

Oczyszczanie bizmutu metodą destylacji w wysokiej próżni

1. WSTĘP

Bizmut o wysokiej czystości /99,999 - 99,99999% / używany jest obecnie w największych ilościach do wytwarzania półprzewodnikowych materiałów termoelektrycznych /1,2/. Podobnie jak i inne metale bizmut oczyszcza się metodami chemicznymi, jak np. chlorowanie, przy pomocy rafinacji elektrochemicznej oraz metodami destylacji i topienia strefowego. Stosując odpowiednią kombinację tych metod można otrzymać metal o najwyższej czystości. Na podstawie dostępnej literatury można stwierdzić, że destylacja w próżni jest jedną z podstawowych metod oczyszczania bizmutu, ponieważ charakteryzuje się on stosunkowo dużą prężnością par. Zależność prężności par od temperatury dla bizmutu i innych pierwiastków szczegółowo przedstawiona została przez Rappa /3/. Na podstawie tej pracy można się spodziewać dobrych efektów oczyszczania podczas destylacji od wielu pierwiastków, z których jedne jak np. nikiel, cyna, srebro powinny pozostać w nieodparowanej pozostałości, a inne np. cynk, siarka, kadm - powinny przechodzić do najbardziej lotnych frakcji.

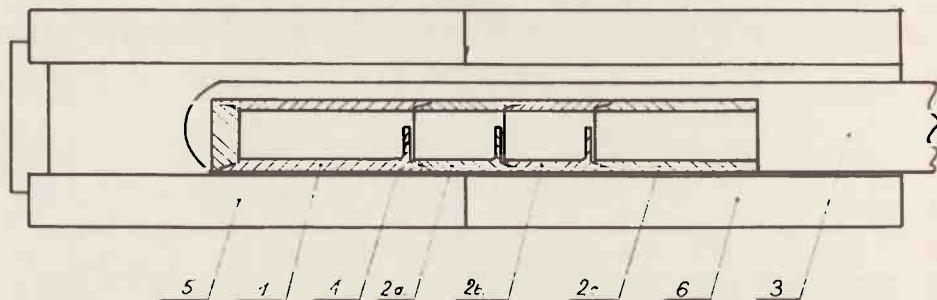
W pierwszych pracach nad oczyszczaniem bizmutu /4,5/ stosowano wygrzewanie w próżni w celu usunięcia zanieczyszczeń o stosunkowo wysokich prężnościach par takich jak: antymon, arsen, cynk, tellur, selen, magnez i kadm. Stosowano również wstępne filtrowanie dla usunięcia tlenków i innych powierzchniowych zanieczyszczeń. Metoda ta, jak wykazały obie te prace /4,5/ jest mało efektywna i obecnie praktycznie się jej nie stosuje

Badania procesu destylacji bizmutu w próżni prowadzone przez Aleksandra i współprac. /5,7/ wykazały, że 26 pierwiastków pozostaje w nieodparowanej części wsadu, 8 - przechodzi do najbardziej lotnych frakcji, a gal i tal pozostają na jednakowym poziomie we wszystkich frakcjach. W ba-

daniach tych temperatura strefy parowania wynosiła 800-850°C, a w strefie kondensacji - 650-750°C. Proces prowadzono w próżni 10⁻⁴ Tr.

2. BADANIA WŁASNE

Procesy destylacji prowadzono w aparaturze, którą schematycznie przedstawiono na rys. 1. Wsad w ilości 300-450 g ładowano do zbiornika /1/ składanej destylarki grafitowej /2/. Ampułę /3/ wraz z destylarką i



Rys. 1. Schemat stanowiska do destylacji bizmutu: 1 - zbiornik destylarki, 2/a,b,c/ - zbiorniki na kondensat I, II i frakcję najbardziej lotną, 3 - ampula kwarcowa, 4 - półki oddzielające strefy kondensacji, 5,6 - piece oporowe

wsadem podłączono następnie do układu próżniowego. Strefy parowania i kondensacji ogrzewano dwoma piecami oporowymi. Początkowo stosowano piece własnej konstrukcji, a następnie piec PDR-1 wykonany w Przemysłowym Instytucie Elektroniki. Temperaturę parowania ustalano w zakresie 850-1050°C. Kondensacja bizmutu następowała w części destylarki o temperaturze zmieniającej się w zakresie 850-600°C lub 600-470°C. Parametry przykładowo wybranych procesów destylacji przedstawione są w tabelicy 1.

