高碲铜粗硒物料制备 4N 硒粉工艺研究

叶招春,叶远志,张　飞,罗钊荣,钟志燕

(江西铜业股份有限公司 贵溪冶炼厂,江西 贵溪　335424)

摘要:以高碲铜粗硒为原料,研究了采用高温氧化—水溶-低温还原—升温转型工艺制备 4N 硒粉,考察了各工序关键工艺参数对粗硒提纯制备 4N 硒粉的影响,并根据热力学理论分析了硒的还原反应及硒碲的竞争行为。结果表明:在氧化温度 550 ℃、氧化时间 3.0 h、氧气流量 2.5 m^3/h、还原温度 25 ℃、还原剂水合肼浓度 15%、搅拌速度 300 r/min、反应终点溶液 pH=6.5、转型温度 55 ℃最优工艺条件下制备的硒产品能达到 4N 硒粉标准。该法可为生产高纯度 4N 级硒提供一种新技术路径。

关键词:高碲铜粗硒;制备;4N 级硒粉;水合肼;纯化

中图分类号:TF843.5　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2025)05-0672-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.05.013

硒是一种重要的稀散金属,因具有优异的性能,广泛应用于冶金工业、新能源、半导体、电子工业、玻璃及医疗等领域。近年来,随着电子工业、新能源等行业的快速发展,电子工业行业对硒材料的需求呈现爆发式增长态势[1],且对硒主品位及单一杂质含量有极高的要求,因此有必要对粗硒进一步纯化。

中国有色行业标准(YS/T 1354—2020)规定 4N 硒粉纯度应≥99.99%,且要求应用于光电行业的硒粉粒度<0.18 mm。而 90%的硒原料来自铜电解精炼产生的阳极泥,阳极泥提取的粗硒中杂质元素主要有碲、铅、铜和汞等[2-3]。目前,粗硒提纯技术主要分为物理法和化学法。常用的物理法有真空蒸馏法、离子交换法;常用的化学法主要有氧化燃烧法、区域熔炼法和硒化氢热分解法等[4-7]。真空蒸馏法是最常见的提纯方法,但单独使用仅能去除铜、铅和铁等杂质,而对于饱和蒸汽压与硒相近的碲和汞则难以去除[8-9];离子交换法通常是先将粗硒先氧化成 SeO_2,再将 SeO_2 溶解在蒸馏水中,使形成亚硒酸溶液,之后再用离子交换树脂分离亚硒酸根离子,最后通过还原反应将分离出的亚硒酸根离子转化为单质硒,因受交换树脂本身性能、成本、处理量等限制,导致采用该法提纯硒产品难以实现大规模应用;氧化燃烧法原料适应性强,但硒直收率低;区域熔炼法可用于制备高纯度的硒,但设备投资成本较高;硒化氢热分解法是利用单质硒和氢气反应生成 H_2Se 气体,H_2Se 再经高温裂解生成单质 Se,但硒化氢气体毒性大,且该法目前只停留在实验室阶段,还难以实现大规模工业化应用[10]。单一的物理法或化学法在提纯硒时均存在一定缺陷,因此通常采用物理-化学联合工艺对原料进行反复提纯处理,但该工艺一般要经历较长的工艺流程才能得到合格的硒产品[11-12]。

针对传统硒提纯方法存在工艺流程长、难以分离相近杂质的缺陷,提出了采用氧化燃烧—还原法提纯粗硒,以实现 2N 至 4N 硒的短流程制备。基于粗硒原料成分复杂、部分杂质与硒性质相近、难以分离的特点,试验以国内某冶炼厂铜阳极泥中提取的粗硒为原料,研究了采用高温氧化—水溶-低温还原—升温转型工艺制备 4N 硒粉,考察了各工序关键参数对硒还原效果的影响,并利用热力学原理对水合肼还原硒及硒、碲分离行为进行了分析,以期对硒的工业化提纯应用提供技术参考。

收稿日期:2025-03-31

基金项目:国家重点研发计划(2023YFC2907902)。

第一作者简介:叶招春(1998—),女,硕士,助理工程师,主要研究方向为有色冶金。

1　试验部分

1.1　试验原料、试剂及设备

试验用粗硒原料由国内某冶炼厂提供，呈粉末状。粗硒原料中主要元素组成见表 1。可知，粗硒原料主品位在 98%左右，粗硒成分复杂，杂质元素含量较低，其中铁、铅、铜、碲、硫等元素含量较高，需进一步对粗硒进行提纯处理，分离杂质元素。

表 1　粗硒原料的主要元素

Table 1　Main elements composition of crude selenium raw materials　%

Cu	Hg	As	Sb	Te	Fe	Pb	Ni	Bi
0.53	0.005	0.000 3	0.000 3	0.065	0.248	0.109	0.005	0.004
Mg	Al	Si	S	Sn	Cr	Co	Mn	Se
0.009	0.13	0.08	0.48	0.001 1	0.001	0.001	0.008	98.32

