

引文格式:董竞成,朱思毅,张辉,等. 硒提纯与高纯硒制备技术专利分析综述[J]. 中国有色冶金,2025,54(3):23-35.

DONG Jingcheng,ZHU Siyi,ZHANG Hui,et al. A review of patents about selenium purification and high purity selenium preparation technology[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(3):23-35.

硒提纯与高纯硒制备技术专利分析综述

董竞成¹, 朱思毅^{2,3}, 张 辉^{2,4}, 邱士伟^{2,5}, 董朝望², 张体富¹, 商仕杰⁴, 李玉东¹

(1. 云南铜业股份有限公司西南铜业分公司, 云南 昆明 650102;

2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

3. 中国铜业有限公司, 云南 昆明 650051;

4. 云南铜业科技发展股份有限公司, 云南 昆明 650033;

5. 江西自立环保科技有限公司, 江西 抚州 344000)

[摘 要] 了解硒提纯制备专利技术是掌握硒纯化技术研究进展的重要路径,本文对硒提纯与高纯硒制备相关专利进行了统计分析,整理了国内外硒提纯与高纯硒制备技术,并探讨了各提纯工艺的优缺点。全球来看,中国和日本是硒提纯与高纯硒制备技术专利申请主要国家,我国该领域专利申请单位主要集中在云南省和广东省。湿法提纯工艺、火湿法联合工艺及真空蒸馏工艺适用于含硒物料提纯制备硒品位<99.9%的硒产品,其中真空蒸馏与氧化除碲、熔析造渣等工艺联合可实现硒碲良好分离,同时设备简单、成本低,具有工业化应用前景;氧化挥发工艺适用于提纯制备4N以上纯度硒产品,该工艺硒回收率高,但原料适应性差,挥发设备自动化程度低,未来自动化和环保提升是改进方向;区域熔炼工艺适用于制备5N以上高纯硒,但设备要求高、处理规模小、原料适应性低,专利申请及研究较少。未来,单一的提纯技术难以实现高纯度硒的制备,多提纯工艺联合将是未来高纯度硒制备技术发展方向,另外,设备自动化、智能化也是硒提纯及高纯硒制备领域攻关的重点。

[关键词] 粗硒;高纯硒;湿法提纯工艺;火法湿法联合工艺;真空蒸馏;氧化挥发;熔析造渣;智能冶炼

[中图分类号] TF843; TN304.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)03-0023-13

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.03.003

稀散元素硒通常伴生于铜、铅锌矿石中,自然界中独立矿床及二次资源回收极少,主要来源于铜冶炼系统的电解阳极泥中^[1]。硒具备优良的金属性能,因其优异的半导体和光电感应特性,被广泛用于冶金化工、电子工业、玻璃陶瓷、光伏太阳能、红外镜头等领域。硒的最大消费领域为冶金行业,40% 硒

用于电解锰催化剂。2020 年我国硒产量为 1 290 t,消费量达到 2 488 t,其中新兴产业消费 696.64 t,占比 28%^[2]。新材料产业及富硒产品快速发展,如铜铟镓硒薄膜电池、硒化锌光学镜头、亚/正硒酸钠添加剂及酵母硒用高纯硒消费日益增长,另外,高纯度硒在高新材料、农业畜牧、医疗大健康行业也越来越受到关注^[3]。

了解硒提纯制备专利技术是掌握硒纯化技术研究进展的重要路径,专利申请披露了高纯度硒提纯制备相关工艺技术、单位、作者等信息,统计分析该领域专利申请信息,有助于了解硒提纯与高纯硒制备技术现状与未来发展趋势。本文对硒提纯与高纯硒制备相关专利进行了统计分析,总结了国内外硒提纯与高纯硒制备技术布局情况,探讨了湿法提纯工艺、火法湿法联合工艺、真空蒸馏工艺、氧化挥发

[收稿日期] 2024-11-16 [修订日期] 2025-01-03

[录用日期] 2025-01-06 [出版日期] 2025-06-01

[第一作者] 董竞成(1991—),男,硕士,工程师,主要从事稀贵金属生产技术与管理工作。

[通信作者] 朱思毅(1984—),男,博士,高级工程师,主要从事铜铅锌冶炼生产管理工作。

[基金项目] 云南省重大科技专项计划(202102AB080014);云南铜业股份有限公司西南铜业分公司横向课题(XNKJ202012);云南铜业科技发展股份有限公司横向课题(YTKJXM2022-01,YTKJXM2022-02,YTKJXM2021-01,YTKJXM2021-02)。

工艺及区域熔炼工艺的优缺点,并展望了未来发展趋势,为国内企业、高校及科研院所硒提纯与高纯硒制备技术研究及产业发展提供参考。

1 数据检索

硒的国际专利分类号(IPC)为 C01B19/04、C01B19/02,本文以国家知识产权局专利数据库为基础结合大为全球专利检索系统,采用关键词与国际专利分类号相结合的方式 进行数据检索,检索关键词为“高纯硒”、“3N 硒”、“4N 硒”、“5N 硒”、“6N 硒”、“硒提纯”、“精硒”等,得到硒提纯与高纯硒制备技术专利申请数据。

2 专利申请分析

2.1 专利申请全球分布

全球硒提纯与高纯硒制备技术专利申请数量分布如图 1 所示。截止统计时间 2024 年 3 月,全球硒提纯与高纯硒制备技术专利申请数量总共为 61 件,其中中国 51 件,占全球专利申请数量的 84%,其次为日本 7 件,占全球申请专利数量的 11%,美国申请专利 3 件。2020 年全球硒产量为 3 210 t,其中中国硒产量为 1 290 t,是最大的硒生产国,多数硒生产企业及有色金属冶炼科研高校开展了专利申请工作。另一方面,全球精硒及高纯硒生产企业主要有 5NPLUS、优美科、先导稀材、东方电气峨半高纯材料、成都中建材光电等企业,中国从事精硒及高纯硒生产企业越来越多,因此中国专利件数占比最大。

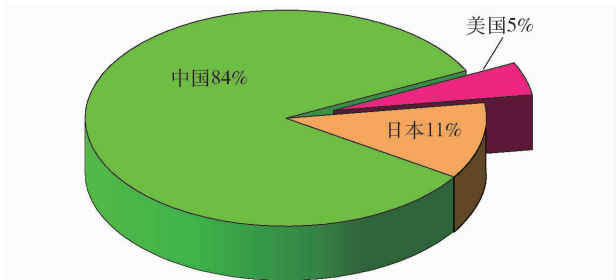


图 1 全球硒提纯与高纯硒制备专利申请数量分布

Fig.1 Global distribution of patent applications for selenium purification and high purity selenium preparation

2.2 专利申请年度分布

1964—2023 年硒提纯与高纯硒制备专利申请

中发明专利 49 件,占申请总数的 80%,实用新型专利 12 件,占申请总数的 20%。硒提纯与高纯硒制备专利申请年度分布见图 2。图 2 显示,1964 年硒提纯第一件专利诞生,随后 1964 年至 2018 年,每年专利申请数量不超过 4 件,在此期间大部分铜冶炼企业开始从铜阳极泥中提取粗硒,同时一些新材料公司开展硒提纯研发与生产。2018 年后,随着《有色金属工业“十三五”发展规划》发布,我国硒提纯与高纯硒制备技术专利数量进入高速增速阶段,并在 2022 年达到峰值,年申请量为 10 件。

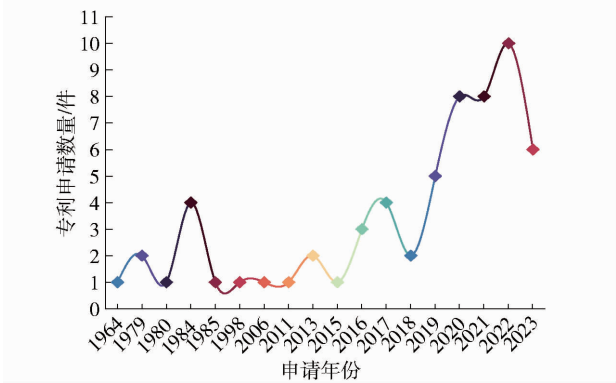


图 2 硒提纯与高纯硒制备专利申请年度分布

Fig.2 Annual distribution of patent applications for selenium purification and high purity selenium preparation

2.3 专利法律状态分析

硒提纯与高纯硒制备申请专利法律状态构成如表 1 所示。表 1 显示,在所有申请专利中,有权专利 23 件,占比 38%;审查中专利 20 件,占比 33%;无权专利 18 件,占比 29%。在无权专利中,未缴年费

