



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105668528 B

(45)授权公告日 2017.02.08

(21)申请号 201610206322.0

(22)申请日 2016.04.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105668528 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(73)专利权人 中南大学

地址 410000 湖南省长沙市岳麓区岳麓山左家垅

(72)发明人 郭学益 徐润泽 李栋 田庆华

(74)专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务所(普通合伙) 43213

代理人 杨斌

(51)Int.Cl.

C01B 19/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 102583270 A,2012.07.18,全文.

CN 104828788 A,2015.08.12,全文.

JP 54-120226 A,1979.09.18,全文.

CN 102363522 A,2012.02.29,全文.

欧高雨等.常温下从含硒废料中提取硒技术的制备方法.《广州化工》.2015,第43卷(第18期),第1.3和第2部分.

审查员 刘灵燕

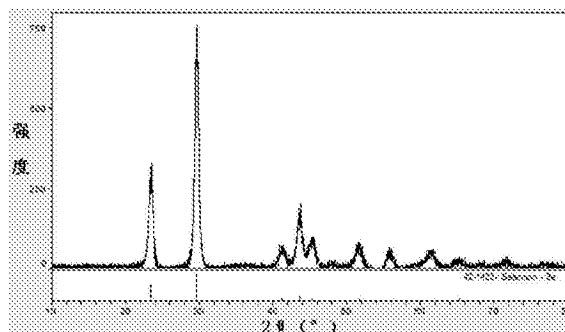
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种催化还原硒的方法

(57)摘要

本发明公开了一种催化还原硒的方法,用双氧水作为催化剂,在含六价硒的溶液中加入还原剂进行反应使硒还原成硒单质,所述还原剂的标准氧化还原电位低于六价硒转化为硒单质的标准氧化还原电位。本发明实现了将含有六价硒元素的硒酸或硒酸盐溶液一步还原制成单质硒产品;本发明由于采用双氧水为催化剂,双氧水在起催化作用的同时有效降低了溶液还原电位的下降速度,使得还原反应过程温和的进行,有效避免了溶液中硒过还原产生负二价硒离子或其化合物,解决了硒过还原引起的回收率低等问题。



1. 一种催化还原硒的方法,其特征在于,用双氧水作为催化剂,在含六价硒的溶液中加入还原剂进行反应使硒还原成硒单质;所述溶液为含六价硒的硒酸或硒酸盐溶液,包括化工或冶金类科学研究或工业生产中产生的含有六价硒的溶液;所述双氧水体积与溶液中硒浓度的比值不低于10mL:1g/L。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述还原剂的标准氧化还原电位低于六价硒转化为硒单质的标准氧化还原电位。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述还原剂为水合肼、二氧化硫、亚硫酸盐、硼氢化钠中的一种或几种。

4. 如权利要求1~3任一项所述的方法,其特征在于,所述溶液中还含有四价的亚硒酸或亚硒酸盐化合物。

5. 如权利要求1~3任一项所述的方法,其特征在于,所述反应过程中控制溶液的温度为0~100℃。

一种催化还原硒的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化还原硒的方法,尤其涉及一种将六价硒还原成单质硒的方法。

背景技术

[0002] 硒为典型的介于金属与非金属之间的元素,被广泛应用于玻璃及染色行业,在优化玻璃性能、制备耐高温纯红色染料等方面具有不可替代性;在材料领域,不同比例的硒加入钢、铜、橡胶等可以显著提高其抗氧化、机械性能与耐磨程度;硒最重要的发展领域为光电产业,其特殊的电导性能、优异的吸光性能使其在半导体、激光、电子原器件中占有举足轻重的作用,这些独特的特性带来了其巨大的利用价值及需求量。

[0003] 目前,工业硒的回收主要集中于湿法冶金领域,主要从传统的铜阳极泥蒸硒-还原、复杂含硒渣料的浸出-还原与含硒二次物料氧化浸出-还原等工艺中提取制备。

[0004] 但目前溶液中硒还原过程出现两类难解决的问题:

[0005] (1)溶液中硒还原过程中易产生负二价的硒,使还原获得的单质硒再次以离子形式溶解,或与铜等重金属生成难溶化合物,进而直接降低了硒的回收率,后续处理过程加长了生产工艺流程,增加了硒回收过程难度。

