

# 用真空蒸馏法提纯粗硒的研究

万雯, 杨斌, 刘大春, 刘永成, 杜国山, 唐万启, 刘媛媛

(昆明理工大学 真空冶金及材料研究所, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 从理论上分析了采用真空蒸馏的方法将粗硒提纯除杂的可行性和规律性. 通过小型实验考察了蒸馏温度和时间两个因素对提纯效果的影响. 确定最佳工艺条件为: 蒸馏温度 483 K, 蒸馏时间 20 min 可获得硒的品位为 99% 以上.

**关键词:** 硒; 真空蒸馏; 饱和蒸汽压

**中图分类号:** TF13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2006)03-0026-03

## Study on Obtaining Pure Selenium by Vacuum Distillation

WAN Wen, YANG Bin, LIU Da-chun, LIU Yong-chen,

DU Guo-shan, TANG Wan-qi, LIU Yuan-yuan

(Research Institute of Vacuum Metallurgy and Materials, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract** A new technique has been researched on the feasibility and regularity for removing impurities from crude selenium by vacuum distillation in theory analysis. The influence of distillation temperature and time on the effect of purifying selenium is investigated by diminutive experiments. The optimal technical condition is achieved as following: distillation temperature is 483K and distillation time is 20 min. Results show that the content of selenium is more than 99%.

**Key words** selenium; vacuum distillation; saturation vapor pressure

### 0 引言

硒在地壳中的丰度仅为  $5 \times 10^{-6}\%$  (重量). 自然界尚未发现有经济价值的单独硒矿床, 硒多与重金属矿伴生. 由于硒的稀有性, 从矿石中直接回收经济上是不可行的, 其主要来源是在重金属硫化矿冶炼过程中作为综合利用原料的副产品回收. 电解铜的阳极泥和铜硫化矿的冶炼烟尘是当前提取硒的主要来源<sup>[1]</sup>.

我国提纯硒的工艺大都采用氧化法和吸附沉淀、中和水解法联合提纯硒, 或前级用离子交换法, 后级用溶剂萃取法进行提纯. 以上传统硒的生产方法存在着工艺流程长、污染严重、回收率低、成本高和规模化生产困难等缺点<sup>[2]</sup>, 也有人研究在工业上采用蒸馏法和升华法来提纯粗硒<sup>[3]</sup>. 论文采用真空蒸馏法提纯粗硒, 工艺流程简单, 操作简化, 硒的回收率高.

### 1 真空蒸馏的理论分析

本试验所用的原料是国内某厂铜电解阳极泥经过硫酸化焙烧后得到粗硒. 表 1 是此原料的化学成分含量, 其 X 衍射分析见图 1, 从图中可以看出原料中

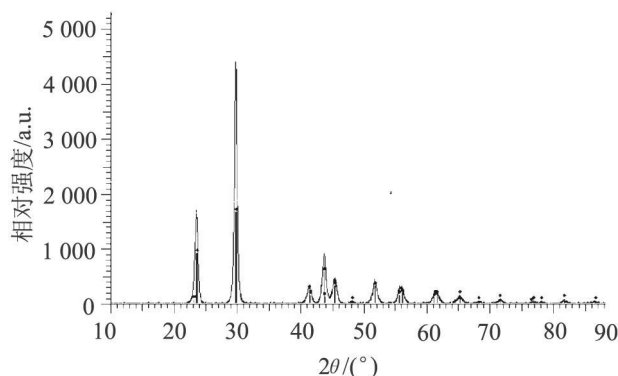


图1 硒原料的X衍射分析

Fig.1 X-ray diffraction analysis of selenium material

收稿日期: 2005-05-13

第一作者简介: 万雯 (1978~), 女, 在读硕士研究生. 主要研究方向: 真空冶金及材料. E-mail: wanwen119@yahoo.com.cn

的 Se 是以单质的形式存在, 另外还含有一定量的  $A_{15}Fe_{25}$ .

