

引文格式:李晓恒,崔育涛,廖忠义,等. 离子吸附-甲酸还原工艺制备高纯硒试验研究[J]. 中国有色冶金,2025,54(4): 93-99.
LI Xiaoheng, CUI Yutao, LIAO Zhongyi, et al. Preparation of high purity selenium by ion adsorption-formic acid reduction process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(4): 93-99.

离子吸附-甲酸还原工艺制备高纯硒试验研究

李晓恒^{1,2,3}, 崔育涛^{1,2,3}, 廖忠义^{1,2,3}, 陈俊华^{1,2,3}, 田 静^{1,2,3}

- (1. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 三门峡 472000;
2. 河南省黄金资源综合利用工程技术研究中心, 河南 三门峡 472000;
3. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司, 河南 三门峡 472000)

[摘 要] 针对目前高纯硒制备方法,氧化挥发法、区域熔炼法、真空蒸馏法等,存在的原料适应性不强,杂质分离不彻底的问题,本文以粗二氧化硒(纯度98%)为原料,采用离子吸附除杂-甲酸还原工艺制备了4N高纯硒,并采用单因素试验考察了工艺的优化参数,得到以下主要结论。在树脂除杂阶段,主要考察碲和砷的去除率(其他杂质对高纯硒制备影响不大),溶液流速控制在2 BV,碲和砷的去除率分别达到99%和96%以上;甲酸还原亚硒酸的最佳工艺参数为反应温度80℃、甲酸过量倍数1.1倍、搅拌速度200 r/min、反应时间4 h,在此条件下,硒还原率大于99%;采用本文方法制备出的4N高纯硒,成分满足标准YS/T 1354—2020《硒粉》要求。本文研究结果可为相关企业制备高纯硒提供数据及技术参考。

[关键词] 粗二氧化硒; 4N高纯硒; 离子吸附; 除碲砷; 甲酸还原

[中图分类号] TF843.5; TF804 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)04-0093-07
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.04.010

0 引言

硒是一种非常稀有的典型非金属元素,金属性介于硫和碲之间,通常以非晶态(无定型、玻璃态、胶体)、液态和固态三种形态存在^[1-2]。随着对其性能研究的不断深入,硒在国民经济中的地位越来越突出,用途涵盖了多个领域,包括工业应用、医疗保健、农业以及食品补充,在工业中主要用于制造光电管、照相曝光剂、冶金添加剂等。高纯硒在工业则用于高效整流器和其他电子设备中以及光电池等光导材料;在医疗保健领域主要用于辅助治疗;在农业及食品补充领域,可促进植物生长,富硒农产品对人体

健康有益,能够提供必要的营养补充^[3-8]。

硒在地壳中含量很少且分布非常分散,很少以独立矿物的形式存在,一般伴生在硫化矿床中,工业上提取粗硒的原料主要来源于冶炼铜产生的副产品阳极泥,另有部分来源于有色金属冶炼和化工厂的酸泥以及含硒废料和废水^[9-14],有色金属冶炼企业从阳极泥中提取的粗硒及二氧化硒纯度为85%~98%左右,其中含有大量Na、Ca和Te等杂质,必须将其进行纯化,才能提高附加值,满足电子工业等的要求。目前国内外公开报道的高纯硒提纯工艺有氧化挥发法^[15-16]、硒化氢热分解法^[17-18]、离子交换法^[19]、真空蒸馏法^[20-21]以及区域熔炼法^[22]等,以上方法均存在原料适应性不强,分离不彻底的问题,氧化挥发法、区域熔炼法和真空蒸馏法对原料要求较高,对Te、Hg、As、Pb等杂质的去除效果有限;硒化氢热分解法由于其自身缺陷,仅适用于实验室小规模制备高纯硒,而且会产生剧毒H₂Se气体;离子交换法的提纯能力有限,对含杂较高的原料需配合其他工艺同时使用。随着高新技术行业的发展,对

