

Получение и использование селена высокой чистоты

Быстров С.В. Мирзавалиев Д.Б. Халмуратова Д.Ф.
НИТУ Московский институт стали и сплавов, Россия
Алмалыкский филиал Ташкентского государственного технического
университета, Узбекистан

Аннотация – Селен, побочный продукт производства меди, имеет различные важные применения, в том числе в качестве микроэлемента для здоровья животных и в производстве полупроводников. Процесс получения селена из селенсодержащего медного продукта включает сбор остатка, концентрирование и очистку селена с использованием таких методов, как дистилляция, кристаллизация, химическая очистка и электролиз, и, наконец, извлечение очищенного селена в пригодную для использования форму. Селен широко используется в производстве полупроводников, в частности в производстве фотогальванических элементов и фотоприемников, благодаря его высокой эффективности, чувствительности и малому времени отклика. Селеновые солнечные элементы обладают высокой эффективностью и обычно используются в солнечных панелях и портативных солнечных зарядных устройствах, а селеновые фотодетекторы идеально подходят для высокоскоростной оптической связи и систем обработки изображений. Хотя селен не является наиболее часто используемым материалом в микроэлектронике, его уникальные свойства делают его ценным для некоторых приложений.

Ключевые слова: Дистилляция, конденсацию, кристаллизация, электролиз, восстановления, полупроводник, фотоэлектрических, солнечные элементы.

Obtaining and using high purity selenium. Bistrov S.V. Mirzavaliyev D.B. Xolmuratova D.F., The National University of Science and Technology MISIS, Russia, Almalyk branch of Tashkent State Technical University, Uzbekistan

Abstract – Selenium, a by-product of copper production, has various important uses, including as a trace element for animal health and in semiconductor manufacturing. The process of obtaining selenium from a selenium-containing copper product involves collecting the residue, concentrating and purifying the selenium using methods such as distillation, crystallization, chemical cleaning, and electrolysis, and finally extracting the purified selenium into a usable form. Selenium is widely used in the production of semiconductors, specifically in the production of photovoltaic cells and photodetectors, due to its high efficiency, sensitivity, and fast response time. Selenium solar cells have high efficiency and are commonly used in solar panels and portable solar chargers, while selenium photodetectors are ideal for high-speed optical communications and imaging systems. Although selenium is not the most commonly used material in microelectronics, its unique properties make it valuable for certain applications.

Keywords: Distillation, condensation, crystallization, electrolysis, recovery, semiconductor, photovoltaic, solar cells, photovoltaics.

Селен является побочным продуктом производства меди и обычно получается в виде остатка в процессах рафинирования меди. Этот элемент имеет несколько важных применений, начиная от использования в качестве микроэлемента для здоровья животных и заканчивая его использованием в производстве полупроводников. В этой статье мы предоставим общий обзор этапов получения селена из селенсодержащего продукта производства меди, а также его различных применений и преимуществ.

Согласно отчету Геологической службы США за 2021 год, средняя цена металлического селена с уровнем чистоты 99,5% составляла около 22,40 долларов за килограмм, а средняя цена на селен высокой чистоты (99,99% и выше) составляла примерно 77,70 долларов за килограмм. Это указывает на то, что сверхчистый селен примерно в 3,5 раза дороже, чем селен с чистотой 99,5%.

Цена на селен может колебаться в зависимости от различных факторов, таких как спрос и предложение, себестоимость производства и глобальные экономические условия. В последние годы цена на селен была относительно стабильной, с небольшими колебаниями. Однако в 2018 году цены на селен резко выросли из-за нехватки предложения, вызванной закрытием одного из крупнейших в мире производителей селена, Nantong Huayuan Selenium Chemical Co., в Китае.

Стоит отметить, что цены на селен могут существенно различаться в зависимости от поставщика и заказываемого количества. Например, большее количество заказанного селена может привести к более низкой цене за единицу из-за эффекта масштаба. Кроме того, стоимость доставки и доставки также может повлиять на общую цену селена.

Сверхчистый селен обычно дороже, чем селен с чистотой 99,5%, при этом разница в текущей цене примерно в 3,5 раза выше. Однако цена на селен может колебаться в зависимости от различных рыночных факторов, поэтому при оценке стоимости селена необходимо учитывать все соответствующие факторы.