表 1 粗硒化学成分

Tab 1 Chemical composition of crude selenium

名称	Se	Ni	Cu	Fe	Pb	Te	S
范围 /%	91.25~98.96	0.11~0.48	0.032~0.102	0.012~0.049	0.077~1.73	0.11~0.037	0.13~0.55
平均	95.34	0.25	0.071	0.032	0.491	0.02	0.04

根据纯物质的饱和蒸汽压和温度的关系  $\log p = AT^{-1} + B \lg T + CT + D$  查出各种物质的系数 A, B, C,  $D^{[4]}$ , 计算出在不同的温度下液态物质的饱和蒸汽压, 得出  $\log - T$  的关系, 由于原料中的各杂质相中 S 和 Hg 的沸点较低, 而 Cu, Fe, Ni, Pb, Ag 的沸点较高, 因此, 利用各种元素蒸汽压的差异, 可以实现硒与其他杂质的分离, 达到提纯的目的. 低温段和高温段下硒以及粗硒中主要杂质元素的饱和蒸汽压的关系分别见图 2 和图 3 从图中看出 S, Hg 和 Se 在相同温度下的饱和蒸汽压相差较大, 而 Cu, Fe, Ni, Pb 和 Ag 它们的沸点较高, 饱和蒸汽压非常的低, 在较低的温度下还未熔化, 所以它们将留在残渣中, 很少挥发. 因此在真空的条件下控制挥发的温度, 可以把原料中的 Cu, Fe, Ni, Ag 和 Pb 等杂质较好的除去.

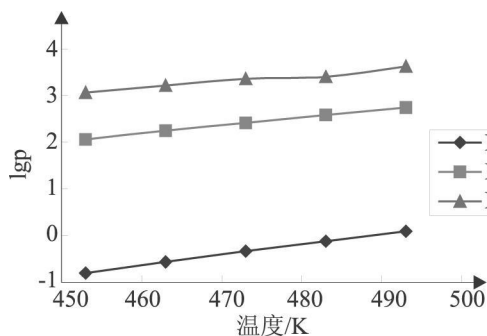


图2 饱和蒸汽压和温度的关系

Fig.2 The relationship between saturation vapor pressure and temperature

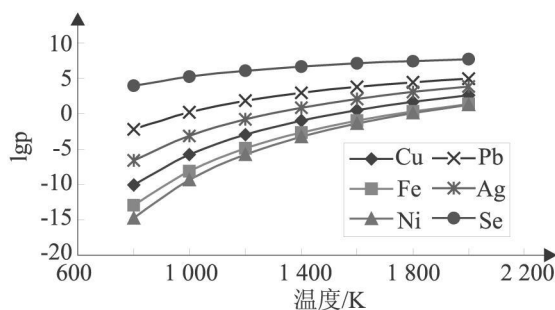


图3 饱和蒸汽压和温度的关系

Fig.3 The relationship between saturation vapor pressure and temperature

## 2 实验研究

### 2.1 实验设备及过程

实验在自制的真空炉上进行, 设备主要由真空炉、真空泵、控温系统和其他辅助设备组成. 实验时准确称量试样, 并将其压块装入坩埚内, 而后将坩埚放入真空炉内密封好后抽真空, 达到预定的真空度之后, 对真空炉进行升温达到一定预定温度后恒温一段时间, 降温, 泄真空炉的真空, 取出冷凝物和残余物, 称量, 化验.