Tabela 1

Nr procesu	Parametry procesu				Próżnia mm Hg	Uwagi
	temperatura w °C		Wydajność parowania g/cm ² min	Stopień oddestyl. % wsadu		
	parowania	kondensacji				
1	900	600-470	0,030	60	1 x 10 ⁻³	stosowano
2	900	520	0,048	65	- " -	dwie piece
3	950	520	0,078	60	- " -	oporowe o niezależnym grzaniu
4	910	600-470	0,037	67	- " -	
5	910	600-470	0,038	77	- " -	
6	850	650-500	0,064	79	8 x 10 ⁻⁵ do 2 x 10 ⁻⁵	piec oporowy PDR-1 produkcji PIE
7	950	850-600	0,12	95	- " -	

Tablica 2

Lp.	Pierwiastek	Stężenie zanieczyszczeń w 8 wag. x 10 ⁻⁴										
		Proces nr 1 z tablicy 1		Proces nr 6 z tablicy 1		Proces nr 7 z tablicy 1		Proces nr 7 z tablicy 1		Proces nr 7 z tablicy 1		
		Bi wyjściowy czysty	nieodparowana pozostałość	kondensat	Bi wyjściowy czysty 4N	nieodparowana pozostałość	kondensat	nieodparowana pozostałość	kondensat	nieodparowana pozostałość	kondensat I	kondensat II
1	Li	-	-	-	0,01	0,004	0,06	0,01	0,06	-	0,01	0,01
2	B	0,0007	0,04	-	0,06	0,004	0,5	0,06	0,5	0,04	0,06	0,07
3	Na	2,53	0,51	1,08	0,61	1,07	6,8	0,86	6,8	1,38	0,86	148
4	Mg	0,28	0,32	0,03	0,05-1,44	0,09	0,16	0,12	0,16	0,02	0,12	0,05
5	Al	0,17	0,31	0,06	0,04-0,31	0,26	0,30	0,54	0,30	0,06	0,54	0,1
6	Si	1,5	-	0,9	?	?	7,2	?	7,2	0,8	?	6,75
7	P	0,13	0,05	0,01	0,95-2,05	?	2,05	1,6	2,05	0,21	1,6	0,49
8	S	198,6	1,57	4,89	18,4 -51	1020,0	1820,0	28	1820,0	28,3	28	90,5
9	Cl	1,77	0,19	0,27	9,22-41	9,75	40,5	9,9	40,5	2,39	9,9	7,19
10	K	10,7	1,23	2,68	0,04-0,45	19,8	45,5	8,7	45,5	13,8	8,7	15,0
11	Ca	0,69	6,64	0,33	0,03-0,25	0,3	3,04	0,53	3,04	0,08	0,53	0,23
12	Cr	0,11	0,16	0,14	0,22-1,41	0,2	1,45	0,032	1,45	0,23	0,032	0,49
13	Mn	0,31	0,039	0,01	0,02-0,1	0,03	0,06	0,05	0,06	0,04	0,05	0,17
14	Fe	21,33	9,72	1,13	3,7-7,77	15,8	30,3	6,2	30,3	1,0	6,2	0,74
15	Co	0,80	0,06	-	-	3,30	0,54	0,09	0,54	-	0,09	-
16	Ni	48,4	10,87	0,57	11,9-19,6	176,0	35,4	3,1	35,4	0,26	3,1	0,51
17	Cu	25,75	6,97	1,08	88,8-149	2470	0,80	7,8	0,80	0,28	7,8	0,65
18	Zn	0,25	-	0,14	0,3-2,31	-	1,47	0,51	1,47	0,37	0,51	-
19	As	0,048	-	-	0,7	-	1	-	1	0,62	-	0,53
20	Ag	75,3	16,83	2,29	-	-	-	-	-	-	-	-
21	Cd	0,52	1,0	0,74	-	-	-	-	-	-	-	-
22	In	2,31	0,81	1,05	0,82-2,5	1,04	1,45	1,1	1,45	0,44	1,1	1,1
23	Sn	2,38	1,09	0,28	1,2	8,26	-	0,93	-	-	0,93	-
24	Sb	1,05	1,67	1,43	-	1,41	-	0,97	-	0,75	0,97	-
25	Te	0,47	1,12	3,59	-	-	-	-	-	-	-	-
26	Pb	1263,0	36,63	5,36	51,7-115	300	56,4	72,0	56,4	21,9	72,0	15,4

