способ получения селена высокой степени чистоты/ Сумитомо кинзоку кодзан К.К.: опубл. 30.01.84.
20. Заявка Японии №60-221308. Получение селена для электрофото-чувствительных 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 Наоюки, 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. 01.01.46.
24. Ванюков А.В., Перемужов Е.П., Керножицкий В.К. Получение чистого селена через его оксихлорид/ Сб.: Халькогениды цинка, кадмия и ртути.- М.: Металлургия. 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. 05.09.77.
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. -18с.
35. Патент РФ №2151220. Способ рафинирования селена/Петров Г.В., Козловская А.Э., Беленький А.М., Грейвер Т.Н.: опубл. 20.06.00.
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. 27.02.04.
40. Патент Японии № 3108. Получение особоочистого 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.
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/ Хироси 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., Спивак 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 Mttall.- 1958. Bd12. H.1. S.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., Nuth 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.* Вакуумное рафинирование селена/Вакуумные процессы в цветной металлургии.- Алма-Ата, Наука. 1971. С.130-133.

66. *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.

67. 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.

68. 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..

69. 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.

70. Патент РК №27273. Установка для рафинирования чернового селена вакуумной дистилляцией/ Храпунов В.Е., Требухов С.А., Абишева З.С., Марки И.А., Адылканова М.А.: опубл.16.06.14.

71. *Храпунов В.Е., Требухов С.А., Колчанов М.Л.* Рафинирование селена методом вакуумной дистилляции/ Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития. Тр. Межд. н.-п. конф. Алматы. 2006. С.440-443.

72. *Требухов С.А.* Вакуумное дистилляционное рафинирование чернового селена/ Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане. Респ. н.-п. конф. Алматы. 2007. С.140-143.

73. *Адылканова М.А., Кокаева Г.А., Храпунов В.Е.* Исследование технологии получения марочного селена из пылей рукавных фильтров аффи-

нажного производства ТОО «Корпорация «КАЗАХМЫС» / Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр. Мат. XI межд конф. Москва. 2012. С.157-159.

74. 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.

75. 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.

76. Устюгов Г.П., Тараскин В.В., Вигдорович Е.Н. и др. Очистка селена и теллура методом, использующим их летучесть/ Сб. Низкотемпературные термоэлектрические материалы. Кишинев. 1970. С.5-12.

77. 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.

78. 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.

79. 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.

80. Тараскин В.В., Титов А.А., Нисельсон Л.А. Гидродинамика и массообмен при ректификации кадмия, теллура и селена в насадочных колоннах// ЖПХ. 1976. Т.45, №5. С.1022-1026.

81. 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.

82. 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.

83. Черняев В.Н. Глубокая очистка металлов ректификацией// Электронная техника. Сер. Материалы. 1967. №8. С.3-16.

84. Заявка Японии №56-160307. Получение селена высокой чистоты/ Нагасава Такао, Тораива Акинобу: опубли. 10.12.81.

85. Кожитов Л.В. Очистка теллура от селена методами перегонки// Электронная техника. Сер. Материалы. 1968. №4. С.17-28.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ

I. Изменение энтропии смешения двойных сплавов

Таблица I.1. Система Cu-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{\tilde{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Cu}^{\tilde{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Cu-Se}^{\tilde{n}i}$, Дж/(моль·К)
Se	Cu			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	18,99	0,17	2,05
0,2	0,8	18,18	0,21	3,80
0,3	0,7	16,77	0,69	5,52
0,4	0,6	13,16	3,37	6,70
0,6	0,4	0,84	11,58	5,14
0,7	0,3	0,93	12,53	4,41
0,8	0,2	0,86	12,58	3,21
0,9	0,1	0,29	13,59	1,62
1	0	0	-	0