表 1 硒提纯及高纯硒制备申请专利法律状态

Table 1 Legal status of patent application for selenium purification and high purity selenium preparation

法律状态	分类	数量/件	合计/件
有权	授权	23	23
	审中-公开发明	5	
审中	审中-实质审查	15	20
	审中-专利转移	0	
	无权-未缴年费	9	
无权	无权-撤回	3	18
	无权-驳回	6	

专利 9 件,主要为日本早期申请专利,可能应用前景不佳;驳回专利 6 件,占比 10%,说明硒提纯技术及设备存在技术创新性不足。

2.4 专利申请人分析

2.4.1 申请单位分析

全球硒提纯及高纯硒制备专利申请单位分布如图3所示。图3可见,排名前三的专利申请单位分别为昆明理工大学、广东先导稀材及SUMITOMO METAL MINING CO,申请专利数量分别为14件、7件和5件,分别占总申请量的23%、12%和8%。针对上述三位重要申请单位进行分析,昆明理工大学主要侧重于真空蒸馏提纯3N~6N硒工艺研究及设备开发,广东先导稀材主要侧重含硒物料真空蒸馏5N~6N硒生产及设备应用研究,SUMITOMO METAL MINING CO则侧重于铜阳极泥及含硒物料湿法及火法湿法联合工艺提纯硒工业化生产。在专利申请人结构中,生产企业21家共申请专利39件,高校及科研院所5家共申请22件,由此可见,硒提纯及高纯硒制备专利技术主要掌握在生产企业中,生产企业将专利技术转化为最终的硒产品,实现硒提纯产业化应用,如广东先导稀材、云铜科技、成都中建材光电、东方电气峨半高纯材料都是精硒及高纯硒主要生产企业。

2.4.2 申请地域分析

硒提纯及高纯硒制备专利申请地域分布如图 4 所示。图 4 显示, 云南省共申请专利 27 件, 占比 44%, 排名第一; 其次为广东省, 共申请专利 10 件, 占比 16%; 安徽省共申请专利 7 件, 占比 11%, 排名第三; 四川省共申请专利 5 件, 占比 8%, 排名第四; 江西省共申请 3 件, 占比 5%, 排名第五; 山东省申请 2 件, 河南省、湖南省、甘肃省、湖北省及辽宁省均申请专利 1 件, 其余省份未有专利申请。地域分布来看, 全国硒提纯及高纯硒制备专利申请地域围绕铜冶炼粗硒基地开展, 主要分布在我国南方, 云南铜业粗硒产量占据国内份额 26%, 硒生产企业包括云铜科技、西南铜业, 同时昆明理工大学及昆明冶金研究院等科研单位围绕硒提纯开展了一系列研究, 因此专利数量最多。

3 硒提纯与高纯硒制备技术分析

硒提纯与高纯硒制备技术主要包括湿法提纯工艺、火法湿法联合工艺、真空蒸馏工艺、氧化挥发工

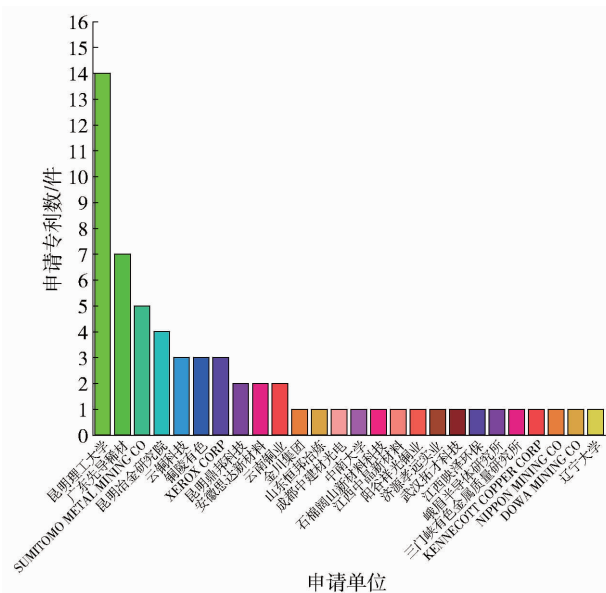


图3 硒提纯及高纯硒制备专利申请单位分布

Fig.3 Distribution of patent applicants for selenium purification and high purity selenium preparation

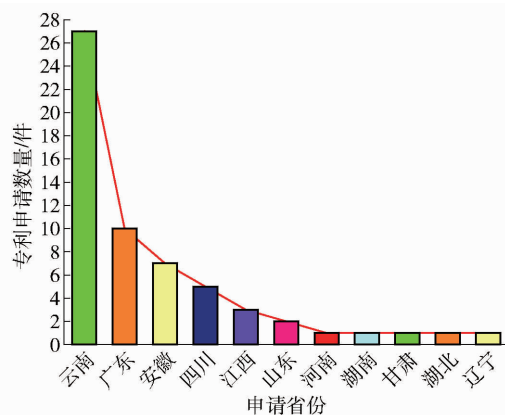


图 4 硒提纯及高纯硒制备专利申请地域分布
Fig. 4 Regional distribution of patent applications
for selenium purification and high-purity
selenium preparation

艺、区域熔炼工艺及其他工艺等^[5],各提纯工艺专利申请中真空蒸馏工艺排名第一,共 18 件,其次为湿法提纯工艺 14 件,氧化挥发工艺申请专利数量不多,但该工艺是目前工业生产高纯度硒最有效、最广泛的方法。硒提纯与高纯硒制备工艺申请专利数量如图 5 所示。

3.1 湿法提纯工艺

通过将铜阳极泥、含硒物料酸浸可将硒化物转

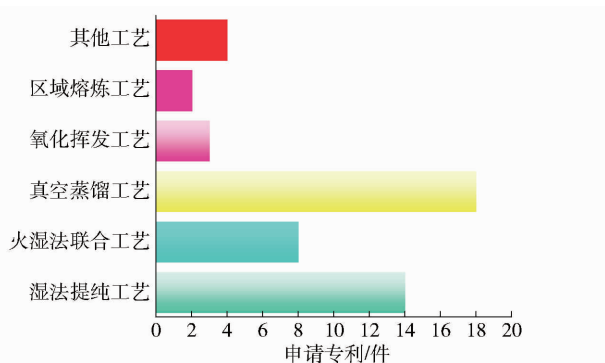
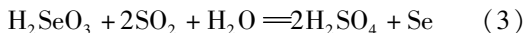
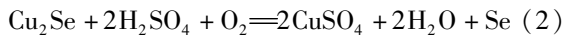
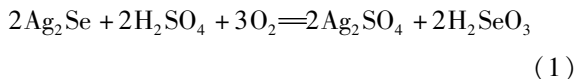


图5 硒提纯及高纯硒制备工艺专利申请分布

Fig.5 Process distribution of patent applications for selenium purification and high-purity selenium preparation

变为亚硒酸溶液,向亚硒酸溶液通入二氧化硫还原可获得单质硒。KENNECOTT COPPER CORP^[6]早在1968年就利用硫酸浸出铜阳极泥,然后在浸出液酸度200~300 g/L、10~35℃条件下通入二氧化硫还原,过滤、洗涤后得到纯度99.5%的硒,反应原理见式(1)~(3)^[6-7]。按照HSC Chemistry 6计算的标准吉布斯自由能(图6),反应(1)~(3)在浸出及还原所需温度内能够发生;但实际生产表明,即使在氧压浸出条件下,硒浸出率也极低;同时,10~35℃条件下二氧化硫还原亚硒酸生成不稳定的单斜晶系红硒,温度80℃以上方可获得稳定的六方晶系黑硒。因此,该工艺不适用于铜阳极泥或含硒物料中硒的分离提纯,行业均未采用该方法。



为了降低二氧化硫还原分离提纯硒过程中杂质碲、铜等元素影响,一些学者在二氧化硫还原前引入含氯添加剂。王军等^[8]在二氧化硫还原亚硒酸溶液前加入HCl除银离子,同时HCl可将溶液中的硒酸还原成亚硒酸($\text{H}_2\text{SeO}_4 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$),并加入氢氧化钠除铜、银、铁、镉、镍、铝、铋等重金属离子,硫脲除金、银、铜、铅、汞、碲等离子,硫脲分解产生 H_2S ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$)可将溶液中的亚碲酸还原成单质碲($2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{TeO}_3 = 2\text{S} + \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$)。具体流程为:向含硒溶液加入NaOH控制pH值12~13除去部分贱金属,

