

阳极泥中硒的提取及提純

黃坤耀 林光炎 馮大亮 段友芦

硒最重要的应用部門是电气工业。硒是用来制整流器以及光电池，如有杂质的存在，便影响其性能，降低其灵敏度，所以不但要研究硒的提取，而且研究硒的提純也是很必要的。

在自然界中硒的单独存在是极少找到的，通常它是与硫化矿物成同晶型混合物。所以硫酸工业的废物（烟尘，铅室渣或洗塔尘）以及电解粗铜时所产生的沉渣物——阳极泥是作为提取硒和它的同族元素——碲的主要来源。

阳极泥中的硒是呈金属的硒化物状态存在。所以处理阳极泥的过程是使硒氧化成二氧化硒，然后利用二氧化硒的易挥发性（升华温度为 315°C ），易溶于水以及与碱金属的碳酸盐和氢氧化物相互作用，而生成易溶于水的钠或钾的亚硒酸盐和硒酸盐的性质，将硒提取出来。现代从阳极泥中提取硒的最好方法要算是硫酸化焙烧与纯碱焙烧二种方法。

硫酸化焙烧法是先將阳极泥与浓硫酸在 150°C — 130°C 之間进行作用，使硒氧化成二氧化硒，然后再在 425°C — 480°C 范围内进行焙烧，以使 SeO_2 升华出来并进行收集。剩下的阳极泥可进行硫酸铜，碲，金銀等的提取〔1〕〔2(a)〕。此法由于氧化反应进行得很完全，所以硒与碲的回收率高，同时也不生成硒酸盐，簡化单体硒的制备手續，而为现代阳极泥收回硒的最好方法。但此法会析出大量的 SO_2 气体，并且須有抗腐蝕的耐酸装置〔2(b)〕。

純碱焙烧法是将經淨化处理后的阳极泥与純碱充分混和，然后进行焙烧，使硒轉变成亚硒酸钠，但也有一部分成为硒酸钠。將所得的钠盐与炭混合煅烧或者在浓盐酸溶液中通入 SO_2 将它还原出单体硒。这方法虽然操作比較麻煩，但在适当的条件下，可將阳极泥中的硒90%以上抽提出来〔2(c)〕。

硒的提純多是用减压蒸餾的方法，因这方法对硒的提純很有效〔3(a)〕。

本实验的目的为寻找适合我国具体情况，以最簡單的技术設備从阳极泥中提取出高純度硒的方法。从阳极泥中提取硒本实验是采用純碱焙烧法，因焙烧时可在普通的焙烧炉中进行，甚至小規模生产时，以生鉄鍋和煤炉便可进行，所以我們认为較切合实际容易推广。提純时，我們先用化学处理，然后再用减压蒸餾，这样我們认为效率較高。

实 驗

一、从阳极泥中提取硒

1. 阳极泥的淨化

将阳极泥装入一普通家用的竹籬,把竹籬安置在一水缸上,用水冲洗,阳极泥的粉末随水流入缸内,竹籬上只剩下砂粒和铜块。静置,待阳极泥沉降后,用倾泻法将洗液倾出(洗液可制成 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),用清水继续冲洗及至洗液不现蓝色为止。将阳极泥用布过滤,在 150°C 左右的温度下烘干(或用铁锅炒干),磨碎待用。

2. 硒的提取

称取干的阳极泥1000克及无水碳酸钠250克,用研钵均匀混和。将混和物放入生铁锅内,在 $500^\circ - 600^\circ\text{C}$ (见铁锅底部呈赤热现象便差不多了)下〔3(b)〕,加热约3小时(阳极泥从灰绿色变成灰黑色)。加热时要慢慢搅拌,以保证混和物能均匀受热。