Таблица I.2. Система Ag-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{\tilde{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ag}^{\tilde{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Ag-Se}^{\tilde{n}i}$, Дж/(моль·К)
Se	Ag			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	15,24	0,65	2,11
0,2	0,8	14,73	0,82	3,60
0,3	0,7	14,26	1,04	5,01
0,4	0,6	1,37	7,67	5,15
0,5	0,5	0,72	8,52	4,62
0,6	0,4	0,73	8,86	3,98
0,7	0,3	0,83	8,82	3,23
0,8	0,2	0,84	8,76	2,42
0,9	0,1	0,62	10,05	1,56
1	0	0	-	0

Таблица I.3. Система Tl-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{\bar{ni}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Tl}^{\bar{ni}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Tl-Se}^{\bar{ni}}$, Дж/(моль·К)
Se	Tl			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	29,15	0,32	3,20
0,2	0,8	29,15	0,32	6,09
0,3	0,7	29,15	0,32	8,97
0,4	0,6	25,32	3,18	12,04
0,5	0,5	12,33	12,33	12,33
0,6	0,4	4,84	20,69	11,18
0,7	0,3	2,14	25,78	9,23
0,8	0,2	0,92	31,36	7,01
0,9	0,1	0,32	34,92	3,78
1	0	0	-	0

Таблица I.4. Система Sn-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{\bar{ni}}$, Дж (моль·К)	$\Delta \bar{S}_{SnSe}^{\bar{ni}}$, Дж (моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Sn}^{\bar{ni}}$, Дж (моль·К)	$\Delta S_{Sn-Se}^{\bar{ni}}$, Дж (моль·К)
Se	Sn				
0	1	-	-	0	0
0,1	0,9	-	32,80	1,40	7,68
0,2	0,8	-	18,95	7,50	12,08
0,3	0,7	-	9,69	16,42	12,38
0,4	0,6	-	7,59	20,92	10,26
0,5	0,5	-	0	-	0
0,6	0,4	5,19	0,92	-	1,77
0,7	0,3	0,30	3,15	-	2,01
0,8	0,2	-5,50	9,03	-	0,31
0,9	0,1	-7,49	12,61	-	-3,47
1	0	0	-	-	0

Таблица I.5. Система Pb-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{\bar{n}i}$, $\frac{\text{Дж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}$	$\Delta \bar{S}_{PbSe}^{\bar{n}i}$, $\frac{\text{Дж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}$	$\Delta \bar{S}_{Pb}^{\bar{n}i}$, $\frac{\text{Дж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}$	$\Delta S_{Pb-Se}^{\bar{n}i}$, $\frac{\text{Дж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}$
Se	Pb				
0	1	-	-	0	0
0,1	0,9	-	8,58	3,50	4,52
0,2	0,8	-	-6,18	9,62	3,30
0,3	0,7	-	-11,93	14,97	-1,17
0,4	0,6	-	-9,81	8,22	-6,20
0,5	0,5	-	0	-	0
0,6	0,4	-40,27	-0,65	-	-8,57
0,7	0,3	-22,55	-3,21	-	-10,95
0,8	0,2	-12,70	-6,29	-	-10,14
0,9	0,1	05,47	-12,30	-	-6,84
1	0	0	-	-	0

Таблица I.6. Система Sb-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{\bar{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Sb}^{\bar{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Sb-Se}^{\bar{n}i}$, Дж/(моль·К)
Se	Sb			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	26,52	1,15	3,69
0,2	0,8	22,11	2,07	6,08
0,3	0,7	22,11	2,07	8,08
0,4	0,6	22,11	2,07	10,09
0,5	0,5	17,76	5,96	12,36
0,6	0,4	12,00	14,39	12,96
0,7	0,3	2,86	27,70	10,31
0,8	0,2	1,43	32,59	7,66
0,9	0,1	0,54	36,77	4,16
1	0	0	-	0

Таблица I.7. Система Bi-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{\bar{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Bi}^{\bar{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Bi-Se}^{\bar{n}i}$, Дж/(моль·К)
Se	Bi			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	33,64	0,88	4,16
0,2	0,8	27,71	1,85	7,02
0,3	0,7	21,20	3,91	9,10
0,4	0,6	16,90	7,28	11,13
0,5	0,5	12,94	12,94	12,94
0,6	0,4	7,04	17,83	11,36
0,7	0,3	2,05	23,59	8,51
0,8	0,2	0,62	31,08	6,71
0,9	0,1	0,62	31,08	3,67
1	0	0	-	0