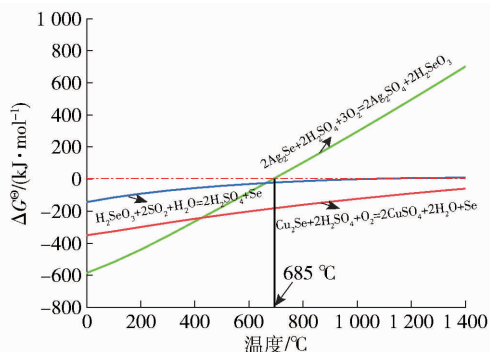


图6 反应(1)~(3)标准吉布斯自由能

Fig.6 Standard Gibbs free energy of reactions (1)~(3)

再用活性炭吸附滤液杂质;然后添加硒总量1/6的硫脲、HCl调节pH值4~4.5进行深度除杂;在85℃条件下向滤液中通入二氧化硫还原得到硒粉,硒粉经纯水洗涤纯度达99%,硒回收率为83%。该方法工艺流程长,硫脲分解产生剧毒 H_2S 和难处理铵根离子,且硒回收率及纯度偏低。叶钟林^[9]等根据次氯酸可将单质硒氧化成亚硒酸原理($6\text{HCl} + \text{NaClO}_3 = \text{NaCl} + 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$, $\text{Se} + 2\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{HCl}$),采用HCl-NaClO₃实现了硒碲混合物中硒的分离提纯,将硒碲混合物在浓HCl与NaClO₃液固比3:1体系中浸出,在90℃条件下向浸出液通入二氧化硫还原,得到96%~99%硒粉,硒回收率为92%~96%。SUMITOMO METAL MINING CO等^[10]在50℃条件下采用盐酸浸出硒粉末,可去除硒中的铜、硫、钠等杂质,并获得99.999%的硒,但该方法去除杂质有限,工业上难以获得高纯度硒。含氯试剂HCl、NaClO₃等可进一步实现硒湿法提纯过程杂质元素去除,但含氯还原后液处理难度大,同时硒纯度不高。

在二氧化硫还原湿法提纯硒过程中,添加聚合硫酸铁、水合肼等还原剂用于脱除砷、碲等杂质。陈迎武等^[11]对文丘里含硒循环液加入双氧水、聚合硫酸铁,与砷反应生成砷酸铁,除杂后溶液经两段二氧化硫还原得到99.9%的精硒。XEROX CORP^[12,13]则利用水合肼除去砷和碲;通过将硒合金溶解于浓硝酸,并在溶液添加水合肼与砷、碲反应生成沉淀将其除去,然后向滤液通入二氧化硫还原可获得纯度99.999%硒。

粗硒湿法提纯采用亚硫酸钠浸出体系,亚硫酸

钠与单质硒反应生成硒代硫酸钠溶液,其他铜、碲、金、银等杂质进入浸出渣中,实现硒的选择性浸出;

硫酸还原硒代硫酸钠溶液生成单质硒,实现硒纯度提升,反应原理如图 7 所示^[14]。

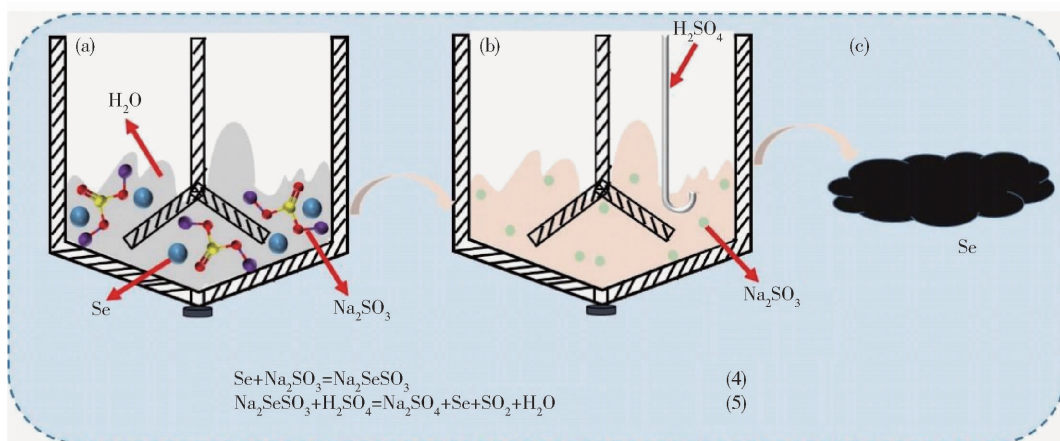


图 7 亚硫酸钠浸出提纯粗硒原理图

Fig. 7 Reaction schematic diagram of sodium sulfite leaching process for purifying crude selenium

吴冰等^[15]在 2016 年公开了一种采用湿法制备高纯度硒的方法,将精硒在液固比(2~4):1、温度 75~100℃亚硫酸钠溶液中浸出 2~4 h,然后向浸出液加入 5~200 g/L 热稀硫酸还原,再经过滤、洗涤、干燥可以得到 99.99% 硒。和晓才等^[16]在亚硫酸钠浸出前增加了硫酸酸洗除铜,并明确亚硫酸钠浓度为 200~400 g/L,硫酸还原终点控制 pH 值 1~3,获得了 99.9% 硒。孔德颂等^[17]进一步将选择性浸出剂由亚硫酸钠延伸至硫酸铵、亚硫酸钾、亚硫酸钠和亚硫酸钙等,同样获得了 3N 精硒。为了缩短反应时间,许娜等^[18]提出粗硒在(0.8~1.5) MPa, 100~150℃的 Na₂SO₃溶液中浸出,浸出液温度低于 40℃加入硫酸沉淀得到红硒,红硒经洗涤、烘烤得到 3N 灰硒。亚硫酸钠浸出工艺中铜、碲杂质含量往往影响精硒的品位,和秋谷等^[19]在硫酸还原前增加了氯化铁、有机物除碲、铜等工序,获得了 99.9% 的精硒,但氯化铁容易形成胶体难以过滤,有机物会导致还原后液 COD 超标,难以处理。亚硫酸钠浸出工艺虽然硒的选择性浸出效果优异,但硫酸还原过程中产生二氧化硫尾气,同时还原过程中搅拌速率控制不佳,极易导致硒结块,为此,一些学者进行了改进优化。许娜等^[20]通过减少硫酸除铜和硫酸分解步骤,采用静置 Na₂SO₃常压浸出粗硒浸出液 4~10 h 析出硒,洗涤后得到了 99.9% 的硒,该方法不产生二氧化硫,流程更短,但静置过程时间长,不适合大规模工业生产。蒋文龙等^[21]则利用无水乙醇

沉淀亚硫酸钠浸出粗硒溶液得到硒,洗涤干燥后获得 99.99%~99.999% 硒。上述改进虽避免了硫酸还原产生的废气,但亚硫酸钠浸出所需浓度较高,生产成本低,且高含钠还原后液处理难度大,易结晶堵塞设备,同时该工艺直收率偏低,因此不适合工业化生产。湿法提纯工艺专利申请情况见表 2。

3.2 火法湿法联合工艺

针对铜阳极泥提取硒,应用最多的是火法湿法采用联合工艺。首先将铜阳极泥和含硒物料硫酸化或氧化焙烧,硒以二氧化硒挥发;然后将含二氧化硒烟气溶于水/氢氧化钠溶液,生成亚硒酸溶液/亚硒酸钠溶液;再向含硒溶液通入二氧化硫等还原剂可得到单质硒。具体反应原理及工艺流程如图 8 所示^[22,23]。

SUMITOMO METAL MINING CO^[24]在 1984 年就采用水溶解 500℃氧化焙烧含硒废料挥发物,然后向 50℃过滤液中加入二氧化硫或水合肼还原得到硒;1998 年 SUMITOMO METAL MINING CO^[25]又申请了氢氧化钠吸收铜阳极泥氧化焙烧挥发二氧化硒的方法,获得了纯度 99.9% 硒。对于硒碲合金, SUMITOMO METAL MINING CO^[26]则利用氧化焙烧加压酸浸渣获得了高纯度硒。夏龙斌等^[27]以铅锌冶炼酸泥为原料,通过在氧化焙烧过程加入氧化钙,将硒化物及碲转变为 CaSeO₃($\text{MeSe} + \text{CaO} + \text{O}_2 = \text{CaSeO}_3 + \text{Me}$ 、 $\text{HgSe} + \text{CaO} + \text{O}_2 = \text{CaSeO}_3 + \text{Hg}$ 、 $\text{Se} + \text{CaO} + \text{O}_2 = \text{CaSeO}_3$),同时汞氧化挥发得到去除;加