Основными промышленными источниками селена служат шламы, образующиеся при электролитической очистке анодов меди. Медные шламы содержат 5-25 % Se в виде соединений с благородными металлами. Общее производство селена оценивается в ~2500 т/год (по некоторым оценкам - до 3500 т/год) — это маленький по мировым меркам рынок. Цифры не могут претендовать на высокую точность - из ~80 медерафинировочных предприятий в мире только ~ 20 информируют о том, что получают Se либо собирают шламы для его извлечения .

Для полупроводниковой техники требуется селен особой степени чистоты. Согласно техническим требованиям на селен высокой чистоты, содержание алюминия, галлия, железа, индия, кобальта, мышьяка, натрия, серы и теллура должно быть не более $1 \cdot 10^{-4}\%$ каждого; содержание суммы всех других примесей — не более $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Особенно нежелательны в селене примеси мышьяка, ртути, висмута, меди, никеля, теллура и серы.

Примеси многих металлов в виде селенидов даже в малых концентрациях (0,01% ат.) вызывают ослабление выпрямляющего действия селеновых выпрямителей. Например, медь и никель резко понижают коэффициент выпрямления. Наоборот, при добавлении к селену галогенов (до 15%) и галлия улучшаются характеристики выпрямителей. Чистый селен получают очисткой технического селена. Технический селен содержит 99-97,5% Se; 0,02% Fe; 0,008% Cu; 0,005% Pb; 0,01% Hg; 0,1% Te; 0,01% As; 0,05% S.

Сбор селенсодержащего продукта. Первым этапом получения селена является сбор селенсодержащего продукта, который обычно представляет собой остаток, образующийся при рафинировании меди. Этот остаток содержит смесь элементов, включая селен, и должен быть дополнительно обработан для концентрирования и очистки селена.

Концентрация и очистка селена. Следующим шагом является концентрирование селена путем отделения его от других элементов, присутствующих в остатке. Очистка селена важна для получения продукта высокой чистоты для различных применений. Существует несколько методов очистки селена, в том числе:

1. Дистилляция. Дистилляция является распространенным методом очистки селена. Он включает в себя нагревание селена до точки кипения, что приводит к его испарению, а затем конденсацию пара обратно в жидкую форму. Процесс можно повторять несколько раз для достижения высокой чистоты металла.

2. Кристаллизация. Кристаллизация — еще один метод очистки селена. Он включает растворение селена в растворителе, а затем охлаждение раствора до образования кристаллов. Затем кристаллы отделяют от растворителя и промывают для удаления любых примесей.

3. Химическая очистка. Химическая очистка включает использование химических реакций для удаления примесей из селена. Например, такие примеси, как сера, можно удалить путем взаимодействия селена с перекисью водорода.

4. Электролиз — это метод, в котором для очистки селена используется электрический ток. Процесс включает растворение селена в растворе и пропускание электрического тока через раствор, в результате чего селен осаждается на катоде в чистом виде.

Важно отметить, что конкретный используемый метод очистки будет зависеть от требований к чистоте селена и конкретных примесей, присутствующих в продукте. В некоторых случаях для достижения желаемого уровня чистоты может потребоваться комбинация нескольких методов.

Извлечение селена. Заключительным этапом является извлечение очищенного селена в пригодную для использования форму, такую как металл или химическое соединение. Это можно сделать путем восстановления оксидов селена до элементарного селена или путем образования соединений селена, таких как селенаты или селениты.

Селен используется во многих отраслях промышленности и технологии благодаря своим полезным свойствам, таким как полупроводниковые, фотоэлектрические и катализирующие свойства. Ниже перечислены некоторые области применения чистого селена:

1. Производство полупроводников: Селен используется для производства полупроводниковых приборов, таких как фотодиоды, транзисторы и солнечные батареи. Селен обладает полупроводниковыми свойствами, что позволяет ему работать в качестве материала, из которого производятся электронные компоненты.

2. Фотография: Селен используется в производстве фотографических пленок и бумаги. В фотографической индустрии селен используется в качестве чувствительного элемента в фотоэлементах, которые преобразуют свет в электрический ток.

3. Производство стекла: Селен используется для улучшения оптических свойств стекла. Он может добавляться в стеклянную массу, чтобы улучшить ее прозрачность, стойкость к коррозии и другие свойства.

4. Производство керамики: Селен используется в качестве пигмента в производстве керамических изделий. Он может быть добавлен в глазури для придания им желтого или оранжевого цвета.

5. Косметика: Селен используется в качестве ингредиента в косметических средствах для улучшения состояния кожи и волос. Он может помочь увлажнить и осветлить кожу, а также смягчить волосы.