[收稿日期] 2024-12-10 [修订日期] 2025-01-22

[录用日期] 2025-01-23 [出版日期] 2025-08-01

[第一作者] 李晓恒(1988—),男,硕士研究生,冶金高级工程师,主要从事有色金属冶炼工作。

[通信作者] 崔育涛(1993—),男,甘肃白银人,大学本科,中级工程师,主要从事有色金属冶炼工作。

[基金项目] 2022年国家重点研发计划(2022YFC2904205)。

于高纯硒的需求呈现出爆发式增长趋势,目前我国冶炼企业的硒产品主要为纯度 99% 以下的粗硒产品,如何快速高效地将粗硒进行纯化,得到高纯硒产品,越来越受到国家和企业的重视。本文以某铜冶炼企业产出的二氧化硒(纯度 98%)为原料,采用离子吸附除杂-甲酸还原法制备纯度 99.99% 以上的高纯硒。

表 1 试验用二氧化硒成分(质量比)

Table 1 Components of selenium dioxide for testing (mass percent) %

元素	Cu	Hg	As	Sb	Te	Fe	Pb	Ni
含量	0.000 3	0.000 3	0.000 5	0.000 5	0.001	0.001	0.000 5	0.000 5
元素	Bi	Mg	Al	Si	B	S	Sn	Se
含量	0.000 5	0.000 8	0.000 8	0.000 9	0.000 5	0.004	0.000 5	98.99

由表 1 可以看出,粗二氧化硒中的主要杂质为 Na、Ca、Te、Mg 等,其他杂质元素含量均比较低。

试验中杂质元素的检测主要采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)检测,整个试验过程中用到的主要仪器设备见表 2。

表 2 试验主要仪器设备

Table 2 Main test equipment

仪器名称	规格型号	生产厂家
电感耦合等离子体发射光谱仪	Optima 4300DV	美国珀金埃尔默股份有限公司
原子吸收分光光度计	6810	上海森普科技有限公司
原子荧光分光光度计	RGF-6800	北京博晖创新光电技术股份有限公司
电子天平	AX-205DR	梅特勒仪器公司
电热鼓风干燥箱	101-3AB	上海一恒科学仪器有限公司
电动搅拌机	HD2004W	上海司乐仪器有限公司
电热恒温水浴锅	HH-S4	北京科伟永兴仪器有限公司
循环水式多用真空泵	SHZ-95B	上海科升仪器有限公

1.2 试验步骤及原理

采用二氧化硒制备 4N 纯硒的工艺流程见图 1。

1)溶解。称取适量的二氧化硒于玻璃烧杯中,加入一定量的纯水,在常温下搅拌溶解 0.5 h 后,固液分离,去除少量或微量不溶杂质,得到较纯净的 H₂SeO₃溶液。涉及的主要反应见式(1)。

1 试验原料及试验原理

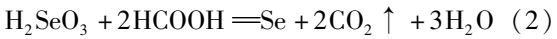
1.1 试验原料及仪器

试验所用原料二氧化硒来源于某铜冶炼企业,纯度 98% 左右,含有 Te、Na、As、S 等杂质,主要成分见表 1。试验所用到的试剂包括硫酸、盐酸、氢氧化钠、甲酸,均为分析纯级,外购。



2)吸附除杂。将溶解得到的 H₂SeO₃溶液以一定流速通过装有阳离子树脂的吸附柱,得到吸附除杂后液,树脂上吸附的少量硒可通过水洗的方法回收,吸附多次后,可采用盐酸对树脂进行解析处理,然后循环使用。所用阳离子树脂为乳白色球状颗粒体,使用前应进行预处理,以除去树脂生产过程中使用的致孔剂、催化剂及反应溶剂等杂质。先用去离子水浸泡树脂 24 h,使树脂充分吸水溶胀,然后用 5% 的稀盐酸溶液浸泡 24 h,用去离子水洗至中性,即可进行吸附试验。