表 2 湿法提纯工艺申请专利汇总

Table 2 Summary of patents for the hydrometallurgical purification process					
序号	原料	硒产品品位	工艺方法	申请年份	参考专利
No. 1	铜阳极泥	99.5%	硫酸浸出-二氧化硫还原	1968	[5]
No. 2	硒/硒合金	99.999%	盐酸溶解	1979	[10]
No. 3	硒合金	99.999%	硝酸溶解-水合肼除杂-二氧化硫还原	1984	[12],[13]
No. 4	粗硒	99.999%	氢氧化钠溶解-盐酸调 pH-硫化钠除杂-盐酸沉硒-亚硫酸钠浸出-硫酸沉硒	2016	[15]
No. 5	含硒溶液	99%	氢氧化钠中和-活性炭吸附-硫脲除杂-盐酸除杂-二氧化硫还原	2018	[8]
No. 6	粗硒	99.99% ~ 99.999%	亚硫酸钠浸出-无水乙醇沉硒	2018	[21]
No. 7	含硒物料	96% ~ 99%	盐酸、氯酸钠浸出-二氧化硫还原	2021	[9]
No. 8	粗硒	99.9%	亚硫酸钠浸出-硫酸沉硒-纯水洗涤	2020	[16]
No. 9	粗硒	99.9%	亚硫酸钠浸出-静置析出-纯水洗涤	2020	[20]
No. 10	粗硒	99.9%	亚硫酸钠加压浸出-硫酸沉硒-洗涤烘烤	2020	[18]
No. 11	粗硒	99.9%	亚硫酸钠浸出-一次净化-二次净化-硫酸沉硒-纯水洗涤	2022	[19]
No. 12	粗硒	99.9%	亚硫酸钠浸出-硫酸沉硒-纯水洗涤	2022	[17]
No. 13	含硒溶液	99.9%	氢氧化钠中和-两段二氧化硫还原	2022	[11]

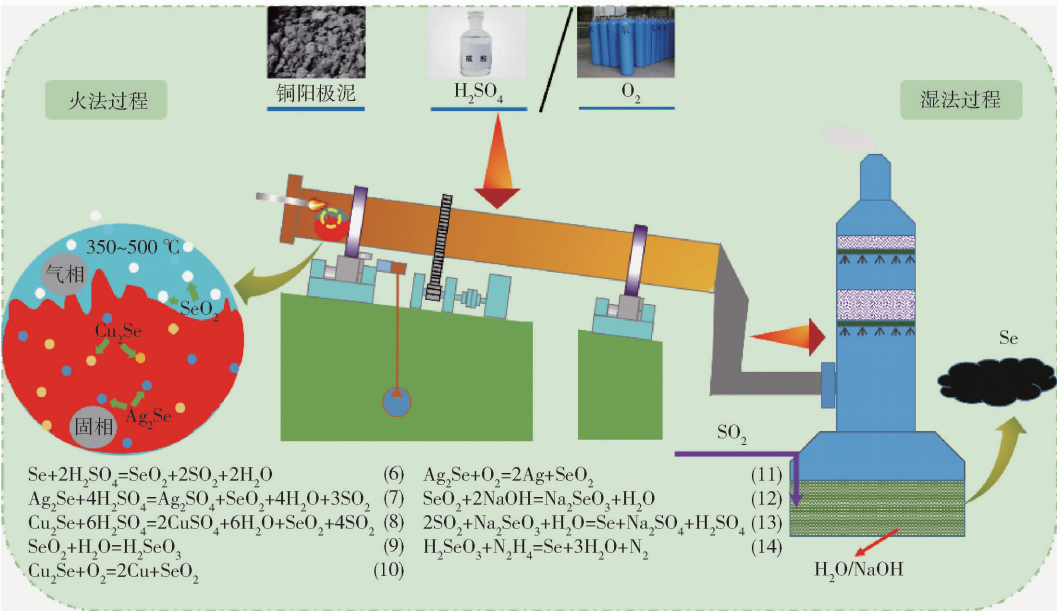


图 8 硫酸化焙烧/氧化焙烧反应原理图

Fig. 8 Reaction schematic diagram of sulfation roasting/oxidation roasting process

入硫酸使其与 $CaSeO_3$ 反应生成 H_2SeO_3 ，然后向溶液中通入二氧化硫还原得到粗硒；粗硒进一步采用亚硫酸钠浸出，浸出液经过升温、冷却、析出得到纯度为 99% 的硒。氧化/硫酸化焙烧硒化物挥发性好，硒回收率高，但焙烧作业环境差，收尘及尾气治理系统要求高，江铜、大冶等企业采用硫酸化焙烧铜阳极

泥生产粗硒。

一些学者将真空蒸馏与湿法浸出工艺联合用于粗硒提纯制备精硒/高纯硒，实现了粗硒中碲杂质元素更好的脱除。徐宝强等^[28]利用碱性物质对碲的选择性浸出，利用碳酸钠或氢氧化钠调节粗硒料浆 pH 值 6.5 ~ 7，并加入 15% H_2O_2 ，滤饼真空蒸馏可将

粗硒中的碲由 1% ~4% 降低至 0.2% 以下,同时硒纯度最大可提纯至 99.8%,但碳酸钠、氢氧化钠浸出碲化物通常需要 70 ℃ 以上,因此除碲效果不理想。徐宝强等^[29]直接采用 10% ~30% H₂O₂ 溶液氧化浸出粗硒,H₂O₂ 可将粗硒中单质 Te、PbTe、Cu₂Se、PbSe 氧化成颗粒尺寸更大的 TeO₂、PbSeO₃ 及 CuSeO₃,而单质硒物相不变,脱碲后粗硒在真空度 1 ~5 Pa 进行真空蒸馏,碲含量由 1.95% 下降至 54 ~67ppm (10⁻⁶),同时可脱除 Cu、Pb 杂质,产品符合 YS/T 223—2007 中 Se999 要求,但硒回收率仅约 80%。杨斌等^[30]利用亚硫酸钠可以选择性浸出硒、碲的原理,采用亚硫酸钠浸出真空蒸馏硒挥发物,碲

含量由单独真空蒸馏工艺的 300ppm 降低至 2ppm,硒纯度达到 99.99% ~99.999%。杨斌等^[31]进一步通过盐酸调节粗硒 pH 值 1 ~6,加入氧化剂高锰酸钾、次氯酸钠、过氧化氢和二氧化锰调节氧化电位为 400 ~700 mV,过滤渣熔融后在 20 ~50 Pa 多级真空蒸馏可获得 99.9996% 高纯硒,碲含量由 3% ~7% 降低至 <1ppm。湿法浸出与真空蒸馏联合工艺存在 H₂O₂ 氧化及碱性浸出硒回收率低,亚硫酸钠浸出无法克服其在湿法提纯工艺中所述缺点,目前工业化应用仍存在困难。火法湿法联合工艺专利申请情况如表 3 所示。

表 3 火法湿法联合工艺专利汇总
Table 3 Summary of patents for vacuum distillation and its combined processes

序号	原料	硒产品品位	工艺方法	申请年份	参考专利
No. 1	含硒物料	—	氧化焙烧-水吸收-二氧化硫还原	1999	[24]
No. 2	铜阳极泥	99%	氧化焙烧-氢氧化钠吸收-二氧化硫还原	1986	[25]
No. 3	硒砷合金	—	加压酸浸-氧化焙烧-水吸收-二氧化硫还原	1986	[26]
No. 4	酸泥	99%	氧化焙烧-添加氧化钙-硫酸浸出-二氧化硫还原-亚硫酸钠浸出-冷却析出	2022	[27]
No. 5	粗硒	99.99%	亚硫酸钠浸出-真空蒸馏	2019	[30]
No. 6	粗硒	99.8%	碱性中和-双氧水除碲-真空蒸馏	2020	[28]
No. 7	粗硒	99.999%	中和调 pH-氧化除杂-多级真空蒸馏	2020	[31]
No. 8	粗硒	99.9%	氧化浸出-真空蒸馏	2023	[29]