Таблица I.8. Система S-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{\bar{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_S^{\bar{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Se-S}^{\bar{n}i}$, Дж/(моль·К)
Se	S			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	8,51	0,35	1,17
0,2	0,8	4,23	1,17	1,78
0,3	0,7	2,24	1,92	2,01
0,4	0,6	1,48	2,30	1,98
0,5	0,5	1,36	2,28	1,82
0,6	0,4	1,46	2,06	1,70
0,7	0,3	1,48	2,09	1,66
0,8	0,2	1,26	3,06	1,62
0,9	0,1	0,75	5,92	1,27
1	0	0	-	0

Таблица I.9. Система Te-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{\bar{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Te}^{\bar{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Se-Te}^{\bar{n}i}$, Дж/(моль·К)
Se	Te			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	9,99	1,47	2,32
0,2	0,8	-0,99	3,60	2,69
0,3	0,7	-4,75	4,49	1,72
0,4	0,6	-4,69	4,41	0,77
0,5	0,5	-2,87	2,88	0,00
0,6	0,4	-0,69	0,20	-0,33
0,7	0,3	0,05	-2,82	-0,18
0,8	0,2	1,58	-4,57	0,35
0,9	0,1	1,14	-1,59	0,86
1	0	0	-	0

II. Изменение энтальпии смешения двойных сплавов

Таблица II.1. Система Sn-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{H}_{Se}^{ci\bar{a}\bar{o}}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{SnSe}^{ci\bar{a}\bar{o}}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Sn}^{ci\bar{a}\bar{o}}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Sn-Se}^{ci\bar{a}\bar{o}}$, кДж/моль
Se	Sn				
0	1	-	-	0	0
0,1	0,9	-	35,70	24,11	16,58
0,2	0,8	-	21,33	34,55	23,00
0,3	0,7	-	10,39	33,21	20,06
0,4	0,6	-	8,06	-	13,09
0,5	0,5	-	0	-	0
0,6	0,4	-19,16	-0,31	-	-4,08
0,7	0,3	-18,15	-0,72	-	-7,69
0,8	0,2	-16,57	-2,49	-	-10,94
0,9	0,1	-11,49	-16,01	-	-12,39
1	0	0	-	-	0

Таблица II.2. Система Pb-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{H}_{Se}^{ci\bar{a}\bar{o}}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{PbSe}^{ci\bar{a}\bar{o}}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Pb}^{ci\bar{a}\bar{o}}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Pb-Se}^{ci\bar{a}\bar{o}}$, кДж/моль
Se	Pb				
0	1	-	-	0	0
0,1	0,9	-	-21,66	1,54	-3,10
0,2	0,8	-	-28,50	4,27	-8,84
0,3	0,7	-	-27,32	2,49	-15,40
0,4	0,6	-	-17,88	-22,45	-18,79
0,5	0,5	-	0	-	0
0,6	0,4	-13,28	-1,24	-	-3,65
0,7	0,3	-7,37	-3,69	-	-5,16
0,8	0,2	-4,18	-6,87	-	-5,25
0,9	0,1	-1,79	-12,68	-	-3,97
1	0	0	-	-	0

Таблица II.3. Система S-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{H}_{Se}^{ci\bar{a}\bar{o}}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_S^{P\bar{n}i\bar{a}\bar{o}}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Se-S}^{P\bar{n}i\bar{a}\bar{o}}$, кДж/моль
Se	S			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-35,93	-3,63	-6,86
0,2	0,8	-18,85	-6,47	-8,94
0,3	0,7	-11,78	-8,76	-9,67
0,4	0,6	-7,98	-10,78	-9,66
0,5	0,5	-5,53	-12,78	-9,15
0,6	0,4	-3,70	-15,01	-8,22
0,7	0,3	-2,24	-17,73	-6,88
0,8	0,2	-1,08	-21,22	-5,11
0,9	0,1	-0,30	-25,71	-2,84
1	0	0	-	0