3)还原。将除杂后液置于烧杯中,再将烧杯放入恒温水浴锅中,控制一定温度,在搅拌状态下缓慢加入甲酸进行还原;反应一定时间后使用真空抽滤装置进行过滤,固液分离后,将滤渣清洗烘干,得到高纯硒。由于反应过程中会生成 CO₂气体,还原剂甲酸要采用缓慢滴加的方式加入,防止反应剧烈造成溶液迸溅。涉及的主要反应见式(2)。



按照式(3)计算硒的还原率 R。

R = (1 - c₁/c₂) × 100%

式中:c₁为反应后溶液中硒含量,mg/L;c₂为反应前溶液中硒含量,mg/L。

2 试验结果与讨论

2.1 树脂吸附除杂

粗二氧化硒中最难除去的杂质为硒的同族元素碲,其次为砷元素,因此树脂吸附阶段重点考察这两

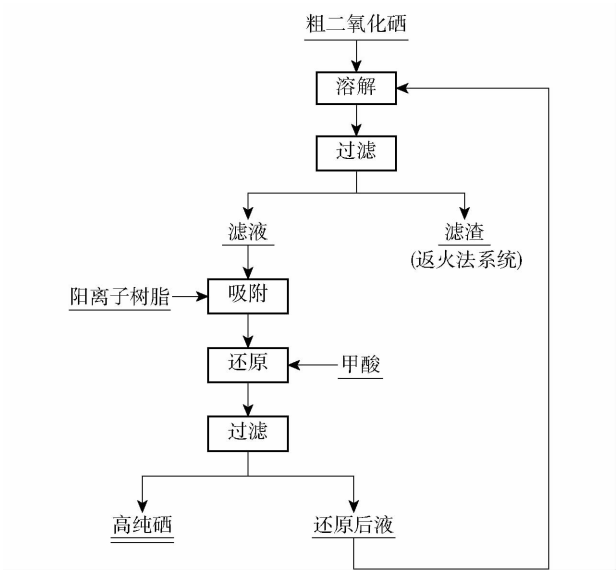


图 1 二氧化硒制备 4N 高纯硒工艺流程图

Fig. 1 Preparation process of 4N high purity selenium by selenium dioxide

种元素的去除效果,选用对于碲和砷等元素吸附能力强的 T-42H 型阳离子树脂,并主要针对吸附过程中溶液的流速进行探讨。

流速对树脂吸附效果的影响是多方面的,包括吸附效率、处理时间、树脂的使用寿命等。首先,流速的选择对于提高树脂的交换效率和降低床层压降非常重要。适当的流速可以保证树脂与溶液中的离子充分接触,从而提高交换效率;过快的流速可能导致交换反应不充分,影响树脂去除杂质的能力;而过慢的流速虽然能增加交换接触时间,但会降低处理效率,增加能耗。其次,流速的选择还涉及到树脂层压实问题,低流速虽然有利于增加接触时间,提高交换容量,但长时间低流速运行可能导致树脂层压实,影响水流分布。因此,需要在处理时间和交换效率之间取得平衡,选择适当的流速。

取 100 g 二氧化硒加入纯水溶解配置成 1 L 溶液,通过装有 200 mL 树脂(T-42H 型)的吸附柱进行吸附,考察溶液流速分别为 1 BV、2 BV、3 BV、4 BV 和 5 BV 条件下,不同溶液流速对碲和砷去除效率的影响。二氧化硒溶解液成分如表 3 所示,树脂吸附除杂结果如图 2 所示。