[0006] (2)在含硒物料的提取分离过程中,多利用硒及其化合物易氧化分解的特点,采用氧化浸出或焙烧等方式将硒分离,但氧化过程中部分硒过氧化生成六价硒,目前处理该类六价硒酸或六价硒酸盐的方法有:①利用高浓度盐酸蒸煮还原的方式获得硒单质,但还原过程中会产生大量酸雾,操作不当还可能产生氯气等有害气体外漏,实际应用可能性低;②采用亚铁吸附还原,亚铁可以将六价硒有效还原为单质,但目前研究结果表明亚铁还原只适合处理超低浓度的六价硒溶液,反应速度慢,且还原产物为铁与硒的复杂化合物,单独回收硒需要继续进行硒-铁分离,工艺流程复杂;③采用铝盐的化合物将六价硒吸附沉淀,其问题类似亚铁盐还原过程,即处理能力低,只适合处理超低浓度的硒溶液,反应速度慢,还原产物为铝-硒的化合物。所以实际工业生产中,六价硒很难利用现有的硒生产流程进行有效回收,进而造成六价硒酸或六价硒酸盐只能进入废水处理流程,造成大量的资源浪费。正是由于现有技术还原六价硒条件要求高、回收流程长等缺点,导致目前仍未出现一种回收率高、工艺流程短、工业可行性高的六价硒回收技术。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种直接还原六价硒的方法,并一步制备出硒单质产品。该方法操作简便、工业可行性高,有效的解决了现有硒生产过程中的技术难题。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为:

[0009] 一种催化还原硒的方法,用双氧水作为催化剂,在含六价硒的溶液中加入还原剂进行反应使硒还原成硒单质。用双氧水作为催化剂,降低了六价硒还原反应活化能,有效的

将六价硒直接还原为硒单质,并且由于双氧水的存在,降低了还原过程电位快速下降情况,有效避免了硒被过还原的问题。

[0010] 上述的方法,优选的,所述还原剂的标准氧化还原电位低于六价硒转化为硒单质的标准氧化还原电位,即其标准氧化还原电位应低于 $\text{Se}^{6+}/\text{Se}^0$ 的标准氧化还原电位。

[0011] 上述的方法,优选的,所述还原剂为水合肼、二氧化硫、亚硫酸盐、硼氢化钠中的一种或几种。

[0012] 上述的方法,优选的,所述双氧水体积与溶液中硒浓度的值比不低于10mL:1g/L。

[0013] 上述的方法,优选的,所述溶液为含六价硒的硒酸或硒酸盐溶液,具体指化工或冶金类科学研究或工业生产中产生的含有六价硒的溶液,如:硫酸化焙烧处理阳极泥过程产生的含有六价硒酸或六价硒酸盐的溶液;煤炭行业脱硫脱硒过程中产生的含六价硒酸或六价硒酸盐的溶液;含硒废料回收处理过程中氧化浸出产生的六价硒酸或六价硒酸盐的溶液;硒净化提纯过程中用二氧化硒或亚硒酸或硒酸盐等含硒化合物配制的含六价硒的溶液等等。

[0014] 上述的方法,优选的,所述含六价硒的溶液中还可以含有四价的亚硒酸或亚硒酸盐化合物。

[0015] 上述的方法,优选的,所述还原过程中控制含硒溶液的温度为 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。催化还原过程中,溶液的酸碱度与反应温度对于催化还原六价硒的方法影响不大。

[0016] 本发明是基于降低反应过程活化能为目标,选择双氧水作为六价硒还原过程降低活化能的催化剂,成功地将反应动力学上难以还原的六价硒成功还原为硒单质。通过热力学的研究发现,许多还原剂,如二氧化硫、硼氢化钠等还原物质的标准电化学反应电位低于六价硒还原为硒单质的电位($\Psi[\text{Se}^{6+}/\text{Se}^0]$),但实际研究过程中六价硒的还原非常困难,需要高温、高酸、高盐等条件才能快速的将其还原为单质,由此可以看出,六价硒还原过程阻碍主要为还原过程动力学阻碍。基于此研究结果,本发明通过长期研究发现,双氧水可以有效降低六价硒还原过程反应活化能,使得六价硒可以被一些常见还原剂,在常温、低酸、低盐的条件下被还原为单质硒。