3.3 真空蒸馏工艺

铜阳极泥通过硫酸化焙烧、卡尔多炉等工艺冶炼生产的粗硒通常含 Pb、Te、Sb、Bi、Fe、Cu、Au、Ag、As、S 等杂质,一些企业和科研院所采用真空蒸馏工艺进行粗硒提纯,其原理如图 9 所示^[32]。图 9 显示,相同温度下 Se 与 As、Te 饱和蒸气压相近,在 500 ℃ 左右时,其饱和蒸气压约 3 Pa,高于 Pb、Sb、Bi、Fe、Cu、Au、Ag 等金属,因此,采用真空蒸馏可实现硒的分离与提纯。戴卫平等^[33]在 230 ~350 ℃ 熔化粗硒,熔体在真空度 1 ~20 Pa,温度 500 ~1 000 ℃ 条件下蒸馏 3 ~4 h,获得了 99.9% 硒,但部分产品碲超标,需进一步进行氧化除碲。徐宝强等^[34,35]公开了一种粗硒渣提纯装置及方法,通过在真空炉内增加过滤层装置,过滤层温度 250 ~300 ℃,铜碲脱除率超过 97%,铅脱除率超过 99%,可将粗硒渣提纯至含量为 99% ~99.9% 的硒产品,同时硒直收率大于 84%,但同样碲元素超标;同年徐宝强等^[36,37]

改进了真空装置,新增斜置冷凝板与水平冷凝板,实现硒纯度提升至 99.99%,随后查国正等^[38]提出含有不同冷凝区的真空装置能够实现硒碲定向冷凝,粗硒在 300 ~400 ℃、压强 10 ~80 Pa 条件下可获取 99.99% 的硒。

真空蒸馏工艺也常用于精硒提纯制备高纯硒。DOWA MINING CO 等^[39]将 4N 硒在真空度 1.33 Pa、温度 300 ℃ 蒸馏获得了纯度 99.999 9% 硒。朱世会等^[40]以 3N/4N 为原料,在真空度 9 × 10⁻² ~1 × 10⁻³ Pa,原料釜温度 150 ~300 ℃,产品釜温度 250 ~300 ℃ 蒸馏 10 ~20 h 获得标准 5/6N 硒,曲胜利等^[41]针对高汞硒,采用 600 ~1 500 ℃ 常压蒸馏 8 ~10 h 分离汞和硒,蒸馏渣在真空度 10 ~100 Pa、400 ~500 ℃ 一次蒸馏 1 ~2 h,在真空度 10 ~100 Pa、450 ~500 ℃ 二次蒸馏 7 ~9 h 后可获得 6N 高纯硒。真空蒸馏工艺流程短,设备配置简单,成本低,粗硒提纯精硒过程中杂质元素碲、砷、硫等分离难度大,蒸馏

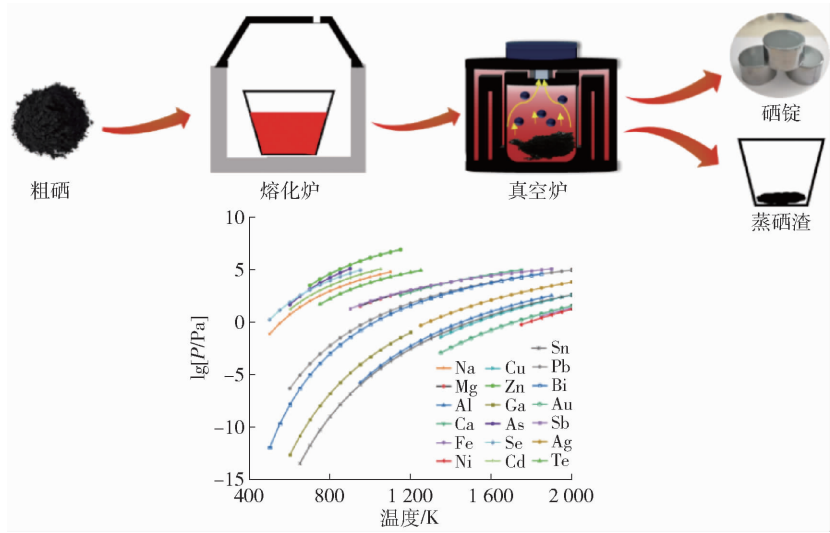


图9 真空蒸馏工艺反应原理图

Fig.9 Reaction schematic diagram of vacuum distillation process

渣硒含量高,仅适用于3/4N 精硒提纯制备高纯硒。

利用硒、碲氧化性差异,采用火法除杂与真空蒸馏结合可进一步脱除杂质碲。陈巍等^[42]将粗硒在密闭体系下充入氧化气体,保持气压 0.05 ~ 1.013 MPa,然后在真空度 5 ~ 200 Pa、温度 380 ~ 600 ℃ 的条件下蒸馏 3 h 可将碲含量降低至 0.7ppm。俞鹰等^[43]提出氢氧化钠熔析造渣方法,可将碲以亚碲酸钠造渣去除;将氧化剂硝酸钠、硝酸钾、二氧化锰、高锰酸钾、氯酸钠、氯酸钾与原料混合,并加入氢氧化钠溶液调节 pH 值 9 以上,然后将混合物熔化后进行真空蒸馏,可获得 99.999 9% 硒。商仕杰等^[44]采

用复合除杂 + 真空蒸馏 + 熔析精炼三段式提纯硒,通过碳酸钠、双氧水溶解粗硒去除碲,熔析过程加入硝酸钠、碳酸钠再次脱碲,最终硒产品碲含量 ≤ 0.004%,获得了 3N 硒。田庆华等^[45]改进真空蒸馏装置内加装带导流斜面炉盖,避免杂质重新落入蒸馏内胆中,并在粗硒中加入单质硫与双氧水进行真空蒸馏,碲由 7% 左右下降至 0.3 ~ 7ppm,产出符合标准的 4N ~ 5N 硒。真空蒸馏工艺与火法除杂联合可解决碲脱除难题,同时设备简单,成本低,具有工业化应用前景,但设备自动化需进一步提升。真空蒸馏工艺申请专利情况如表 4 所示。

表 4 真空蒸馏工艺专利申请汇总

Table 4 Summary of patents for vacuum distillation and its combined processes

序号	原料	硒产品品位	工艺方法	申请年份	参考专利
No. 1	4N 硒	99.999 9%	真空蒸馏	2006	[39]
No. 2	3N/4N 硒	99.999% / 99.999 9%	破碎筛分-真空蒸馏	2006	[40]
No. 3	粗硒	99.9%	熔化脱水-真空蒸馏	2017	[33]
No. 4	硒原料	99.999 9%	熔融造渣-真空蒸馏-浇铸	2021	[43]
No. 5	粗硒	99% ~ 99.9%	真空蒸馏	2022	[34], [35]
No. 6	粗硒	99% ~ 99.9%	真空蒸馏	2022	[36], [37]
No. 7	粗硒	—	氧化除碲-真空蒸馏	2022	[42]
No. 8	高汞硒	99.999 9%	常压蒸馏-真空蒸馏	2022	[41]
No. 9	粗硒	99.9%	碱性中和-双氧水除杂-真空蒸馏-熔析精炼	2023	[43]
No. 10	粗硒	99.99% ~ 99.999%	真空蒸馏	2023	[45]
No. 11	粗硒	99.99%	真空蒸馏	2023	[38]

3.4 氧化挥发工艺

利用硒的升华温度低于其他金属原理,可实现粗硒提纯制备 99.99% 以上纯度硒,其反应原理如图 10 所示^[46]。赵群等^[47]将破碎后粗硒在 550 ~ 600 °C 两次氧化挥发,冷凝物溶解于去离子水,水合肼还原含硒溶液获得了 99.99% ~ 99.999% 的硒。徐宝强等^[48]利用氧化挥发将粗硒中碲含量脱除至 <0.007%,其方法是粗硒在温度 280 ~ 500 °C 条件下,氧化挥发 1.5 ~ 2.5 h 获得 SeO_2 , SeO_2 真空蒸馏进一步脱杂,蒸馏物在温度 700 ~ 800 °C 条件下碳还原 1 ~ 2 h,硒纯度可达 99.94%,回收率达 95.45%。赵荣升^[49]等将水洗后粗硒加入氢氧化钠溶液调节 pH 值 9 以上,并加入过硫酸铵搅拌,加热熔化铸锭得到硒块,硒块在氧化温度 500 ~ 550 °C 条件下氧化