6. Производство лекарств: Селен используется в качестве компонента в некоторых лекарствах. Он может помочь снизить воспаление, улучшить иммунную функцию и уменьшить риск сердечно-сосудистых заболеваний.

7. Производство сплавов: Селен может быть добавлен в сплавы для улучшения их прочности и стойкости к коррозии.

Основные области применения селена. Селен используется в производстве некоторых типов полупроводников. Это химический элемент, который является хорошим полупроводником и обладает свойствами, которые делают его полезным в производстве определенных типов электроники, в частности, в производстве фотогальванических элементов. В фотоэлектрических элементах селен используется в качестве основного материала для производства селеновых солнечных элементов. Селеновые солнечные элементы работают, поглощая солнечный свет и преобразовывая его в электрическую энергию посредством фотогальванического эффекта.

В производстве фотогальванических элементов селен используется в качестве основного материала для производства селеновых солнечных элементов. Селеновые солнечные элементы работают, поглощая солнечный свет и преобразовывая его в электрическую энергию посредством фотогальванического эффекта. Этот процесс происходит, когда солнечные фотоны переводят электроны в более высокое энергетическое состояние, позволяя им течь через материал и генерировать ток. Селеновые солнечные элементы известны своей высокой эффективностью и широко используются в

различных системах возобновляемой энергии, включая солнечные панели и портативные солнечные зарядные устройства.

Помимо использования в фотогальванике, селен также используется в производстве фотодетекторов, которые представляют собой устройства, преобразующие свет в электрический сигнал. Фотодетекторы используются в самых разных приложениях, включая системы оптической связи, системы формирования изображений и датчики излучения. Фотодетекторы из селена известны своей высокой чувствительностью и малым временем отклика, что делает их идеальными для использования в высокоскоростных оптических системах связи и системах обработки изображений.

Стоит отметить, что хотя селен широко используется в производстве полупроводников и фотогальванических элементов, он не является наиболее часто используемым материалом в производстве микроэлектроники. Таким материалом является кремний из-за его большей распространенности и низкой стоимости. Однако селен обладает некоторыми уникальными свойствами, которые делают его полезным в определенных приложениях, особенно в фотогальванике и фотодетекторах, где высоко ценятся его высокая проводимость и способность эффективно преобразовывать свет в электрический сигнал.

Литература

1. Naumov A.V. A survey of the world market for selenium and tellurium (the economic of selenium and tellurium) // Russ.
2. J. Non-Ferr. Metals. 2006. Vol. 47, № 4. P. 18—26. US Geological Survey Publications // <http://minerals.usgs.gov>.
3. Yunting Wanga , Yudong Xueb , Junling Sub , Shili Zhengb , Hong Leic , Weiquan Caid , Wei Jinb. Efficient electrochemical recovery of dilute selenium by cyclone electrowinning., Received 2 February 2018; Received in revised form 8 April 2018; Accepted 19 May 2018
4. Guozheng Zhaa, Yunke Wangb, Minqiang Chengb, Daxin Huang, Wenlong Jiang , Baoqiang Xua, Bin Yang . Purification of crude selenium by vacuum distillation and analysis. Available online 1 February 2020J MATER RES TECHNOL. 2020;9(3):2926–2933

Название статьи	Получение и использование селена высокой чистоты
Название секции	Секция 2. Metallургия
Ф.И.О. автора	Мирзавалиев Д.Б.
E-mail автора	5515414d@gmail.com
Контактный телефон	+998917744794
Статус (студент, магистрант), курс, факультет, ВУЗ	Аспирант Кафедры ЦМЗ Институт ЭКОТЕХ НИТУ МИСиС
Соавторы (для каждого указать курс, факультет, ВУЗ)	<i>ст. преподаватель к.т.н.</i> Быстров С.В. НИТУ МИСиС. Халмуратова Д.Ф. студент АФ ТГТУ Кафедры Металлургия
ФИО науч. руководителя	Быстров С.В.
Ученая степень, ученое звание, должность, ВУЗ науч. рук-ля, SPIN-код (при наличии)	<i>ст. преподаватель к.т.н.</i> НИТУ МИСиС.
Аннотация статьи (от 500 символов)	
Статья для публикации в формате *.doc, *.docx, *.odt	
Скан-копия экспертного заключения в формате *.jpg (объем файла не более 1 Мб)	