由表 3 可知,二氧化硒溶解后,溶液中的难除杂质碲和砷的含量分别为 75.49 mg/L、8.95 mg/L,其

表 3 二氧化硒溶解液成分

Table 3 Composition of selenium dioxide solution

mg/L						
元素	Se	Te	As	Na	Ca	Mg
含量	68 030.00	75.49	8.95	32.33	17.24	6.22

他杂质钠、钙、镁等含量虽高,但其在还原过程中对 4N 硒产品的影响不大。

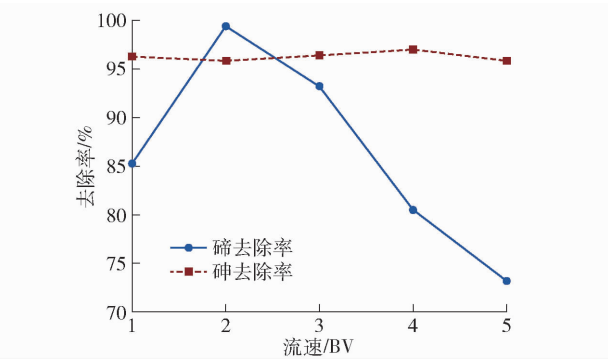


图 2 溶液流速对碲和砷去除效率的影响

Fig. 2 Effect of solution flow rate on removal efficiency of tellurium and arsenic

由图 2 可以看出,随着溶液流速的增加,碲的去除率先增大后减小;当溶液流速为 2 BV 时,碲的去除率达到最大值 99.45%。砷的去除率与溶液流速的关系不大,这是因为相比碲而言,溶液中砷的含量较低,在试验所列的几种流速下,均能达到很好的去除效果。因此在树脂吸附阶段,采用 2 BV 的溶液流速即可。

2.2 甲酸还原

经过树脂净化除杂后得到洁净亚硒酸溶液,再采用还原剂还原可得到硒单质。采用单因素试验分别考察反应温度、亚硒酸浓度、还原剂过量系数(还原剂实际用量与理论用量之比)和搅拌速度等因素对硒还原率的影响。

后续试验所用的洁净亚硒酸溶液成分见表 4。

表 4 净亚硒酸溶液成分

Table 4 Components of clean selenite solution

mg/L							
成分	Se	Te	As	Na	CaO	Ca	Mg
含量	65 860.00	0.42	0.37	31.23	20.65	14.75	5.34

2.2.1 还原剂选择试验

制备高纯产品时,还原剂的选择遵循的基本条

件之一是新加入的试剂要尽可能纯净,同时不能产生新的副产物,避免引入新杂质。常用还原硒的氧化物或硒酸盐物质有 NH_3 、盐酸羟胺、亚硫酸钠、硫代硫酸钠和水合肼等,工业 SO_2 中杂质较多,多用于还原制备粗硒,而且其还原效率较低, NH_3 、盐酸羟胺、亚硫酸钠、硫代硫酸钠等均会引入新的杂质,水合肼和甲酸还原性好,产物为水和气体,不会引入新杂质,但是水合肼只有在特定环境中还原性较强,且存在易挥发、高毒性、污染环境、存储及转运安全要求较高等缺点,而且从 25 $^{\circ}\text{C}$ Se- H_2O 系 E-pH 图可知,在硒还原过程中,电位和 pH 数值会改变硒的存在形态,随着 pH 值的降低,其氧化还原电位范围不断增大,酸性条件更有利于 Se 稳定存在,因此若采用水合肼还原,还需引入酸介质确保溶液在一定酸度范围。而甲酸本身为酸性,并且不存在以上问题。综合考虑成本、还原效率和除杂难度等各种因素,选取甲酸做为还原剂。

2.2.2 反应温度对硒还原率的影响

化学反应中,温度是影响反应的重要因素之一,在不同温度下,反应分子的动能和碰撞频率会发生变化,从而影响反应速率。在还原时间 5 h、搅拌速度 400 r/min、甲酸过量倍数 1.1 倍(实际用量与理论用量之比)的条件下,考察反应温度对硒还原率的影响,温度分别设置为 50 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 、70 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ 和 90 $^{\circ}\text{C}$,结果如图 3 所示。