1 ~ 6 h,两段氧化得到 SeO_2 , SeO_2 溶解水中,加入浓硫酸调节 pH 值,再加入亚硫酸溶液还原,过滤得到 99.99% 精硒。氧化挥发工艺硒回收率高,是目前工业制备精硒及高纯硒最广泛的方法,但由于杂质元素汞、碲、砷氧化物等与 SeO_2 饱和蒸气压接近,挥发过程中汞、碲、砷会随硒一起进入冷凝产物中,因此该工艺仅适合处理低汞、碲、砷含量原料。对于亚硒酸溶液的还原,二氧化硫、草酸及水合肼均可作为还原剂,但 SO_2 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在还原过程中会引入杂质元素碳和硫,因此工业生产选择水合肼更佳,但缺点是其价格远高于二氧化硫与草酸。氧化挥发工艺采用氧化焙烧炉进行硒的升华,焙烧炉自动化程度低,氧化过程中剧毒二氧化硒粉尘易扬散,作业环境差,因此自动化和环保提升是氧化挥发工艺未来改进的主要方向。

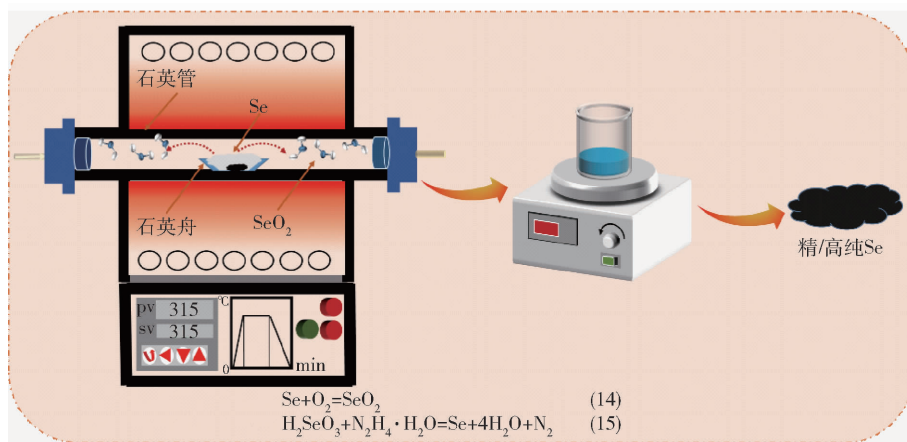


图 10 氧化挥发工艺反应原理图

Fig. 10 Reaction schematic diagram of oxidation volatilization process

3.5 区域熔炼工艺

王大雁^[50]等以工业含硒废弃物为原料,采用氧化焙烧、二氧化硫得到粗硒,粗硒经真空蒸馏和多次区域熔炼可获得高纯硒,但区域熔炼设备及工艺参数未进行明确。徐宝强等^[51]公开了一种结晶提纯硒的装置和方法,通过在加热区设置可上下移动的竖直反应器,在温度 260 ~ 300 °C、移动速度 3 ~ 8 mm/min 的条件下可获得 99.9% ~ 99.99% 硒,同时可缩短传统区域熔炼生产周期。区域熔炼工艺目前专利申请极少,多用于提纯制备 5N 以上高纯产品,但区域熔炼炉设备要求高,多为特殊定制,处理量小且成本高,难以适应工业大规模生产。

3.6 其他工艺

詹科等^[52]将 4N 硒在常压 600 ~ 660 °C 下精馏

7 ~ 8 h 获得了 5N 硒。张利波等^[53]则提出超声波强化还原技术,将二氧化硫/亚硫酸/氢气还原水解得到的二氧化硒采用超声波强化还原,再将固体洗涤、真空干燥后可获得 5N 及以上高纯硒。徐宝强等^[54]将粗硒在 300 ~ 550 °C 融化,熔体通过 30 ~ 500 钼筛孔过滤,可将杂质元素去除,得到 98% ~ 99.9% 硒。刘晓智等^[55]将工业硒置于 CO 气氛中,以 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂,以无机碱为助溶剂,在 (0.1 ~ 0.6) MPa, 10 ~ 50 °C 下搅拌反应 10 min,过滤得到除硫纯化硒粉;将除硫纯化硒粉置于 CO 气氛中,以 DMF 为溶剂,并加入 1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU) 有机碱助溶剂,在 0.1 ~ 0.4 MPa, 25 ~ 50 °C 下搅拌反应 20 min,过滤洗涤,避光烘干,获得了纯硒粉。

4 结论及展望

4.1 结论

了解硒提纯与高纯硒制备专利申请情况是掌握高纯硒制备技术发展现状的一个重要方法,全球来看,中国和日本是硒提纯与高纯硒制备技术专利申请主要国家,我国该领域专利申请单位主要集中在云南省和广东省,申请单位主要为生产企业及高校。硒提纯与高纯硒制备申请专利技术主要有湿法提纯工艺、火法湿法联合工艺、真空蒸馏工艺、氧化挥发工艺、区域熔炼工艺及其他工艺等。

湿法提纯工艺、火法湿法联合工艺及真空蒸馏工艺适用于含硒物料提纯制备硒品位 <99.9% 的硒产品。湿法提纯工艺中酸浸法硒浸出率低,不适用于铜阳极泥提取生产粗硒,粗硒亚硫酸钠浸出法直收率低、生产成本低,高钠还原后液易结晶、处理难度大,不适用于粗硒提纯制备 3N 及以上纯度硒;火法湿法联合工艺中硫酸化/氧化焙烧法硒回收率高,适用于阳极泥提取生产粗硒;真空蒸馏与亚硫酸钠浸出联合可解决真空蒸馏碲分离难题,但仍然存在成本高、直收率低、废水难以处理的工业化瓶颈,不适用于粗硒提纯制备高纯度硒;真空蒸馏工艺成本低、流程短,单一使用存在碲、砷、硫等元素分离难度大问题,不适用于粗硒提纯制备精硒;真空蒸馏与氧化除碲、熔析造渣等联合可实现硒碲良好分离,同时设备简单,成本低,具有工业化应用前景。

氧化挥发工艺适用于提纯制备 4N 以上纯度硒产品,该工艺硒回收率高,但原料适应性差,挥发设备自动化程度低,未来自动化和环保提升是改进方向。

区域熔炼工艺适用于制备 5N 以上高纯硒,但设备要求高,处理规模小,原料适应性低,专利申请及研究较少。

4.2 建议及展望

1)单一的提纯技术难以实现高纯度硒的制备,多提纯工艺联合将是未来高纯度硒制备技术发展方向。

2)铜阳极泥及含硒物料提取生产粗硒宜采用硫酸化焙烧/氧化焙烧工艺,回收率高,成本低。

3)氧化除碲、熔析造渣与真空蒸馏联合工艺适用于粗硒提纯制备高纯度硒,成本低、流程短、设备简单,具有工业化应用前景,应加大规模化生产应用

研究。

4)设备自动化、智能化是硒提纯及高纯硒制备技术发展不可或缺的一环,自动化、连续化生产势必将成为硒产业未来发展的重点。

5)氧化挥发工艺已应用于粗硒提纯制备高纯度硒,如何实现低成本、高效率、绿色环保生产是重点研究方向。

[参考文献]

- [1] 周令冶,陈少纯. 稀散金属提取冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2008:87.
ZHOU Lingye, CHEN Shaohun. Rare Metal Extraction Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008:87.
- [2] 车东,张照志,潘昭帅,等. 稀散元素矿产在战略性新兴产业的地位及消费需求预测分析[J]. 矿业研究与开发, 2022, 42 (12): 208 - 217.
CHE Dong, ZHANG Zhaozhi, PAN Zhaoshuai, et al. Analysis of the Status and Consumer Demand Prediction of Rare Element Mineral Resources in Strategic Emerging Industries [J]. Mining Research and Development, 2022, 42(12): 208 - 217.
- [3] 吴昊,李志成,顾珩,等. 高纯硒的纯化和制备[J]. 材料研究与应用,2010,4(4):522 - 525.
WU Hao, LI Zhicheng, GU Heng, et al. Preparation and purification of high purity selenium[J]. Materials Research and Application, 2010, 4(4):522 - 525.
- [4] 杨政. 超声强化还原二氧化硒制备高纯硒工艺研究[D]. 昆明理工大学,2023.
YANG Zheng. Study on the preparation of high purity selenium by ultrasonic enhanced reduction of selenium dioxide[D]. Kunming University of Science and Technology, 2023.
- [5] Kennecott Copper Corp. Recovery of high-purity selenium from selenium containing solutions containing metal impurities: US3419355A[P]. 1964 - 12 - 17.
- [6] 钟清慎. 铜阳极泥加压浸出及浸出液中碲和硒的提取研究[D]. 西安建筑科技大学,2014.
ZHONG Qingshen. Study on pressure leaching of copper anode mud and extraction of tellurium and selenium from leaching solution [D]. Xi'an University of Architecture and Technology, 2014.
- [7] 李春侠,陈继平. SO₂ 还原硒的热力学分析及应用研究[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(1): 56 - 59.
LI Chunxia, CHEN Jiping. Thermodynamic analysis and application research for be reduced by SO₂ [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(1): 56 - 59.
- [8] 王军,宋宏儒,张燕,等. 一种提纯硒的湿法精炼工艺: CN105600758A [P]. 2016 - 05 - 25.
WANG Jun, SONG Hongru, ZHANG Yan, et al. A wet refining process for purifying selenium: CN105600758A [P] 2016 - 05 - 25.