试验试剂：亚硫酸钠、水合肼等均为分析纯，购于西陇科学股份有限公司；二氧化硫气体（纯度为 99.99%）、氧气（纯度为 99%），购于林德气体有限公司；水为纯水。

试验设备及仪器：高温管式炉、布式漏斗、真空干燥箱等；Nu Astrum 辉光放电质谱仪。

1.2　试验原理及方法

1.2.1　试验原理

粗硒中硒的主要赋存状态为单质硒，少部分以硒化物形式存在，杂质元素主要为碲、铜、硫、铅等，其中碲以单质碲、二氧化碲、硒化碲形式存在，铅、铜等通常以硒化铅（PbSe）、硒化亚铜（Cu_2Se）形式存在[13-14]。高温氧化法是利用各元素氧化物的饱和蒸汽压差异，将粗硒氧化成二氧化硒，利用二氧化硒易挥发性的性质升华进入气相，铜、铅等杂质则留在固相，从而达到初步分离的目的[15-16]；在氧化挥发过程，碲与硒因性质相似，易一同进入气相，将二氧化硒溶于水形成溶液，向亚硒酸溶液中加入还原剂，可将硒酸根离子还原成单质硒，沉淀进入固相中，其他杂质则留在液相中，最终得到纯度更高的 4N 硒粉[15]。

1.2.2　试验方法

首先取一定质量粗硒，向管式炉中通入氧气，使粗硒转化为二氧化硒；取二氧化硒粉末溶于纯水，得到亚硒酸溶液，过滤后向滤液中加入还原剂，得到红色沉淀物；将沉淀物进行升温转型，反应 30 min 后得黑色硒粉；用纯水洗涤 3 次，过滤、干燥，得 4N 硒粉。试验工艺流程如图 1。

高温氧化工序硒转化率 x 的计算公式见式(1)。

$$x = \frac{m_2 w_2}{m_1 w_1} \times 100\%。 \tag{1}$$

式中：m_1—粗硒质量，g；w_1—粗硒中硒品位，%；m_2—二氧化硒产品质量，g；w_2—二氧化硒产品中硒品位，%。

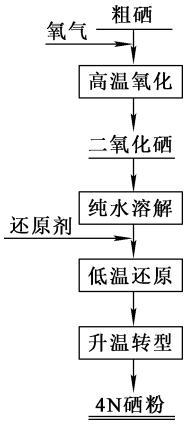


图 1　试验工艺流程

Fig. 1　Flowchart of experimental process

2　试验结果与讨论

2.1　各工艺参数对高温氧化工序的影响

2.1.1　氧化温度对硒氧化效果的影响

取 2.0 kg 粗硒放入高温氧化炉，向管式炉中通入氧气，控制氧气流量为 3.0 m^3/h、氧化时间 3 h，考察氧化温度对硒氧化效果的影响，结果如图 2 所示。可知：随氧化温度升高，硒转化率升高，温度升至 550 ℃时，达 98.92%，这可能是由于温度升高更有利于硒的充分氧化所致；之后继续升高温度，硒转化率呈缓慢上升趋势，变化不大；温度升至 550 ℃时，硒主品位达最大值，为 98.32%；继续升高温度，硒主品位反而下降，这可能是由于高温环境下其他杂质会挥发进入二氧化

硒产品，造成主品位下降。为确保获得较高品位的硒产品，确定最佳氧化温度为 550 ℃。

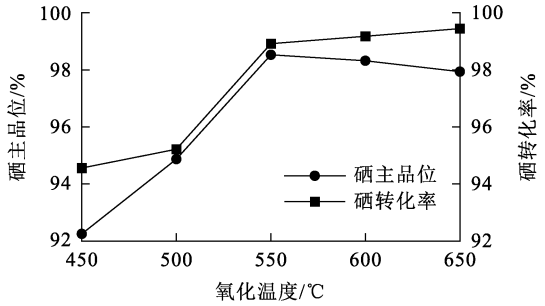


图 2 氧化温度对硒氧化效果的影响

Fig. 2 Influence of oxidation temperature on selenium oxidation effect

2.1.2 氧化时间对硒氧化效果的影响

取 2.0 kg 粗硒放入高温氧化炉，向管式炉中通入氧气，控制氧气流量为 3.0 m^3/h、氧化温度为 550 ℃，考察氧化时间对硒氧化效果的影响，结果如图 3 所示。

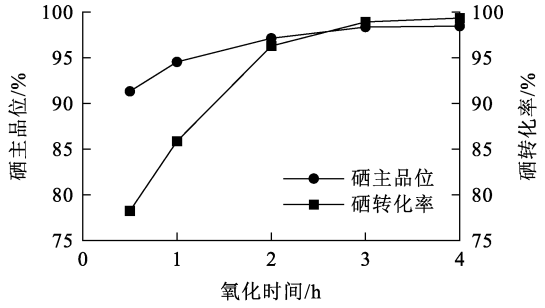


图 3 氧化时间对硒氧化效果的影响

Fig. 3 Influence of oxidation time on selenium oxidation effect

从图 3 可知：随氧化时间延长，硒转化率及主品位均逐渐升高；氧化 3 h 时，硒主品位和转化率分别达 98.36%和 98.52%；继续氧化，硒主品位和转化率趋于稳定，变化不大。因此，确定最佳氧化时间为 3 h。