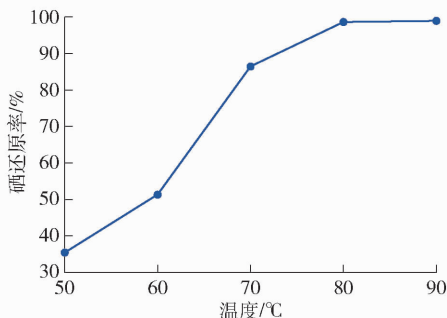


图3 反应温度对硒还原率的影响

Fig.3 Effect of reaction temperature on selenium reduction rate

从图 3 可以看出,随着反应温度的升高,硒还原率不断升高,之后随着温度升高趋于平缓;在反应温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,硒还原率达到 98.69%,继续升高反应温度至 90 $^{\circ}\text{C}$ 时,硒的还原率提高至 99.01%。这是因为反应温度较低时,分子动能减弱,碰撞次数也

会减少,反应速率通常会减慢;随着反应温度不断升高,分子动能增加,碰撞的能量增强,更容易克服反应物之间的能垒,进而加速反应的进行。在反应温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,硒还原率已经达到 98.69%,继续升高温度对于硒还原率的提升意义不大,从节约能源角度考虑,选择反应温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 较适宜。

2.2.3 甲酸用量对硒还原率的影响

在还原时间 5 h、搅拌速度 400 r/min、反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,考察甲酸过量倍数对硒还原率的影响,甲酸过量倍数分别设置为 1.0 倍、1.05 倍、1.10 倍、1.15 倍和 1.20 倍,结果如图 4 所示。

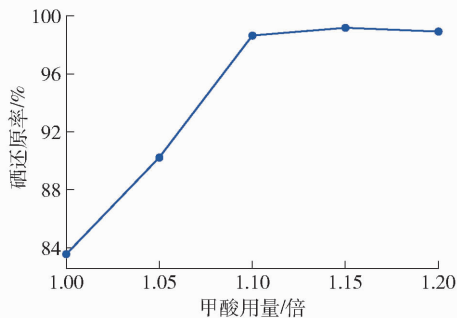


图4 甲酸用量对硒还原率的影响

Fig.4 Effect of formic acid dosage on selenium reduction rate

从图 4 可以看出,随着甲酸用量的增加,硒还原率不断提高,当甲酸用量为 1.1 倍时,硒还原率达到 98.67%,继续增加甲酸用量,硒还原率基本无明显变化,变化趋势趋于平缓,这是因为此时溶液中的亚硒酸浓度已经很低,继续加入甲酸,反应速率很慢,对还原率的影响不大,因此甲酸用量为理论用量的 1.1 倍即可。

2.2.4 反应时间对硒还原率的影响

在甲酸用量 1.1 倍、搅拌速度 400 r/min、反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,考察反应时间对硒还原率的影响,反应时间分别设置为 1 h、2 h、3 h、4 h 和 5 h,结果如图 5 所示。

从图 5 可看出,随着反应时间的不断延长,硒还原率总体呈现先升高后逐渐放缓的趋势。反应开始 2 h 后,已有 81.25% 的硒被还原;反应进行 4 h 后,硒还原率达到最大值 98.54%;随后硒还原率不再随反应时间的延长而继续升高。这是因为在反应开始阶段,溶液中反应物浓度较大,反应速率很快,在反应进行 2 h 后,随着反应的进行,反应物浓度降

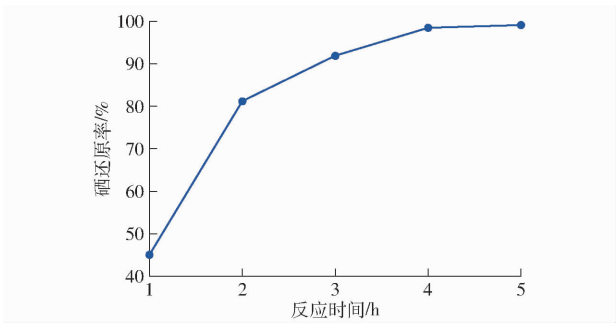


图5 反应时间对硒还原率的影响

Fig.5 Effect of reaction time on selenium reduction rate

低,反应速率也随之变慢,当反应进行 4 h 后,溶液中的绝大部分硒已经被还原,继续延长反应时间,硒的还原率基本不再产生大幅变化。因此兼顾能耗及还原效率,选择反应时间为 4 h 较适宜。