焙烧之后,用沸水抽取二、三次,倾滤,残渣可供提取Cu, Ag, Au等之用。将滤液蒸发至近干,加入浓盐酸至达中和,这时亚硒酸钠和硒酸钠都变成对应的酸,而多余的 Na_2CO_3 ,则成为 CO_2 逸出,生成了大量的NaCl。将溶液倾入一圆底烧瓶,并用浓盐酸洗涤所留下的NaCl数次,洗液合并于烧瓶中,再加入浓盐酸,使溶液含HCl达到28%以上(必要时也可以加入少量的固体 FeSO_4 〔2(d)〕)。烧瓶用表面玻璃盖上(也可以应用冷凝回流装置),加热,让溶液沸腾半小时以上,使硒酸还原成亚硒酸〔4〕〔5〕。在加热过程中,经常补充浓盐酸,以保证HCl的含量不低于28%。待溶液冷至 20°C 时〔6〕,通入 SO_2 至达饱和,则有红色无定形的胶状硒析出〔7〕〔8〕〔2(e)〕。

将含有硒的溶液静置,让生成的硒沉降。倾滤,滤液再放入烧瓶中煮沸半小时,然后再通入 SO_2 ,看是否再有红色无定形硒生成,若尚有硒生成则继续通入 SO_2 至达饱和,再行静置过滤,把所得的硒集合在一起,用浓HCl洗涤数次,继用冷水洗涤。

这样制得的硒,经光谱分析证明,含有大量杂质:有Be=0.001%, Si=0.1—0.01%, Al=0.003%, Mg=0.01%, Pb=0.001%, Sn=0.003%, Fe=0.003%, Ti=0.001%, Ca=0.01%, Cu=0.001%, Ag~1%, Au=0.01—0.001%等〔注〕,所以应该再进行提纯。

二、硒的提纯

化学处理:

1. 二氧化硫法〔9〕:将所得的粗硒放入蒸发皿中,每0.5克的粗硒可加入10毫升的水和15毫升的浓硝酸,加热使全部硒溶解并成为亚硒酸。用小火将溶液蒸干,以除去多余的硝酸。残渣用10毫升浓盐酸和20毫升水溶解,并将不溶的什质滤去,用稀盐酸洗涤,洗液并入滤液,再加入浓盐酸,调至使溶液中浓盐酸的用量占整个溶液体积的百分之八十,在 20°C 下〔6〕通入 SO_2 至达饱和。静置使生成的硒沉降。过滤,用浓盐酸(4:1)洗涤数次,再用冷水洗至没有 Cl^- 离子,最后用热水及酒精洗涤,在 105°C 的温度下烘干。经过这样处理,大部分杂质可以除去。

2. 亚硫酸钠法〔10〕:将经上法处理后的硒与亚硫酸钠的饱和溶液共热,硒则慢慢溶解,待溶解后乘热过滤,将不溶解的杂质除去。因硒与亚硫酸钠有如下的反应: $\text{Se} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \xrightleftharpoons[\text{冷}]{\text{热}} \text{Na}_2\text{SeSO}_3$,当冷却时平衡向左移动,硒又重新析出来,这样便可以使它与不和亚硫酸钠作用的杂质分离。过滤,用水洗涤所得的硒至不含 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 离子为止,

再用酒精洗涤,然后置于 105°C 的烘箱中烘干。滤液酸化后还可以收回一部分的硒

我們將从阳极泥中所得的硒,經上二法連續处理后,純度已达99.9%。

减压蒸馏法:

我們利用下圖的硬質玻璃仪器进行减压蒸馏而將硒更进一步提純。实验是在压力为5 mm水銀柱及温度为 $350^{\circ}\text{--}380^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行。

純度为99.9%的硒經過三次蒸馏之后純度

已达到99.99%。光谱分析的结果如下:

含有 $\text{Si} < 0.001\%$, $\text{Al} < 0.001\%$,

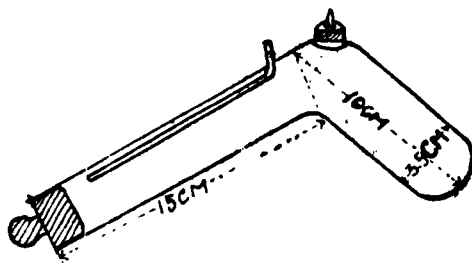
$\text{Mg} < 0.001\%$, $\text{Ca} = 0.01\%$ 〔注〕。