2.1.3 氧气流量对硒氧化效果的影响

取 2.0 kg 粗硒放入高温氧化炉，向管式炉中通入氧气，控制氧化温度为 550 ℃、氧化时间为 3 h，考察氧气流量对硒氧化效果的影响，结果如图 4 所示。

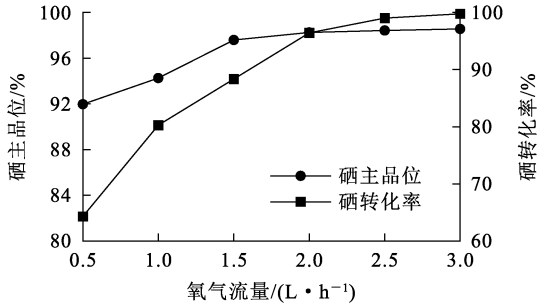


图 4 氧气流量对硒氧化效果的影响

Fig. 4 Influence of oxygen flow rates on selenium oxidation effect

从图 4 可知，氧气流量从 0.5 m^3/h 增至 2.5 m^3/h时，硒转化率从 64.31%升至 99.00%，之后继续增加氧气流量，硒转化率趋于稳定；当氧气流量较低时，硒主品位较低，这是由于在高温下，氧气流量过低，硒挥发速率较快，导致粗硒氧化不够充分，二氧化硒中夹带过多的粗硒，造成主品位下降，当氧气流量大于 1.5 m^3/h 时，硒主品位达 98.00%以上。综合考虑硒转化率及主品位，确定最佳氧气流量为 2.5 m^3/h。

综上可知，高温氧化工序最佳工艺参数为：氧化温度 550 ℃，氧化时间 3 h，氧气流量2.5 m^3/h。在该工艺参数下，取 2.0 kg 硒粉进行氧化试验，所得二氧化硒产品的成分分析结果见表 2。

表 2 二氧化硒产品的成分的分析结果

Table 2 Analysis results of selenium dioxide product components %

Cu	Hg	As	Sb	Te	Fe	Pb	Ni	Bi
0.000 57	0.006 8	0.000 058	0.000 025	0.007 8	0.000 7	0.000 85	0.000 1	0.000 01
Mg	Al	Si	S	Sn	Cr	Co	Mn	SeO_2
0.000 037	0.000 16	0.000 67	0.036	0.000 24	0.000 28	0.000 024	0.000 8	99.94

从表 2 看出：二氧化硒产品中 Cu、Pb 等杂质元素含量较低，这是由于 Cu、Pb 等元素的氧化物的挥发性远低于二氧化硒所致；但 Te 元素含量较高，这可能是由于 Te 与 Se 性质相似，会随 Se

一起挥发进入产物中，导致 Te 杂质含量超标，之后需进一步提纯处理。

2.2　各工艺参数对水溶-低温还原工序的影响

取二氧化硒粉末溶于 1 L 水中，配制质量浓度为 130 g/L 亚硒酸溶液，过滤后，用滤液进行还原试验，探究还原剂种类、水合肼浓度、搅拌速度及反应终点 pH 对硒还原效果的影响。

2.2.1　还原剂种类对硒还原效果的影响

在温度 25 ℃、搅拌速度 300 r/min、亚硒酸质量浓度 130 g/L 条件下，分别采用亚硫酸钠、二氧化硫、水合肼作为还原剂进行还原试验。对所得硒粉称重，并采用 ICP-MS 法测定硒主品位和微量杂质元素含量，结果见表 3～5。

表 3　以亚硫酸钠为还原剂所制备硒粉的元素组成

Table 3　Elemental composition of selenium powder prepared with sodium sulfite as reducing agent　%

Cu	Hg	As	Sb	Te	Fe	Pb	Ni	Bi
0.000 15	<0.000 005	0.000 017	0.000 026	0.000 1	0.003 5	0.000 09	0.000 037	0.000 03
Mg	Al	Si	S	Sn	Cr	Co	Mn	Se
0.000 038	0.004 9	0.063 0	0.110 0	<0.000 05	0.001	0.000 002	0.000 4	99.821 4

表 4　以二氧化硫为还原剂所制备硒粉的元素组成

Table 4　Elemental composition of selenium powder prepared with sulfur dioxide as reducing agent　%

Cu	Hg	As	Sb	Te	Fe	Pb	Ni	Bi
0.000 012	<0.000 05	0.000 032	0.000 028	0.000 05	0.000 021	0.000 02	0.000 05	0.000 003
Mg	Al	Si	S	Sn	Cr	Co	Mn	Se
0.000 021	0.000 078	0.001 6	0.047 0	<0.000 05	0.000 009 5	0.000 005	0.000 004	99.952 0

表 5　以水合肼为还原剂所制备硒粉的元素组成

Table 5　Elemental composition of selenium powder prepared with hydrazine hydrate as reducing agent　%

Cu	Hg	As	Sb	Te	Fe	Pb	Ni	Bi
0.000 053	<0.000 05	0.000 009 9	0.000 012	0.000 63	0.000 068	0.000 066	0.000 037	0.000 024
Mg	Al	Si	S	Sn	Cr	Co	Mn	Se
0.000 034	0.000 48	0.000 65	0.000 85	<0.000 05	0.000 006 8	0.000 002	0.000 002	99.997 1