Таблица II.4. Система Te-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{H}_{Se}^{ci\dot{a}o}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Te}^{ñi\dot{a}o}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Se-Te}^{ñi\dot{a}o}$, кДж/моль
Se	Te			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-43,66	-0,08	-4,44
0,2	0,8	-40,39	-0,68	-8,62
0,3	0,7	-35,47	-2,35	-12,29
0,4	0,6	-29,44	-5,63	-15,15
0,5	0,5	-22,83	-11,08	-16,96
0,6	0,4	-16,19	-19,25	-17,41
0,7	0,3	-10,05	-30,72	-16,25
0,8	0,2	-4,94	-46,13	-13,18
0,9	0,1	-1,42	-66,32	-7,91
1	0	0	-	0

III. Изменение энтропии испарения двойных сплавов

Таблица III.1. Система Cu-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{\bar{e}ñi}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Cu}^{\bar{e}ñi}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Cu-Se}^{\bar{e}ñi}$, Дж/(моль·К)
Se	Cu			
0	1	-	101,87	101,87
0,1	0,9	91,19	101,70	100,65
0,2	0,8	91,99	101,66	99,73
0,3	0,7	93,38	101,17	98,83
0,4	0,6	96,97	99,50	98,49
0,5	0,5	108,23	93,30	100,76
0,6	0,4	109,50	90,28	101,81
0,7	0,3	109,41	89,33	103,39
0,8	0,2	109,47	89,29	105,43
0,9	0,1	110,05	88,27	107,87
1	0	110,34	-	110,34

Таблица III.2. Система Ag-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{èñì}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ag}^{èñì}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Ag-Se}^{èñì}$, Дж/(моль·К)
Se	Ag			
0	1	-	104,02	104,02
0,1	0,9	95,10	103,37	102,54
0,2	0,8	95,61	103,20	101,68
0,3	0,7	96,08	102,98	100,91
0,4	0,6	109,20	96,35	101,49
0,5	0,5	109,62	95,49	102,56
0,6	0,4	109,61	95,15	103,83
0,7	0,3	109,51	95,20	105,22
0,8	0,2	109,50	95,25	106,83
0,9	0,1	109,72	93,91	108,14
1	0	110,34	-	110,34

Таблица III.3. Система Tl-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{èñì}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Tl}^{èñì}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Tl-Se}^{èñì}$, Дж/(моль·К)
Se	Tl			
0	1	-	93,18	93,18
0,1	0,9	81,18	92,85	91,68
0,2	0,8	81,18	92,85	90,52
0,3	0,7	81,18	92,85	89,35
0,4	0,6	85,02	89,99	88,00
0,5	0,5	98,01	80,85	89,43
0,6	0,4	105,50	72,48	92,29
0,7	0,3	108,20	67,40	95,96
0,8	0,2	109,42	61,82	99,90
0,9	0,1	110,01	58,26	104,83
1	0	110,34	-	110,34

Таблица III .4. Система Sn-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{e\bar{n}i}$, $\frac{Дж}{(моль \cdot К)}$	$\Delta \bar{S}_{SnSe}^{e\bar{n}i}$, $\frac{Дж}{(моль \cdot К)}$	$\Delta \bar{S}_{Sn}^{e\bar{n}i}$, $\frac{Дж}{(моль \cdot К)}$	$\Delta S_{Sn-Se}^{e\bar{n}i}$, $\frac{Дж}{(моль \cdot К)}$
Se	Sn				
0	1	-	-	101,94	101,94
0,1	0,9	-	87,85	100,55	98,01
0,2	0,8	-	101,70	94,45	97,35
0,3	0,7	-	110,96	85,52	100,78
0,4	0,6	-	113,06	81,02	106,65
0,5	0,5	-	120,65	-	120,65
0,6	0,4	99,15	119,72	-	115,61
0,7	0,3	104,05	117,49	-	112,11
0,8	0,2	109,85	111,61	-	110,55
0,9	0,1	111,84	108,03	-	111,08
1	0	104,34	-	-	104,34