Jako materiał wyjściowy stosowano bizmut określany przez wytwórcę jako czysty oraz bizmut 99,99%. Destylację prowadzono jednokrotnie lub dwukrotnie. Np.: materiałem wyjściowym do procesu nr 7 był kondensat po destylacji przeprowadzonej w procesie nr 6.

Do oceny efektywności oczyszczania bizmutu wykorzystywano analizy wykonywane metodą spektrometrii masowej. Opracowana w CNPME metoda analizy bizmutu /8/ pozwala na oznaczenie 71 pierwiastków na poziomie od 10^{-5} do 10^{-7} % wag.

W zależności od procesu w stosunku do masy wsadu otrzymywano 50-90% kondensatu podstawowego i 50-2% kondensatu frakcji bardziej lotnych.

W tabelicy 2 przedstawione są: typowy skład chemiczny materiału wyjściowego i niektórych frakcji po procesach destylacji. Na podstawie całości wykonanych badań analitycznych /9,10/ można określić zasadnicze tendencje w zachowaniu się poszczególnych zanieczyszczeń.

W nieodparowanej frakcji pozostają takie zanieczyszczenia jak: B, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Co, Mn, Fe, Ni, Cu, Ag, Sn, Pb, Au, natomiast Te i Se wykazują tendencję do przechodzenia do kondensatu. Przy stosunkowo niewielkich stężeniach początkowych Cr, In, Cd, Sb rozdzielają się prawie równomiernie we wszystkich frakcjach. Do frakcji najbardziej lotnych przechodzą: Li, As, P, Na. Trudno jest jednoznacznie ocenić zachowanie się Zn i Si z powodu rozbieżnych wyników analiz, niemniej jednak daje się zauważyć pewna tendencja do pozostawiania obu tych zanieczyszczeń w nieodparowanej frakcji.

3. Dyskusja wyników i wnioski

Porównując wyniki uzyskane z podanymi przez Aleksandrowa /5,7/ stwierdzić można, że spośród 25 jednakowych przebadanych zanieczyszczeń takie samo zachowanie wykazują: Cu, Ni, Au, Fe, Al, Ca, Ti, V, Ag, Sn, Pb, które pozostają w nieodparowanej frakcji; As i Na odparowują, a Si i Sb rozdzielają się równomiernie we wszystkich frakcjach. Odmiennie natomiast zachowanie wykazują: Mg, K, Mn, Li, Cr i In.

Różnice w zachowaniu się tych pierwiastków podczas destylacji bizmutu przedstawiono w tabelicy 3.

Zaskakująco odmiennie zachowanie dostrzega się dla: Mg, K, Cd i Li. Wszystkie cztery pierwiastki, jako bardziej lotne /3/, winny w toku procesu destylacji efektywnie odparowywać. W naszej pracy stwierdzono takie zachowanie dla Li, który z kolei wg pracy /7/ pozostawał w nieodparowanej frakcji.

Różnice w zachowaniu się niektórych pierwiastków mogą być spowodowane wieloma czynnikami, w szczególności składem chemicznym materiału wyjściowego, początkowym poziomem stężenia, wielkością próżni, konstrukcją destylarki i rozkładem temperatury w poszczególnych strefach.

Pierwiastek	Badania własne	Inne prace /5-7/
Mg K Mn	Pozostają w nieodparowanej frakcji	Podzielone między kondensat i nieodparowaną pozostałość
Li	Ulatnia się	Pozostaje w nieodparowanej pozostałości
Cr In Ga	Podzielone między kondensatem i nieodparowaną frakcją	Pozostają w nieodparowanej frakcji
Cd	Podzielony między kondensat i nieodparowaną frakcję	Ulatnia się
Te	Przechodzi do kondensatu	Podzielony między kondensat i nieodparowaną frakcję

W przypadku stosowanej w tej pracy metody spektrometrii masowej analizę wykonuje się z próbki o wymiarach 1 x 1 x 15 mm. Emisja jonów następuje z mikroskopijnych obszarów i wszelkie mikrosegregacje zanieczyszczeń mogą wносить znaczne błędy przypadkowe. Charakterystyczne dla tej metody względne odchylenie standardowe zawiera się w granicach 0,161-1,51 w zależności od pierwiastka.