从表 3～5 可知：以亚硫酸钠为还原剂时，Al、Si、S、Fe 等杂质元素含量超出标准范围，这可能是亚硫酸钠添加过程中易引入其他杂质元素所致[16]；以二氧化硫为还原剂时，其他杂质元素含量均符合行业标准，但 S 元素含量反而增加，导致硒主品位仅为 99.952%，说明硫系还原剂易引入硫元素，降低硒主品位；以水合肼为还原剂时，硒主品位为 99.99%，符合行业标准，但 Te 元素略偏高。

3 种还原剂还原所得硒直收率对比结果如图 5 所示。可以看出：亚硫酸钠还原硒直收率仅为65.20 %，这可能是由于亚硫酸钠溶液加入过快，导致大部分有效还原剂二氧化硫逸出，仅有少部分参与还原反应所致；二氧化硫还原硒直收率仅为63.74%，这可能是还原过程中酸度不断增大所致；而水合肼还原硒直收率高达 98.39%，效果较好。因此，确定以水合肼作为硒粉还原剂。

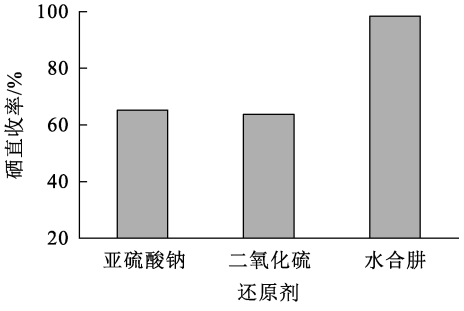


图 5　3 种还原剂还原硒直收率对比

Fig. 5　Comparison of direct yield of selenium reduction by three reducing agents

2.2.2　水合肼浓度对硒还原效果的影响

在温度 25 ℃、搅拌速度 300 r/min、亚硒酸质

量浓度 130 g/L 条件下，考察水合肼浓度对硒还原效果的影响，结果如图 6、7 所示。

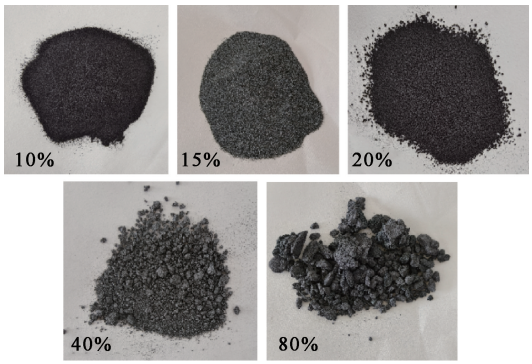


图 6 不同水合肼浓度下的硒形貌

Fig. 6 Morphologies of selenium obtained at different hydrazine hydrate concentrations

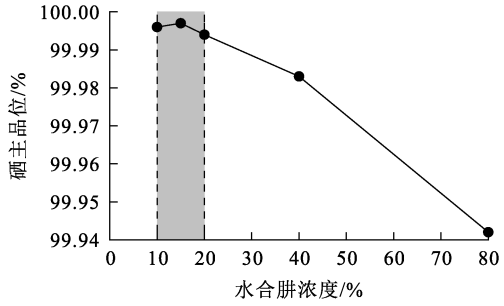


图 7 不同水合肼浓度下的硒主品位

Fig. 7 Main grades of selenium obtained at different hydrazine hydrate concentrations

从图 6 看出：水合肼浓度低于 15%时，硒成粉末状；水合肼浓度高于 15%时，硒粉结块，水合肼浓度越高，硒粉团聚越明显。这可能是由于该还原反应剧烈放热所致，当水合肼浓度升高时，瞬间释放大量热量，使溶液温度迅速上升，导致硒粉在高温下发生团聚。

从图 7 看出：水合肼浓度低于 20%时，硒主品位高于 99.99%；而水合肼浓度高于 20%时，硒主品位快速下降。根据图 6 可知，块状硒主品位明显低于硒粉，这可能是随水合肼浓度升高，硒团聚严重，导致溶液中杂质元素被包裹，从而降低了硒主品位。综上，最优水含肼浓度为 15%。

2.2.3 搅拌速度对硒还原效果的影响

在温度 25 ℃、亚硒酸质量浓度 130 g/L、水合肼浓度 15%条件下，考察搅拌速度对硒还原效果的影响，观察硒形貌，测定其质量并计算转化率，结果见表 6。

表 6 不同搅拌速度下的硒形貌及转化率

Table 6 Morphologies and conversion rates of selenium powder obtained at different string speeds

搅拌速度/(r·min^{-1})	硒形貌	硒转化率/%
50	结块	98.17
100	结块	98.34
200	颗粒	98.09
300	粉末	98.32
400	粉末	98.36

从表 6 看出：搅拌速度对硒转化率影响不大；但搅拌速度过低时，硒出现结块现象，而随搅拌速度增大，结块现象逐渐消失，当搅拌速度 300 r/min时，硒为粉末状。因此，确定还原反应的最佳搅拌速度为 300 r/min。