2.2.5 搅拌速度对硒还原率的影响

在甲酸用量 1.1 倍、反应时间 4 h、反应温度 80 ℃ 的条件下,考察搅拌速度对硒还原率的影响,搅拌速度分别设置为 100 r/min、200 r/min、300 r/min、400 r/min 和 500 r/min,结果如图 6 所示。

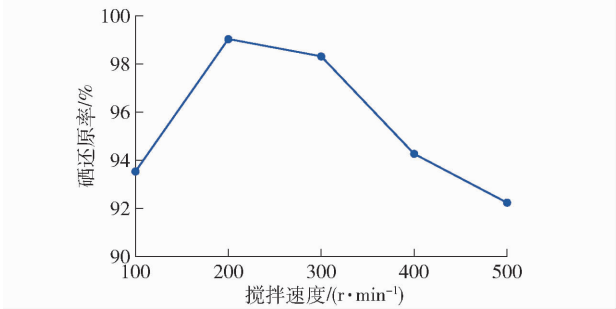


图6 搅拌速度对硒还原率的影响

Fig.6 Effect of stirring speed on selenium reduction rate

从图 6 可看出,随着搅拌速度的增大,硒还原率先升高后降低,其最大值与最小值相差在 5% 以内。这是因为当搅拌速度过低时,溶液的流动性较差,在相同时间内,滴加进去的甲酸与亚硒酸的接触机会减少,导致硒还原率降低,试验中还发现低搅拌速度下得到的硒颗粒容易团聚;当搅拌速度过高时,在相同时间内,搅拌浆中心形成漩涡,造成中心搅拌剧烈,周边搅拌较弱的情况,滴加进去的甲酸与亚硒酸的接触机会减少,导致硒还原率也降低。当搅拌速度为 200 r/min 时,硒还原率达到最高值 99.05%。

因此,选择搅拌速度为 200 r/min 较适宜。

综合甲酸还原亚硒酸的单因素影响试验结果,得到最佳工艺条件为反应温度 80 ℃、甲酸过量倍数 1.1 倍、搅拌速度 200 r/min、反应时间 4 h,此条件下,硒还原率大于 99%。

《YST 1354—2020》硒粉标准如表 5 所示,还原得到的 4N 高纯硒经国家有色金属及电子材料分析测试中心检测结果如表 6 所示。

表 5 硒粉标准(质量比)

Table 5 Selenium powder standard (mass percent)

10 ⁻⁶								
元素	Hg	As	Sb	Te	Fe	Pb	Ni	Bi
含量	≤3	≤5	≤5	≤10	≤10	≤5	≤5	≤5
元素	Al	Si	S	Sn	Cr	Co	Mn	
含量	≤8	≤9	≤20	≤5	≤10	≤10	≤10	

表 6 高纯硒产品检测结果(质量比)

Table 6 Test results of high purity selenium products (mass percent)

10 ⁻⁶									
元素	Cu	Hg	As	Sb	Te	Fe	Pb	Ni	Bi
含量	<3	<3	4	<3	<3	<3	<3	<3	<3
元素	Mg	Al	Si	S	Sn	Cr	Co	Mn	
含量	<3	<3	<10	<15	<3	<3	<3	<3	

对比表 5 及表 6 结果可知,采用离子吸附除杂-甲酸还原工艺得到的高纯硒中各元素含量符合高纯硒粉标准《YST 1354—2020》FSe99.99 牌号的要求。

3 结论

针对目前高纯硒制备存在的原料要求高、杂质去除效果不佳等问题,本文以二氧化硒(纯度 98%)为原料,采用离子吸附除杂-甲酸还原工艺制备纯度 99.99% 以上的高纯硒。