Таблица III .5. Система Pb-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{e\bar{n}i}$, $\frac{Дж}{(моль \cdot К)}$	$\Delta \bar{S}_{PbSe}^{e\bar{n}i}$, $\frac{Дж}{(моль \cdot К)}$	$\Delta \bar{S}_{Pb}^{e\bar{n}i}$, $\frac{Дж}{(моль \cdot К)}$	$\Delta S_{Pb-Se}^{e\bar{n}i}$, $\frac{Дж}{(моль \cdot К)}$
Se	Pb				
0	1	-	-	94,91	94,91
0,1	0,9	-	123,56	90,29	96,94
0,2	0,8	-	138,32	82,74	104,97
0,3	0,7	-	144,07	75,35	116,58
0,4	0,6	-	141,96	78,64	129,30
0,5	0,5	-	132,15	-	132,15
0,6	0,4	117,27	132,89	-	129,76
0,7	0,3	111,07	135,39	-	125,66
0,8	0,2	108,00	138,45	-	120,18
0,9	0,1	105,62	144,45	-	113,39
1	0	103,99	-	-	103,99

Таблица III.6. Система Sb-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Se}^{\text{энт}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Sb}^{\text{энт}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Sb-Se}^{\text{энт}}$, Дж/(моль·К)
Se	Sb			
0	1	-	64,72	64,72
0,1	0,9	83,82	63,57	65,60
0,2	0,8	88,23	62,65	67,77
0,3	0,7	88,23	62,65	70,32
0,4	0,6	88,23	62,65	72,88
0,5	0,5	92,58	58,76	75,67
0,6	0,4	98,34	50,33	79,14
0,7	0,3	107,48	37,01	86,34
0,8	0,2	108,91	32,13	93,55
0,9	0,1	109,80	27,95	101,62
1	0	110,34	-	110,34

Таблица III.7. Система Bi-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta\bar{S}_{Se}^{\text{энт}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Bi}^{\text{энт}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta\bar{S}_{Bi-Se}^{\text{энт}}$, Дж/(моль·К)
Se	Bi			
0	1	-	94,38	94,38
0,1	0,9	76,29	93,50	91,78
0,2	0,8	82,22	92,52	90,46
0,3	0,7	88,73	90,47	89,95
0,4	0,6	93,02	87,10	89,47
0,5	0,5	96,98	81,44	89,21
0,6	0,4	102,88	76,55	92,35
0,7	0,3	107,87	70,79	96,75
0,8	0,2	109,31	63,30	100,11
0,9	0,1	109,31	63,30	104,71
1	0	110,34	-	110,34

Таблица III.8. Система S-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{e\ddot{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_S^{e\ddot{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Se-S}^{e\ddot{n}i}$, Дж/(моль·К)
Se	S			
0	1	-	104,32	104,32
0,1	0,9	101,83	103,97	103,76
0,2	0,8	106,11	103,15	103,74
0,3	0,7	108,10	102,40	104,11
0,4	0,6	108,85	102,02	104,75
0,5	0,5	108,97	102,04	105,51
0,6	0,4	108,88	102,26	106,23
0,7	0,3	108,86	102,23	107,17
0,8	0,2	109,07	101,26	107,51
0,9	0,1	109,58	98,40	108,47
1	0	110,34	-	110,34

Таблица III.9. Система Te-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{S}_{Se}^{e\ddot{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Te}^{e\ddot{n}i}$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{Te-Se}^{e\ddot{n}i}$, Дж/(моль·К)
Se	Te			
0	1	-	94,24	94,24
0,1	0,9	100,35	92,78	93,53
0,2	0,8	111,33	90,74	95,02
0,3	0,7	115,09	89,76	97,36
0,4	0,6	115,03	89,84	99,92
0,5	0,5	113,21	91,36	102,29
0,6	0,4	111,03	94,05	104,23
0,7	0,3	109,39	97,06	105,69
0,8	0,2	108,76	98,81	106,77
0,9	0,1	109,20	95,83	107,87
1	0	110,34	-	110,34