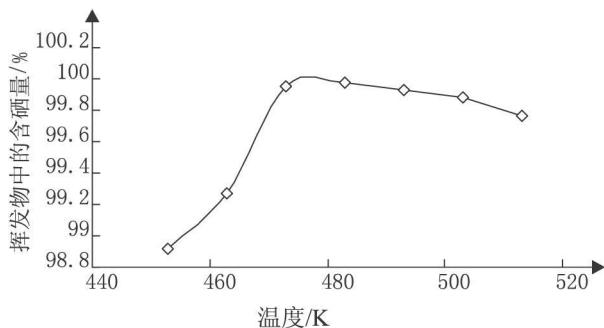


图4 挥发物中的含硒量和温度的关系

Fig.4 The relationship between selenium content in volatimatter and temperature

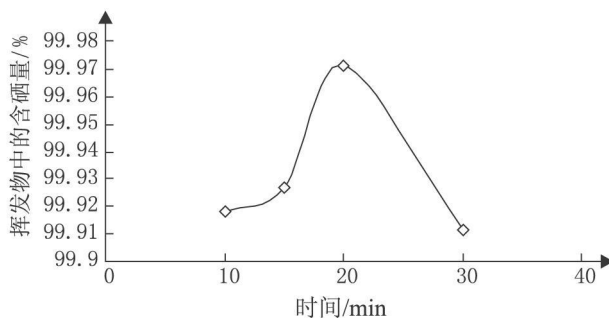


图5 挥发物中含硒量和恒温时间的关系

Fig.5 The relationship between selenium content in volatimatter and time of constant temperature

## 2.2 实验结果与讨论

根据真空蒸馏分离硒中杂质的主要影响因素,进行了以温度、恒温时间为参数的实验.实验的目的是让价值较高的 Se 挥发,让 Ni Cu Fe 等杂质留在渣中,试验选择在低温 453~513 K 之间进行试验,考察真空蒸馏后硒挥发出来的量随温度和恒温时间变化情况,从而确定试验的最佳条件.

从图 4 中可以看出挥发物中的含硒量开始随温度升高而升高,但当温度快到 493 K 时,很快又降低;图 5 中挥发物中硒的含量开始随着恒温时间的增加而增加,但在 20 min 后却随着时间的增加硒含量却在降低.造成以上这些原因可以做出以下分析.

从图 6 残渣的 X 衍射分析可以看出造成这样的原因是硒在残渣中与 Cu, Ni 分别生成  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  和  $\text{Ni}_3\text{Se}$  化合物.当温度升高时硒一部分挥发,一部分与 Cu Ni 反应生成化合物;当温度越高或恒温时间越长时硒与铜,硒与镍生成化合物挥发,使挥发物中的杂质含量增加.从挥发物中硒的含量来考虑得出温度为 483 K 恒温时间为 20 min 时真空蒸馏的效果最好,其试验数据见表 2,从表中可以看出通过一次真空蒸馏可以达到提纯硒的目的,得到含硒为 99.97% 的粗硒.

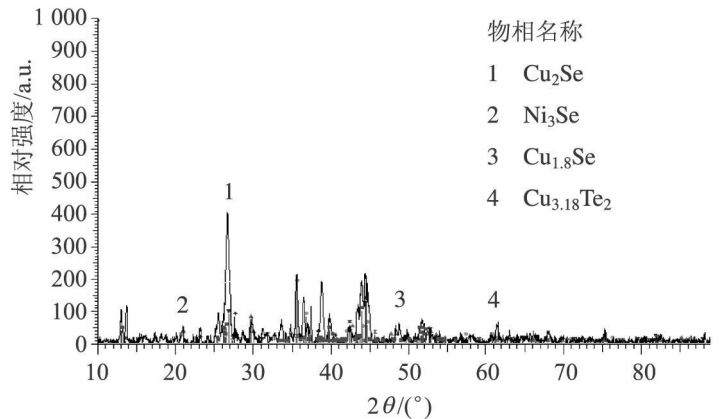


图6 残渣的X衍射分析

Fig.6 X-ray diffraction analysis of selenium residue

## 3 结论

1) 粗硒中硒的蒸汽压与主要杂质的蒸汽压的差异很大,可以采用真空蒸馏的方法来提纯粗硒.

2) 真空蒸馏处理粗硒的最佳条件:温度为 483 K,恒温时间为 20 min

3) 95% 的粗硒经过真空蒸馏处理后品位可达到 99% 以上.

### 参考文献:

- [1] 杨英. 硒和硒化物: 化工百科全书 (第 17 卷) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 110.
- [2] 周令治. 稀散金属冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978: 112-114.
- [3] 稀有金属手册编辑委员会. 稀有金属手册 (下册) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 705.
- [4] 戴永年, 杨斌. 有色金属材料的真空冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 21-27.

表 2 试验数据

Tab. 2 The test results

成分	Se	Ni	Cu	Fe	Pb	S
挥发物 /%	99.97	0.0046	0.0005	0.0094	0.0054	< 0.001
残留物 /%	34.51	0.52	0.026	0.091	0.49	< 0.001