2.2.4 终点 pH 对硒还原效果的影响

在温度 25 ℃、水合肼浓度 15%、亚硒酸质量浓度 130 g/L 条件下，分别向亚硒酸钠溶液中滴加水合肼溶液，直至反应终点 pH 分别为 5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0 时，考察终点 pH 对硒还原效果的影响。结果如图 8 所示。

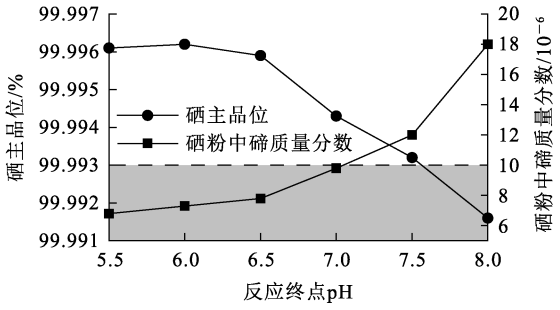


图 8 反应终点 pH 对硒还原效果的影响

Fig. 8 Influence of reaction endpoint pH on selenium reduction effect

从图 8 看出：反应终点 pH 在 5.5～6.5 范围内时，硒主品位变化不大；终点 pH 高于 6.5 时，随终点 pH 升高，硒主品位下降，同时产物硒粉中碲质量分数也明显增大；终点 pH 高于 7.0 时，硒粉中碲质量分数超过了 4N 硒粉行业标准(1×10^{-5})。这可能是由于碲和硒性质

相似，在水合肼强还原剂作用下，二者发生了竞争还原反应，硒的还原电位高于碲，且溶液中硒浓度也远高于碲，所以会优先于碲被水合肼还原[17]，待其基本反应完全后，碲才开始与水合肼反应。因此，试验中应控制水合肼用量，避免过量，最佳还原反应终点以 pH ＝6.5 为宜。

综上可知，水溶-低温还原工序的最佳工艺参数为：以浓度 15% 水合肼为还原剂，搅拌速度 300 r/min，反应终点 pH＝6.5。

2.3　温度对升温转型工序的影响

将水溶-还原工序得到的硒粉进行升温转型，控制转型时间为 2 h，考察转型温度对硒粉主品位的影响，结果如图 9 所示。不同温度下的硒粉粒径分布情况见表 7。

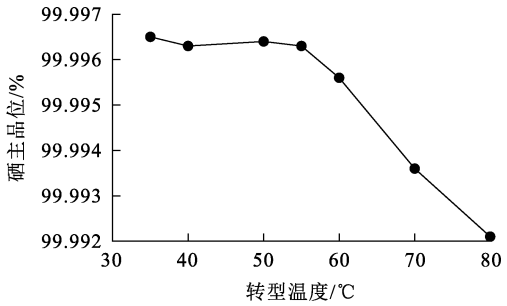


图 9　转型温度对硒主品位的影响

Fig. 9　Effect of transition temperature on main grade of selenium

表 7　不同转型温度下的硒粉粒径分布

Table 7　Particle size distribution of selenium powder at different transition temperatures

温度/℃	粒径/mm
35	0.06～0.08
40	0.06～0.08
50	0.09～0.10
55	0.09～0.10
60	0.10～0.13
70	—
80	—

从图 9、表 7 看出：转型温度低于 40 ℃时，硒主品位较高，粒径较小；转型温度达到 40 ℃时，硒开始转型为黑色粉状，硒主品位基本不变，当转型温度介于 50～55 ℃之间，粒径为 0.09～0.10 mm；温度大于 60 ℃时，硒主品位明显下降，这是因为高温加速了硒粉的氧化和团聚结块，温度越高，团聚越严重[12]。综合考虑，确定最佳转型温度为 55 ℃。

2.4　反应机制探讨

2.4.1　水合肼还原硒反应及 pH 的影响

在水溶-低温还原工序，二氧化硒溶于水生成亚硒酸（H_2SeO_3），亚硒酸在水中部分电离形成 $HSeO_3^-$ 离子，$HSeO_3^-$ 还可能进一步电离形成 SeO_3^{2-}，但电离程度极低。电离方程式[18-20]如下：

$$H_2SeO_3+H_2O\rightleftharpoons HSeO_3^-+H_3O^+,\ pKa=2.62; \tag{2}$$

$$HSeO_3^-+H_2O\rightleftharpoons SeO_3^{2-}+H_3O^+,\ pKa=8.23。 \tag{3}$$

在该反应体系中，亚硒酸主要以 H_2SeO_3、$HSeO_3^-$ 形式存在，根据式（1）、（2）的酸度系数 pKa 计算上述以不同质子化形式存在的硒化合物的标准还原电位，则水溶液中 Se（Ⅳ）还原成单质 Se（0）的半反应[21]可表示为：

$$H_2SeO_3+4H^++4e^-\rightleftharpoons Se\downarrow+3H_2O,E^\Theta=0.74\ V。 \tag{4}$$

$$HSeO_3^-+5H^++4e^-\rightleftharpoons Se\downarrow+3H_2O,E^\Theta=0.78\ V。 \tag{5}$$