1) 以纯度为 98% 左右的二氧化硒为原料,采用离子吸附除杂-甲酸还原工艺,可以制备出成分满足标准 YS/T 1354—2020《硒粉》要求的 4N 高纯硒粉。

2) 树脂吸附除杂过程中,在 2 BV 的溶液流速下,碲和砷的去除率分别达到 99% 和 96% 以上,为后续还原制备高纯硒奠定了基础。

3) 甲酸还原亚硒酸的最佳工艺参数为反应温度 80 ℃、甲酸过量倍数 1.1 倍、搅拌速度 200 r/min、

反应时间 4 h,在此条件下,硒还原率大于 99%。

[参考文献]

- [1] 乌新平, 吴冰. 我国稀散元素硒的研究进展[J]. 有色冶金节能, 2016(5): 8-13.
WU Xinping, WU Bing. Research progress of rare and dispersed element selenium in China [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2016(5): 8-13.
- [2] 周令治, 陈少纯. 稀散金属提取冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
ZHOU Lingzhi, CHEN Shaochun. Extraction metallurgy of rare metal [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [3] 谢祥添. 铜冶炼过程多型固废整体回收新技术[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(2): 23-26.
XIE Xiangtian. New integrated technology to recover multi-type solid wastes in copper smelting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(2): 23-26.
- [4] HOU Wei, XU Hongtao. Incorporating selenium into heterocycles and natural products-from chemical properties to pharmacological activities[J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2022, 65(6): 4436-4456.
- [5] YANG F, JIANG L, YU X, et al. The effects of SeO_2 additive on Mn electrodeposition on Al substrate in $\text{MnSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ solution[J]. Hydrometallurgy, 2020, 192: 105285.
- [6] SOHRABI M, MEHRJERDI M Z, KARIMI S, et al. Using gypsum and selenium foliar application for mineral biofortification and improving the bioactive compounds of garlic ecotypes[J]. Industrial Crops, 2020, 154: 112742.
- [7] HU Die, MA Baozhong, LI Xiang, et al. Innovative and sustainable separation and recovery of valuable metals in spent CIGS materials[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 350: 131426.
- [8] 肖鹏, 王红军, 叶逢春, 等. 稀散金属硒、碲回收工艺现状与展望[J]. 金属矿山, 2020(4): 52-60.
XIAO Peng, WANG Hongjun, YE Fengchun, et al. Current status and prospects of selenium and tellurium recycling process for scattered metals [J]. Metal Mine, 2020(4): 52-60.
- [9] DEHGHANPOOR M, ZIVDAR M, TORABI M. Extraction of copper and gold from anode slime of sarcheshmeh copper complex [J]. Journal of the Southern African Institute of Mining, 2016, 116(12): 1153-1157.
- [10] LU Diankun, CHANG Yongfeng, YANG Hongying, et al. Sequential removal of selenium and tellurium from copper anode slime with high nickel content [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1307-1314.
- [11] SONG B, TIAN Z, VAN DER WEIJDEN R, et al. High-rate biological selenate reduction in a sequencing batch reactor for recovery of hexagonal selenium [J]. Water Research, 2021, 193: 116855.
- [12] LUO H, LIU L, ZHA G, et al. Phase control of typical impurities in hazardous selenium waste and preparation of high-purity selenium during pre-oxidation and vacuum distillation process [J]. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2022.
- [13] 李胜春, 王为振, 潘勇进, 等. 从 CIGS 废料中综合回收硒铜铟镓[J]. 矿冶, 2019, 28(4): 131-134.
LI Shengchun, WANG Weizhen, Pan Yongjin, et al. Comprehensive recovery of selenium, copper, indium and gallium from the CIGS scrap [J]. Mining and Metallurgy, 2019, 28(4): 131-134.
- [14] 刘凯华, 贾梦鑫. HCl- NaClO_3 体系控氧化电位法从半导体废料中回收硒的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(1): 51-55.
LIU Kaihua, JIA Mengxin. Research on recovery of selenium from semiconductor waste by adjusting oxidation potential in HCl- NaClO_3 system [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(1): 51-55.
- [15] 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.
- [16] 高远, 吴昊, 王继民. 高纯硒的制备方法[J]. 稀有金属, 2009, 33(2): 276-278.
GAO Yuan, WU Hao, WANG Jimin. Preparation of high purity selenium [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009, 33(2): 276-278.
- [17] 邓俊宝, 黄万才, 莫杰, 等. 硒化氢的制备和提纯技术[J]. 化工技术与开发, 2021, 50(3): 40-43.
DENG Junbao, HUANG Wancai, MO Jie, et al. Preparation and purification technology of hydrogen selenide [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2021, 50(3): 40-43.
- [18] TANG M, CHEN X, XIE Y, et al. Hydrogen abstraction reaction $\text{H}_2\text{Se} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SeH}$: comparison with the analogous hydrogen sulfide and water reactions [J]. Inorganic chemistry, 2019, 58(3): 2069-2079.
- [19] 郝恒章, 王清良, 雷治武, 等. 离子交换法回收沉淀母液中钒的工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2023, 51(1): 17-23.
HAO Xuanchang, WANG Qingliang, LEI Zhiwu, et al. Study on the technology of recovering vanadium from precipitated mother liquor by ion exchange [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2023, 51(1): 17-23.
- [20] 李洋. 二硫化钼真空提纯的研究[D]. 昆明理工大学, 2021.
LI Yang. Study on vacuum purification of molybdenum disulfide [D]. Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [21] 文家俊, 吴尧, 伍美珍, 等. 磷及钢提纯方法研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(S2): 98-102.
WEN Jiajun, WU Yao, WU Meizhen, et al. Progress on the purification methods of phosphorus and indium [J]. Materials