- [9] 叶钟林, 张邦琪, 沙梅, 等. 一种从硒碲混合物中分离提纯硒, 碲的方法: CN105236362A [P]. 2016-01-21.
YE Zhonglin, ZHANG Bangqi, SHA Mei, et al. A method for separating and purifying selenium and tellurium from a mixture of selenium and tellurium: CN105236362A [P]. 2016-01-21.
- [10] Sumitomo Metal Mining Co. High purification method for selenium: JPS5515812A [P]. 1980-12-09.
- [11] 陈迎武, 张煜, 石玉桥, 等. 一种从文丘里循环液中提取精硒的方法: CN114988372A [P]. 2022-02-22.
CHEN Yingwu, ZHANG Yi, SHI Yuqiao, et al. A method for extracting refined selenium from Venturi circulating fluid: CN114988372A [P]. 2022-02-22.
- [12] Xerox Corp. The process of recovering high-purity selenium from waste alloys: US4530718A [P]. 1985-07-23.
- [13] Xerox Corp. Recovery of high purity selenium: EP0157514A2 [P]. 1985-10-09.
- [14] 蔡世兵. 从高品位硒、碲废料中分离回收硒和碲[J]. 湿法冶金, 2008, 27(1): 35-37.
CAI Shibing. Separation and recovery of selenium and tellurium from high grade waste material [J]. 2008, 27(1): 35-37.
- [15] 吴冰, 乌新平, 徐娟, 等. 一种采用粗硒湿法制备高纯度硒的方法: CN106853959A [P]. 2017-06-16.
WU Bing, WU Xinping, XU Juan, et al. A method for preparing high-purity selenium using crude selenium wet method: CN106853959A [P]. 2017-06-16.
- [16] 和晓才, 许娜, 和秋谷, 等. 一种粒度分布均匀的高纯硒粉的制备方法: CN110817811A [P]. 2020-02-21.
HE Xiaocai, XU Na, HE Qiugu, et al. A preparation method for high-purity selenium powder with uniform particle size distribution: CN110817811A [P]. 2020-02-21.
- [17] 孔德颂, 和秋谷, 董竞成, 等. 一种常压浸出提纯硒的方法: CN115321492A [P]. 2022-11-11.
KONG Desong, HE Qiugu, DONG Jingcheng, et al. A method for purifying selenium through atmospheric pressure leaching: CN115321492A [P]. 2022-11-11.
- [18] 许娜, 刁微之, 和晓才, 等. 一种硒渣制备 3N 硒的方法: CN114715859A [P]. 2022-07-08.
XU Na, DIAO Weishi, HE Xiaocai, et al. A method for preparing 3N selenium from selenium residue: CN114715859A [P]. 2022-07-08.
- [19] 和秋谷, 许娜, 任婷, 等. 一种粗硒提纯 3N 硒的方法: 中国, CN115108535A [P]. 2022-09-27.
HE Qiugu, XU Na, REN Ting, et al. A method for purifying 3N selenium from crude selenium: CN115108535A [P]. 2022-09-27.
- [20] 许娜, 和晓才, 徐庆鑫, 等. 一种两步法制备精硒的方法: CN111517290A [P]. 2020-08-11.
XU Na, HE Xiaocai, XU Qingxin, et al. A two-step method for preparing refined selenium: CN111517290A [P]. 2020-08-11.
- [21] 蒋文龙, 杨斌, 查国正, 等. 一种用无水乙醇提纯粗硒的方法: CN109231175A [P]. 2019-01-18.
JIANG Wenlong, YANG Bin, ZHA Guozheng, et al. A method for purifying crude selenium with anhydrous ethanol: CN109231175A [P]. 2019-01-18.
- [22] 周利明. 浅谈贵冶铜阳极泥中硒的回收[J]. 铜业工程, 2012(6): 3.
ZHOU Liming. Discussion on recovering selenium from anode slim of Guixi smelter [J]. Copper Engineering, 2012(6): 3.
- [23] 李洪江, 杨向辉, 刘艳敏, 等. 从铜阳极泥中回收粗硒的工艺改进和生产实践[J]. 云南冶金, 2023, 52(2): 76-80.
LI Hongjiang, YANG Xianghui, LIU Yanmin, et al. Technology Improvement and Production Practice on Crude Selenium Recycling from Copper Anode Slime [J]. Yunnan Metallurgy, 2023, 52(2): 76-80.
- [24] Sumitomo Metal Mining Co. Production of high purity selenium using copper electrolytic sludge: JPH11293361A [P]. 1999-10-26.
- [25] Sumitomo Metal Mining Co. A method for recovering high-purity selenium from selenium arsenic waste: JPS6114107A [P]. 1986-01-22.
- [26] Sumitomo Metal Mining Co. A method for recovering high-purity selenium and arsenic from waste alloys: JPS6114108A [P]. 1986-01-22.
- [27] 夏龙斌, 叶涌涛, 刘涛. 一种以铅锌冶炼酸泥为原料的湿法提炼精硒工艺: CN113023689A [P]. 2022-06-25.
XIA Longbin, YE Yongtao, LIU Tao. A wet refining process for refined selenium using lead zinc smelting acid sludge as raw material: CN113023689A [P]. 2022-06-25.
- [28] 徐宝强, 罗欢, 杨斌, 等. 一种粗硒提纯方法: CN116873881A [P]. 2023-10-13.
XU Baoqiang, LUO Huan, YANG Bin, et al. A method for purification from crude selenium: CN116873881A [P]. 2023-10-13.
- [29] 徐宝强, 刘浪, 杨斌, 等. 一种提纯硒的方法: CN116161629A [P]. 2023-05-26.
XU Baoqiang, LIU Lang, YANG Bin, et al. A method for purification from crude selenium: CN116161629A [P]. 2023-05-26.
- [30] 杨斌, 查国正, 蒋文龙, 等. 一种真空蒸馏-亚硫酸钠联合法提纯粗硒的方法: CN109319746A [P]. 2019-02-12.
YANG Bin, ZHA Guozheng, JIANG Wenlong, et al. A method for purifying crude selenium by vacuum distillation combined sodium sulfite leaching: CN109319746A [P]. 2019-02-12.
- [31] 杨斌, 查国正, 蒋文龙, 等. 一种高纯硒的制备方法: CN111039265A [P]. 2020-04-21.
YANG Bin, ZHA Guozheng, JIANG Wenlong, et al. A method for preparing high purity selenium: CN111039265A [P]. 2020-04-21.
- [32] ZHA G Z, WANG Y K, CHENG M Q, et al. Purification of