水合肼（$N_2H_4\cdot H_2O$）的有效成分为肼分子（N_2H_4），由于水合肼具有较强的还原性，能与金属离子发生氧化还原反应生成金属单质，溶液中发生的氧化半反应如下[22]：

$$N_2H_4+4OH^--4e^-\rightleftharpoons N_2+4H_2O,E^\Theta=1.17\ V。 \tag{6}$$

结合式（1）～（5）可知，$E^\Theta(H_2SeO_3、HSeO_3^-)>E^\Theta(N_2H_4)$。由式（7）计算吉布斯自由能 ΔG，结果表明 $\Delta G<0$，说明水溶液中水合肼还原硒的反应能顺利发生。

$$\Delta G=-nF(E^\Theta(H_2SeO_3、HSeO_3^-)-E^\Theta(N_2H_4))。 \tag{7}$$

式中：n—反应中转移电子数；F—法拉第常数，96 485 C/mol。

为考察 pH 对硒还原的影响，在 pH 分别为 0、1、3、4、7 条件下进行硒还原反应试验。不同 pH 下反应速率（瞬时浓度与初始浓度比，c/c_0）随时间的变化曲线及硒转化率如图 10 所示。

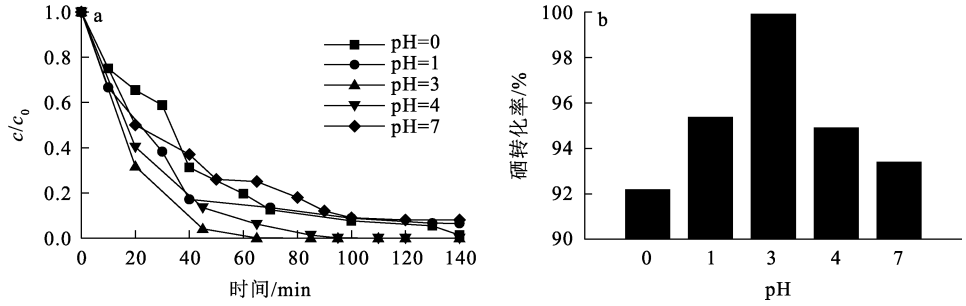


图 10 不同 pH 下硒反应速率随时间的变化曲线(a)及硒转化率(b)

Fig. 10 Variation curves of reaction rate over time (a) and conversion rate (b) at different pH values

从图 10 可知,pH 由 0 升至 7,硒反应速率和硒转化率均呈先升高后降低趋势:当溶液 pH=3 时,反应速率和硒转化率达最高,这说明适当的酸度有助于促进硒的还原反应。而酸度过高时,反应速率和硒转化率反而下降,这是由于在质子浓度较高的条件下,肼分子发生水解反应产生 $N_2H_5^+$。水解反应式如下[23]:

$$N_2H_4+H_2O=\!=\!=N_2H_5^++OH^-, \quad (8)$$

而 N_2H^{5+} 是一种较强的氧化剂,在水溶液中会发生还原半反应[23]:

$$N_2H_5^++3H^++2e^-=\!=\!=2NH_4^+, E^\Theta=1.27\ V。 \quad (9)$$

因此,在 pH=0 时,$N_2H_5^+$ 浓度较高,硒还原反应较难发生,造成硒转化率下降。

根据硒的化合物在温度为 25 ℃、压力为 1×10^5 Pa条件下的 E-pH 关系曲线[12]可知,pH 低于 3 时,亚硒酸分子为主要形式;pH 在 3~8 之间时,亚硒酸在水溶液中以 $HSeO_3^-$ 离子形式稳定存在。因此,在不同的 pH 条件下,硒和水合肼的氧化还原反应式如下:

pH<3 时:

$$N_2H_4+H_2SeO_3\longrightarrow Se\downarrow+N_2+3H_2O; \quad (10)$$

pH=3~7 时:

$$N_2H_4+HSeO_3^-+H^+\longrightarrow Se\downarrow+N_2+3H_2O。 \quad (11)$$

当 pH=7 时,还原反应主要以式(11)进行,而该反应的发生需消耗质子,在无质子补充的情况下,硒的还原会受到抑制,因此当酸度过低时,水合肼还原硒的反应速率和转化率均下降。综上可知,最佳的 pH 为 3,该酸度条件可促进水合肼对亚硒酸的还原反应进行。