再經過四次蒸馏之后,

純度已达到99.999%。

光谱分析的结果如下:

含有 $\text{Si} < 0.001\%$, $\text{Mg} = 0.0005\%$ 〔注〕。



我們也应用这仪器对市售純度为99.9%的硒进行减压蒸馏,也得到相同的结果。

总 結

1. 我們虽然应用最简单的仪器,但也可以得到令人满意的结果。从阳极泥中提取硒的提取率也可以达到90%。粗硒經過化学处理及减压蒸馏之后,純度可达到光谱純。

2. 用純碱焙烧法,我們也认为 $500^{\circ}\text{--}600^{\circ}\text{C}$ 的温度較适宜。温度太低反应速度太慢;如温度太高,則生成 Na_2SeO_4 的量多;如果温度高至使阳极泥燒結,便减少了与空气中的 O_2 的相互接触,反应便不完全,提取率大为降低。

3. 减压蒸馏时,温度尽可能低,使硒慢慢均匀升华,这样可以减少杂质的含量,但也应当考虑到蒸馏的速度。

4. 我們是应用广州电綫厂的阳极泥进行提取,因含硒量甚少,每一公斤經净化处理后的阳极泥只能提取出0.5克的粗硒,所以不能作为专门提取硒的原料。

参 考 文 献

- ① 諸培南 科学 34, 101 (1958)。
- ② Д. М. 尤赫达諾夫 馮国魁 徐珍娥譯 硒与碲的生产 (a) P. 47—49, P. 63—85; (b) P. 111—113; (c) P. 49—50, P. 85—89; (d) P. 56—57; (e) P. 57, 冶金工业出版社, 1957。
- ③ Г. А. МЕЕРСОН и А. Н. ЗЕЛИКМАН МЕТАЛЛУРГИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ (a) стр. 385, (b) стр. 579, Москва 1955。

〔注〕样品是承蒙广东省地质局实验室黄鉴涛同志分析,特此表示感謝。

- ④ M. S. Sharill and E. F. Izard, J. Am. Chem. Soc. 50, 1665 (1928).
- ⑤ W. R. Schoeller and A. R. Powell, Analysis of mineral and ores of the rarer elements, 3th edn. 245 (1955).
- ⑥ W. W. Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 5th edn. London, 1, 784 (1956).
- ⑦ E. Keller, J. Amer. Chem. Soc. 19, 771 (1897); W. R. Schoeller and A. R. Powell, Analysis of mineral and ores of the rarer elements, 3th edn. 238 (1955).
- ⑧ V. Lenher and C. H. Kao, J. Amer. Chem. Soc. 47, 769 (1925).
- ⑨ W. W. Scott's Standard Methods of Chemical Analysis 4th edn. New York, 1, 439 (1925).
- ⑩ С. М. Голянд и Е. А. Ткачева. Химическая промышленность 2, 13-15 (1949); Г. А. МЕЕРСОН и А. Н. ЗЕЛИКМАМ МЕТАЛЛУРГИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ, Москва, 587 (1955).

EXTRACTION AND PURIFICATION OF SELENIUM FROM ANODE SLIME

K. Y. Huang, K. Y. Lin, D. L. Fung, Y. L. Duang

ABSTRACT

1. Even by the simplest equipments, we got satisfactory results. The percentage of extraction of selenium from anode slime reached 90%. After Treatment by chemical methods and vacuum distillation, the purity of the crude product could be raised to spectral purity.
2. In soda-fusion, we also recognized that 500°-600°C was the most favorable temperature-range. If the temperature were too low, the rate of reaction would be too slow. With higher temperature, too much Na_2SeO_4 would be formed. With even higher temperature, the anode slime became crusts, the air would not contact evenly, so the reaction would be incomplete. The percentage of extraction would be low.
3. During the vacuum sublimation, the temperature should be as low as possible, so that selenium could sublime evenly, and the least of impurity would be carried over. But it is also necessary to consider the rate of sublimation.
4. The raw material we used is the anode slime of Canton wire manufactory. Its selenium content was too low (0.5 g. crude selenium per 1 Kg. washed slime), so it was not the favorable material for extraction selenium.