- crude selenium by vacuum distillation and analysis [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3).
- [33] 戴卫平, 杨斌, 陈巍, 等. 一种粗硒物料真空精炼提纯的方法: CN106946233A [P]. 2017-07-14.
DAI Weiping, YANG Bin, CHEN Wei, et al. A method for vacuum refining and purification of crude selenium materials: CN106946233A [P]. 2017-07-14.
- [34] 徐宝强, 刘浪, 杨斌, 等. 一种粗硒渣提纯装置及方法: CN114180536A [P]. 2022-03-15.
XU Baoqiang, LIU Lang, YANG Bin, et al. A crude selenium residue purification device and method: CN114180536A [P]. 2022-03-15.
- [35] XU B Q, LIU L, YANG B, et al. Crude selenium slag purification apparatus and method: WO2023130593A1 [P]. 2023-07-13.
- [36] 徐宝强, 罗欢, 蒋文龙, 等. 一种真空提纯硒渣的装置和方法: CN115340073A [P]. 2022-11-15.
XU Baoqiang, LUO Huan, JIANG Wenlong, et al. A device and method for vacuum purification of selenium residue: CN115340073A [P]. 2022-11-15.
- [37] XU Baoqiang, LUO Huan, JIANG Wenlong, et al. Apparatus and method for purifying selenium slag in vacuum: WO2023130593A1 [P]. 2023-08-03.
- [38] 查国正, 杨斌, 蒋文龙, 等. 一种提纯硒的装置和粗硒提纯的方法: CN117442995A [P]. 2024-01-26.
ZHA Guozheng, YANG Bin, JIANG Wenlong, et al. A device and a method for purifying selenium from crude selenium: CN117442995A [P]. 2024-01-26.
- [39] Dowa Mining Co. A method for producing high purity selenium: JPH10324932A [P]. 1998-12-08.
- [40] 朱世会, 朱刘, 罗密欧, 凯术亚, 等. 高纯硒的生产设备及生产工艺: CN1927701A [P]. 2007-03-14.
ZHU Shihui, ZHU Liu, LUOMIOU Kaishuya, et al. An equipment and process for producing high purity selenium: CN1927701A [P]. 2007-03-14.
- [41] 曲胜利, 李辉, 董准勤, 等. 一种高汞硒制备高纯硒的方法及设备: CN115259106A [P]. 2022-11-01.
QU Shengli, LI Hui, DONG Zhunqin, et al. A method and equipment for preparing high-purity selenium from high mercury selenium: CN115259106A [P]. 2022-11-01.
- [42] 陈巍, 邵丹, 陈浩, 等. 一种除去粗硒中碲制备高纯硒的方法: CN113003548A [P]. 2021-06-22.
CHEN Wei, SHAO Dan, CHEN Hao, et al. A method for preparing high purity selenium by removing tellurium from crude selenium: CN113003548A [P]. 2021-06-22.
- [43] 俞鹰, 潘荣选, 蔡晨龙, 等. 一种高纯硒的生产设备及利用该设备制备高纯硒的工艺: CN113060708A [P]. 2021-07-02.
YU Ying, PAN Rongxuan, CAI Chenlong, et al. An equipment for high purity selenium and a process for preparing high-purity selenium using the equipment: CN113060708A [P]. 2021-07-02.
- [44] 商仕杰, 禹建敏, 毕永锋, 等. 一种用粗硒制备 3N 硒的方法: CN117049482A [P]. 2023-11-14.
SHANG Shijie, YU Jianmin, BI Yongfeng, et al. A method for preparing 3N selenium from crude selenium: CN117049482A [P]. 2023-11-14.
- [45] 田庆华, 崔璇, 许志鹏, 等. 一种用于真空蒸馏提纯硒的设备及其提纯方法: CN116617693A [P]. 2023-08-22.
TIAN Qinghua, CUI Xuan, XU Zhipeng, et al. A device for purifying selenium by vacuum distillation and its purification method: CN116617693A [P]. 2023-08-22.
- [46] 王涛. CdSe 的水溶液法合成研究[D]. 天津大学, 2011.
WANG T. Research on the synthesis of CdSe by aqueous solution method [D]. Tianjin University, 2011.
- [47] 赵群, 商仕杰, 白松, 等. 一种用粗硒产品制备高纯硒的方法: CN110316705A [P]. 2019-10-11.
ZHAO Qun, SHANG Shijie, BAI Song, et al. A method for preparing high-purity selenium using crude selenium products: CN110316705A [P]. 2019-10-11.
- [48] 徐宝强, 杨斌, 戴卫平, 等. 一种氧化-蒸发-碳热还原提纯粗硒的装置和方法: CN110482495A [P]. 2019-11-22.
XU Baoqiang, YANG Bin, DAI Weiping, et al. A device and method for purifying crude selenium through oxidation evaporation carbon thermal reduction: CN110482495A [P]. 2019-11-22.
- [49] 赵荣升, 俞鹰, 张志国, 等. 一种精硒的短流程制备方法: 中国, CN114852970A [P]. 2022-08-05.
ZHAO Rongsheng, YU Ying, ZHANG Zhiguo, et al. A short process preparation method for refined selenium: CN114852970A [P]. 2022-08-05.
- [50] 王大雁, 梅宇. 利用含微量硒的固体工业废弃物提取新材料用高纯硒: CN103964402A [P]. 2014-08-06.
WANG Dayan, MEI Yu. Extracting high purity selenium from solid industrial waste containing trace amounts of selenium for new materials: CN103964402A [P]. 2014-08-06.
- [51] 徐宝强, 查国正, 杨斌, 等. 一种结晶提纯硒的装置和方法: CN112028033A [P]. 2020-12-04.
XU Baoqiang, ZHA Guozheng, YANG Bin, et al. A device and method for crystal purification of selenium: CN112028033A [P]. 2020-12-04.
- [52] 詹科, 程平. 一种 5N 硒的生产方法: CN113460975A [P]. 2021-10-01.
ZHAN Ke, CHENG Ping. A production method for 5N selenium: CN113460975A [P]. 2021-10-01.
- [53] 张利波, 杨坤, 王天, 等. 一种超声强化还原生产高纯硒的方法: CN112897475A [P]. 2021-06-04.
ZHANG Libo, YANG Kun, WANG Tian, et al. A method for producing high-purity selenium through ultrasound enhanced reduction: CN112897475A [P]. 2021-06-04.
- [54] 徐宝强, 杨斌, 刘浪, 等. 一种熔融过滤提纯粗硒的方法:

CN112357893A [P]. 2021-02-12.

XU Baoqiang, YANG Bin, LIU Lang, et al. A method for refining crude selenium through melt filtration; China, CN112357893A [P]. 2021-02-12.

[55] 刘晓智, 任理维, 刘大春, 等. 一种提纯硒的方法;

CN106892411A [P]. 2017-06-27.

LIU Xiaozhi, REN Liwei, LIU Dachun, et al. A method for purifying selenium; CN106892411A [P]. 2017-06-27.

A review of patents about selenium purification and high purity selenium preparation technology

DONG Jingcheng¹, ZHU Siyi^{2,3}, ZHANG Hui^{2,4}, QIU Shiwei^{2,5}, DONG Zhaowang², ZHANG Tifu¹, SHANG Shijie⁴, LI Yudong¹

(1. Southwest Copper Branch, Yunnan Copper Co., Ltd., Kunming 650102, China;

2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. China Copper Co., Ltd., Kunming 650051, China;

4. Yunnan Copper Science Technology Development Co., Ltd., Kunming 650033, China;

5. Jiangxi Zili Environmental Protection Technology Co., Ltd., Fuzhou 344000, China)

Abstract: The patent technology of selenium purification and preparation is an important path to understanding the research progress of purification technology for selenium. This article conducts a statistical analysis of patents related to selenium purification and high-purity selenium preparation, summarizes domestic and foreign selenium purification and high-purity selenium preparation technologies, and the advantages and disadvantages of purification processes were discussed. Globally, China and Japan are the main countries for patent applications in selenium purification and high-purity selenium preparation technology, and the patent application units in this field in China are mainly concentrated in Yunnan Province and Guangdong Province. The hydrometallurgical purification process, combined pyrometallurgical and hydrometallurgical processes, and vacuum distillation process are suitable for purifying selenium containing materials to prepare selenium products with a selenium grade of $<99.9\%$. Among them, the combination of vacuum distillation with oxidation to remove tellurium, melting and slagging processes can achieve good separation of selenium and tellurium, which has industrial application prospects for its simple equipment and low cost; The oxidation volatilization process is suitable for purifying and preparing 4N and above selenium products, which has a high recovery rate, but the adaptability for raw materials is poor, and the degree of automation of the volatilization equipment is low, automation and environmental improvement are the improvement direction in future. The regional melting process is suitable for preparing 5N and above high-purity selenium, but it has high equipment requirements, small processing scale, low adaptability to raw materials, and limited patent applications and research. In the future, a single purification technology will be difficult to preparing of high-purity selenium, and the combination of multiple purification processes will be the development direction for preparation technology of high-purity selenium. In addition, equipment automation and intelligence will also be the focus of research and development in the fields of selenium purification and high-purity selenium preparation.

Key words: crude selenium; high purity selenium; hydrometallurgical purification; pyro-hydrometallurgical purification; vacuum distillation; oxidation volatilization; melting and slagging; intelligent smelting