2.4.2 水溶液中硒与杂质元素碲的竞争反应

由于硒、碲性质相似,碲在水中会形成亚碲酸,亚碲酸在水中的反应式及标准还原电位[17,24]如下:

$$H_2TeO_3+4H^++4e^-=\!=\!=Te\downarrow+3H_2O, E^\Theta=0.57\ V。 \quad (12)$$

试验生成的亚硒酸水溶液中,Se(Ⅳ)质量浓度约为 90.48 g/L,而 Te(Ⅳ)质量浓度仅为 36 mg/L,前者远远高于后者,根据能斯特方程(式(13))[25-26]计算可得,亚硒酸反应商 $Q=1/([H_2SeO_3][H^+]^4)$,亚碲酸反应商 $Q=1/([H_2TeO_3][H^+]^4)$;在温度为 25 ℃时,2 种物质实际电位分别为 0.357、0.103 V,可见亚硒酸氧化性强于亚碲酸,因此硒的还原反应优先发生。

$$E=E^\Theta-\frac{RT}{nF}\ln Q。 \quad (13)$$

式中:E—实际电位,V;E^Θ—标准电位,V;R—气体常数,8.314 J/(mol·K);T—热力学温度,K;Q—反应商。

随着硒的还原反应进行,亚硒酸浓度逐渐降低,电位也随之降低,当硒、碲电位相等时,硒与碲同时被还原。通过联立亚硒酸和亚碲酸的能斯特方程计算硒、碲同时还原的临界浓度为:

$$E^\Theta(Se)-\frac{RT}{4F}\ln\frac{1}{[H_2SeO_3][H^+]^4}=E^\Theta(Te)-\frac{RT}{4F}\ln\frac{1}{[H_2TeO_3][H^+]^4}, \quad (14)$$

即

$$\frac{[H_2TeO_3]}{[H_2SeO_3]}\approx3.2\times10^{11}。 \quad (15)$$

即当亚硒酸浓度降至亚碲酸浓度的 3.2×10^{-11} 倍时,亚碲酸开始被还原,这与 2.2.3 中试验结果

相吻合，即当 pH＞6.5 时，溶液中硒离子浓度极低，逐渐趋于零，此时溶液中碲浓度远高于硒浓度，$E(H_2TeO_3)>E(H_2SeO_3)$，水合肼趋向与碲发生还原反应，因此继续滴加水合肼，产物硒中的碲含量呈升高趋势。综上可知，适宜的终点 pH 和水合肼加入量是实现硒、碲分离的关键。

3　结论

通过高温氧化—水溶-低温还原—升温转型工艺能实现从 2N 硒到 4N 硒的短流程制备。在最佳的工艺条件（氧化温度 550 ℃、氧化时间 3.0 h、氧气流量 2.5 m^3/h、还原剂水合肼浓度 15%、还原温度 25 ℃、搅拌速度 300 r/min、还原反应终点 pH＝6.5、转型温度 55 ℃）下，所制备硒粉中硒主品位≥99.99%，各杂质元素含量均满足 4N 级硒粉标准。该法解决了传统硒提纯工艺流程长、碲等杂质元素分离困难的问题，为铜冶炼企业从阳极泥中制备高纯硒提供了一条可选择的新途径；但该法未对 Pb 等杂质元素分离作进一步探讨，目前仅在小试阶段，后续还需通过中试试验进一步验证其规模化应用效果。

参考文献：

[1] 查国正. 粗硒氧化调控-真空挥发提纯新技术的研究[D]. 昆明：昆明理工大学，2021.

[2] 董竞成，任婷，罗劲松，等. 粗硒渣提纯精硒的扩试研究[J]. 云南冶金，2022，51(6)：79-83.
DONG Jingcheng，REN Ting，LUO Jinsong，et al. Pilot studies on pure selenium purification from crude selenium residues[J]. Yunnan Metallurgy，2022，51(6)：79-83.

[3] 许娜，和晓才，和秋谷，等. 铜阳极泥冶炼副产品粗硒湿法提纯研究[J]. 云南冶金，2023，52(增刊 1)：95-99.
XU Na，HE Xiaocai，HE Qiugu，et al. Study on wet purification of crude selenium of smelting by-product of copper anode slime[J]. Yunnan Metallurgy，2023，52(Sup. 1)：95-99.

[4] 刘元辉，杨斌，徐宝强，等. 硒的提取与提纯研究现状[J]. 有色金属(冶炼部分)，2024 (11)：117-137.
LIU Yuanhui，YANG Bin，XU Baoqiang，et al. Research status of extraction and purification of scattered metal selenium[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)，2024，(11)：117-137.

[5] 孔祥峰，查国正. 硒提纯技术研究进展[J]. 科技与创新，2019(22)：45-46.
KONG Xiangfeng，ZHA Guozheng. Research progress of selenium purification technology[J]. Science and Technology & Innovation，2019(22)：45-46.

[6] 杨政，代林晴，张利波，等. 硒提取与纯化工艺研究进展[J]. 材料导报，2024，38(5)：155-168.
YANG Zheng，DAI Linqing，ZHANG Libo，et al. Research progress on extraction and purification of selenium[J]. Materials Reports，2024，38(5)：155-168.

[7] NIELSEN S，HERITAGE R J. A method for the purification of selenium[J]. Journal of The Electrochemical Society，1959，106(1). DOI：10.1149/1.24272.

[8] 万雯. 粗硒的真空蒸馏提纯工艺研究[D]. 昆明：昆明理工大学，2006.

[9] 奚英州，魏洪洁，翟秀静. 真空蒸馏法从铜阳极泥中回收硒的研究[J]. 有色矿冶，2010，26(1)：28-30.
XI Yingzhou，WEI Hongjie，ZHAI Xiujing. Study on recovery of selenium from copper anode slime by vacuum distillation[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy，2010，26(1)：28-30.