W pracy tej określono zachowanie się następujących pierwiastków: P, S, Br, B, o których nie znaleziono informacji w literaturze. Według naszych badań Br i P przechodzą do najbardziej lotnych frakcji bizmutu, B pozostaje w nieodparowanej frakcji, a S - przechodzi do kondensatu.

Siarka jest jednym z podstawowych zanieczyszczeń, jakie występują w bizmucie wyjściowym czystym lub 4N. W znanych pracach dotyczących oczyszczania bizmutu nie znaleziono żadnych informacji dotyczących usuwania lub zachowania się siarki.

Na podstawie analizy danych zamieszczonych w tablicy 1 i tablicy 2 można przedstawić wniosek, że możliwe jest zmniejszenie stężenia siarki w kondensacie w takim przypadku, gdy temperatura w miejscu odparowania wsadu będzie wyższa od 900°C, a temperatura w miejscu kondensacji 600°C lub nieco wyższa. Według Shunka /11/ w temperaturze 740°C utrzymuje się stan równowagi pomiędzy ciekłym roztworem siarki w bizmucie i siarką gazową, a związkami Bi_2S_3 . Stosowanie wyższej temperatury w procesie destylacji uzasadnione jest więc dysocjacją związku Bi_2S_3 w miejscu odparowania, natomiast wyższa temperatura kondensacji zapobiega w pewnym stopniu ponownemu tworzeniu się tego związku.

Na zakończenie można stwierdzić, że destylacja w wysokiej próżni umożliwia oczyszczenie bizmutu od większości zanieczyszczeń do stężeń na poziomie 10^{-4} wag. lub niżej. Stosując aparaturę technologiczną o dużej szybkości pompowania, zapewniającą próżnię rzędu 10^{-6} - 10^{-5} Tr, można uzyskać znaczne wydajności parowania już przy temperaturze 800-850°C.

Destylacja w wysokiej próżni może być jednym z podstawowych procesów oczyszczania bizmutu na skalę techniczną.

W zależności od stężenia siarki w materiale wyjściowym parametry procesu destylacji tj. temperatura parowania i wielkość próbki powinny być każdorazowo dobrane tak, aby uzyskać jak największy efekt oczyszczania.

LITERATURA

1. A.Joffe, Termoelementy półprzewodnikowe. PWN, 1957.
2. M.Kusowski, H.Mogielnicki, J.Bogacki: Badania nad otrzymywaniem i możliwością zastosowania termoelektrycznych materiałów półprzewodnikowych. Opracowanie wewnętrzne ONPMP, 1974.
3. Physicochemical Measurements in Metals Research, Part 1, ed. by R.A.Rapp. Interscience Publishers, 1970.
4. W.Zdanowicz, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Chemia, 5, /25/, 1958.
5. B.N.Aleksandrow, Fizika Metałów i Metałłowiedienije, 14, 5, 732-736, 1962.
6. B.N.Aleksandrow, U.I.Udowikow, L.E.Usenko, Izw. A.N.SSSR, Metały, 6, 92-100, 1969.
7. B.N.Aleksandrow, U.I.Udowikow, Izw. A.N.SSSR, Metały, 1, 57-62, 1973.
8. M.Miłosz, Z.Patryas, Opracowanie metod oznaczania zanieczyszczeń w bizmucie i chromie, Opracowanie wewnętrzne ONPMP, Warszawa, wrzesień 1974.
9. S.Pełczyńska, M.Kusowski, L.Wójcik, H.Mogielnicki, Opracowanie wewnętrzne ONPMP, 617, 1974.
10. H.Mogielnicki, S.Pełczyńska, M.Kusowski, Opracowanie wewnętrzne ONPMP, 762, 1975.
11. Francis A.Shunk, McGraw-Hill Book Co, New York, tłumaczenie na jęz. rosyjski, Moskwa, "Metallurgia", 1973.