Reports, 2022, 36 (S2) : 98 – 102.

[22] SHIM M, KIM Y M, LEE H H, et al. Separation behavior of impurities and selenium reduction by the reactive zone refining process using high-frequency induction heating to purify Te[J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 455: 6 – 12.

Preparation of high purity selenium by ion adsorption-formic acid reduction process

LI Xiaoheng^{1,2,3}, CUI Yutao^{1,2,3}, LIAO Zhongyi^{1,2,3}, CHEN Junhua^{1,2,3}, TIAN Jing^{1,2,3}

(1. Henan Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resources, Sanmenxia 472000, China;

2. Henan Engineering Research Center for Comprehensive Utilization of Gold Resources, Sanmenxia 472000, China;

3. Henan Zhongyuan Gold Smelter Co., Ltd., Sanmenxia 472000, China)

Abstract: In view of the problems of poor adaptability of raw materials and incomplete separation of impurities in the current preparation methods of high-purity selenium, such as oxidation volatilization method, regional melting method, vacuum distillation method, etc., this paper uses crude selenium dioxide (purity 98%) as raw material. The 4N high-purity selenium was prepared by ion adsorption impurity removal-formic acid reduction process, and the optimization parameters of the process were investigated by single factor test. The following main conclusions were obtained. In the resin impurity removal stage, the removal rates of tellurium and arsenic were mainly investigated (other impurities had little effect on the preparation of high-purity selenium). When the solution flow rate was controlled at 2 BV, the removal rates of tellurium and arsenic were more than 99% and 96%, respectively. The optimum process parameters for the reduction of selenite by formic acid were as follows: reaction temperature 80 ℃, excess multiple of formic acid 1.1 times, stirring speed 200 r/min and reaction time 4 h. Under these conditions, the reduction rate of selenium was more than 99%. The 4N high purity selenium prepared by this method meets the requirements of standard YS/T 1354—2020 ‘selenium powder’. The results of this study can provide data and technical reference for related enterprises to prepare high-purity selenium.

Key words: crude selenium dioxide; 4N high purity selenium; ion adsorption; remove tellurium arsenic; formic acid reduction