[10] ZHA G Z，YANG B，LUO H，et al. Innovative green approach for the selective extraction of high-purity selenium from hazardous selenium sludge[J]. Separation and Purification Technology，2021，266. DOI：10.1016/j.seppur.2021.118536.

[11] 吴昊. 高纯硒提纯工艺研究[D]. 长沙：中南大学，2011.

[12] 杨政. 超声强化还原二氧化硒制备高纯硒工艺研究[D]. 昆明：昆明理工大学，2023.

[13] 甄甜甜. 酸性氧化浸出粗硒蒸馏渣回收硒和碲的研究[D]. 昆明：昆明理工大学，2022.

[14] 贺贝. 粗硒除铋铅铁汞实验研究[D]. 昆明：昆明理工大学，2023.

[15] 张佳峰，张宝，郭学益，等. Na_2SO_3 浸出法提纯粗硒工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程，2011，40(1)：121-125.
ZHANG Jiafeng，ZHANG Bao，GUO Xueyi，et al. Study on crude selenium purifying by a sulfite sodium leaching method[J]. Rare Metal Materials and Engineering，2011，40(1)：121-125.

[16] 闫传航，汪为慧，韩义忠，等. 粗硒亚硫酸钠精炼工艺研究[J]. 铜业工程，2022 (3)：59-62.
YAN Chuanhang，WANG Weihui，HAN Yizhong，et al. Study on leaching process of refined selenium with sodium sulfite[J]. Copper Engineering，2022(3)：59-62.

[17] 吴维昌. 标准电极电位数据手册[M]. 北京：科学出版社，1991：212-227.

[18] LIANG L P，YANG W J，GUAN X H，et al. Kinetics and mechanisms of pH-dependent selenite removal by zero valent iron[J]. Water Research，2013，47(15)：5846-5855.

[19] XU L，HUANG Y H. Kinetics and mechanism of selenite reduction by zero valent iron under anaerobic condition activated and enhanced by dissolved Fe(Ⅱ)[J]. Science of the Total Environment，2019，664：698-706.

[20] KANG M L，CHEN F R，WU S J，et al. Effect of pH on aqueous Se(Ⅳ) reduction by pyrite[J]. Environmental Science & Technology，2011，45(7)：2704-2710.

[21] SéBY F，POTIN-GAUTIER M，GIFFAUT E，et al. A critical review of thermodynamic data for selenium species at

25 ℃[J]. Chemical Geology,2001,171(3):173-194.

[22] CHEN J P,LIM L L. Key factors in chemical reduction by hydrazine for recovery of precious metals[J]. Chemosphere,2002,49(4):363-370.

[23] ZHAO J X,MATSUNE H,TAKENAKA S,et al. Reduction of selenate with hydrazine monohydrate over Pt catalysts in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal,2017,308:963-973.

[24] FAWZY A. Removal of toxic tellurium(Ⅳ) compounds via bioreduction using flucloxacillin in aqueous acidic medium:a kinetic and mechanistic approach[J]. Journal of Molecular Liquids,2019,292. DOI:10.1016/j.molliq.2019.111436.

[25] 刘晓莉,张颖,杨春,等.结合反应商加深对能斯特方程的理解和应用[J].广州化工,2022,50(24):186-188.
LIU Xiaoli, ZHANG Ying, YANG Chun, et al. Deepen understanding and application of nernst equation combined with reaction quotient[J]. GuangZhou Chemical Industry, 2022,50(24):186-188.

[26] 王淑涛,刘春英,吕仁庆,等. 能斯特方程式教学中一个重要关系的理解:电极电势与反应商[J].高等函授学报(自然科学版),2012,25(2):45-47.
WANG Shutao,LIU Chunying,LYU Renqing,et al. Understanding an important relationship in nernst equation teaching:electrode potential and reaction quotient[J]. Journal of Higher Correspondence Education(Natural Sciences),2012,25(2):45-47.

Preparation of 4N Selenium Powder from High-Tellurium Copper Crude Selenium Material

YE Zhaochun,YE Yuanzhi,ZHANG Fei,LUO Zhaorong,ZHONG Zhiyan

(*Guixi Smelt,Jiangxi Copper Corporation,Guixi* 335424,*China*)

Abstract:Using high-tellurium copper crude selenium as raw material,the process of preparing 4N selenium powder by high temperature oxidatio—water dissolution-low temperature reduction—temperature rise transformation was studied. The effects of key process parameters in each process on the purification of crude selenium to prepare 4N selenium powder were investigated,and the reduction reaction of selenium and the competitive behavior of selenium and tellurium were analyzed based on thermodynamic theory. The results show that under the optimal process conditions of oxidation temperature of 550 ℃,oxidation time of 3.0 h,oxygen flow rate of 2.5 m^3/h,reduction temperature of 25 ℃,hydrazine hydrate concentration of 15%,stirring speed of 300 r/min,reaction endpoint solution pH=6.5,and transformation temperature of 55 ℃,the selenium product can meet the standard of 4N selenium powder. The method can provide a new technical route for the production of high-purity 4N grade selenium.

Key words:high-tellurium copper crude selenium;preparation;4N grade selenium powder;hydrazine hydrate;purification