IV. Изменение энтальпии испарения двойных сплавов

Таблица IV.1. Система Sn-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \overline{H}_{Se}^{ëñî}$, кДж/моль	$\Delta \overline{H}_{SnSe}^{ëñî}$, кДж/моль	$\Delta \overline{H}_{Sn}^{ëñî}$, кДж/моль	$\Delta \overline{H}_{Sn-Se}^{ëñî}$, кДж/моль
Se	Sn				
0	1	-	-	295,96	295,96
0,1	0,9	-	142,66	284,09	255,80
0,2	0,8	-	157,03	279,69	225,83
0,3	0,7	-	167,97	261,11	205,22
0,4	0,6	-	170,30	262,22	188,68
0,5	0,5	-	178,36	-	178,36
0,6	0,4	119,17	178,67	-	166,77
0,7	0,3	118,17	179,08	-	154,72
0,8	0,2	116,58	180,85	-	142,29
0,9	0,1	111,51	194,36	-	128,08
1	0	100,01	-	-	100,01

Таблица IV.2. Система Pb-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \overline{H}_{Se}^{ëñî}$, кДж/моль	$\Delta \overline{H}_{PbSe}^{ëñî}$, кДж/моль	$\Delta \overline{H}_{Pb}^{ëñî}$, кДж/моль	$\Delta \overline{H}_{Pb-Se}^{ëñî}$, кДж/моль
Se	Pb				
0	1	-	-	191,18	191,18
0,1	0,9	-	221,96	189,64	196,10
0,2	0,8	-	228,82	186,91	203,67
0,3	0,7	-	227,62	188,69	212,05
0,4	0,6	-	218,18	213,63	217,27
0,5	0,5	-	200,30	-	200,30
0,6	0,4	112,84	201,54	-	183,80
0,7	0,3	106,93	203,98	-	165,16
0,8	0,2	103,73	207,17	-	145,11
0,9	0,1	101,34	212,98	-	123,67
1	0	99,56	-	-	99,56

Таблица IV.3. Система S-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{H}_{Se}^{\text{энт}}$, кДж/моль	$\Delta H_S^{\text{Р энт}}$, кДж/моль	$\Delta H_{Se-S}^{\text{энт}}$, кДж/моль
Se	S			
0	1	-	73,22	73,22
0,1	0,9	140,19	76,85	83,18
0,2	0,8	123,11	79,68	88,37
0,3	0,7	116,04	81,98	92,20
0,4	0,6	112,24	84,00	95,30
0,5	0,5	109,79	85,99	97,89
0,6	0,4	107,96	88,22	100,07
0,7	0,3	106,50	90,95	101,83
0,8	0,2	105,34	94,43	103,16
0,9	0,1	104,56	98,93	104,00
1	0	104,26	-	104,26

Таблица IV.4. Система Te-Se

Состав сплава, ат. доля		$\Delta \bar{H}_{Se}^{\text{энт}}$, кДж/моль	$\Delta H_{Te}^{\text{Р энт}}$, кДж/моль	$\Delta H_{Te-Se}^{\text{энт}}$, кДж/моль
Se	Te			
0	1	-	118,96	118,96
0,1	0,9	147,92	119,04	121,93
0,2	0,8	144,65	119,64	124,64
0,3	0,7	139,73	121,31	126,84
0,4	0,6	133,70	124,60	128,24
0,5	0,5	127,09	130,04	128,56
0,6	0,4	120,45	138,21	127,55
0,7	0,3	114,31	149,68	124,92
0,8	0,2	109,20	165,09	120,38
0,9	0,1	105,68	185,28	113,64
1	0	104,26	-	104,26

**Володин Валерий Николаевич
Требухов Сергей Анатольевич**

**ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАФИНИРОВАНИЯ
СЕЛЕНА**

Рецензенты: доктор технических наук *Л.Я. Агапова*
доктор физико-математических наук *Ф.М. Пеньков*

*Утверждено к печати Ученым советом
АО «Институт металлургии и обогащения»*