[0017] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0018] (1)本发明实现了将含有六价硒元素的硒酸或硒酸盐溶液一步还原制成单质硒产品;本发明由于采用双氧水为催化剂,双氧水在起催化作用的同时有效降低了溶液还原电位的下降速度,使得还原反应过程温和的进行,进而有效避免了溶液中硒过还原产生负二价硒离子或其化合物,解决了硒过还原引起的回收率低等问题。

[0019] (2)本发明的还原过程所需条件温和、反应流程短效果好、所需试剂及设备均为常见的湿法冶金工业设备及试剂,整体非常容易实现工业化生产应用。

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1还原产物的X射线衍射检测图。

[0021] 图2为本发明实施例2还原产物的X射线衍射检测图。

具体实施方式

[0022] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义

相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0023] 除有特别说明,本发明中用到的各种试剂、原料均为可以从市场上购买的商品或者可以通过公知的方法制得的产品。

[0024] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0025] 实施例1:

[0026] 一种本发明的催化还原硒的方法,具体步骤如下:

[0027] 将硒酸钠(Na_2SeO_4)用超纯水溶解配制成硒酸钠溶液,使溶液中硒含量为1g/L,调节溶液的初始pH为2,取溶液100mL,用恒流泵加入15mL分析纯双氧水,混合均匀后通入工业级二氧化硫气体(气体流速为1L/min),同时采用水浴控制反应体系温度为60℃,反应2小时,过滤后检测溶液中剩余硒含量,最终硒还原率为99.97%,对还原固体产物进行X射线衍射检测(如图1所示)、扫描电镜检测与电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果(见表1),由表1检测发现,还原产物为纯度较高的硒单质,纯度达99.91%,由图1可以看出,该产物为三方晶型的黑硒单质。

[0028] 实施例2:

[0029] 一种本发明的催化还原硒的方法,具体步骤如下:

[0030] 将硒酸钠(Na_2SeO_4)用超纯水溶解配制成为硒酸钠溶液,使硒含量为1g/L,调节溶液初始pH=2,取溶液100mL,用恒流泵加入15mL分析纯双氧水,混合均匀后通入工业级二氧化硫气体(气体流速为1L/min),同时采用冰水浴控制反应体系温度为0℃,反应2小时,过滤后检测溶液中剩余硒含量,计算硒还原率为99.89%,对固体产物进行X射线衍射检测(如图2所示)、扫描电镜检测与电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果(见表1),由表1可以看出,还原产物为较纯的硒单质,由图2可以看出,此硒单质为没有固定晶型的红硒单质。

[0031] 实施例3:

[0032] 一种本发明的催化还原硒的方法,具体步骤如下:

[0033] 取某冶炼厂含六价硒废水1L,其中硒浓度为5.5g/L,其他杂质有砷离子、钠离子、铬离子及有机物等,通过常见的中和、除杂等工序后,硒离子浓度为3.6g/L,加入过量的双氧水500mL分解其中的有机物等杂质后,加入30g亚硫酸钠,水浴控温50℃,反应2小时后过滤,检测溶液中剩余硒含量,计算硒还原率为97.87%,硒单质X射线检测结果与实施例1相同,电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果如表1所示。

[0034] 实施例4:

[0035] 一种本发明的催化还原硒的方法,具体步骤如下:

[0036] 采用加压氧化酸浸处理含硒碲废料,经过离子色谱检测其中含有2.1g/L六价硒酸根离子,5g/L的亚硒酸根离子,取该溶液200mL,加入25mL双氧水,水浴控制反应温度为50℃,并加入5g硼氢化钠,反应2小时后过滤,检测溶液中剩余硒含量,计算硒还原率为99.35%,硒单质X射线检测结果与实施例1相同,电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果如表1所示。

[0037] 实施例5:

[0038] 一种本发明的催化还原硒的方法,具体步骤如下:

[0039] 将硒碲混合物酸性氧化浸出,过滤不溶物后检测溶液中含有5.2g/L六价硒离子,18.9g/L四价硒离子,采用常规二氧化硫还原后,溶液中剩余5.1g/L六价硒离子,取该溶液200mL,加入55mL双氧水,水浴控制反应温度为90℃,通入工业级二氧化硫(气体流量为1.5L/min),反应1小时后过滤,检测溶液中剩余硒含量,计算硒还原率为99.53%,硒单质X射线检测结果与实施例1相同,电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果如表1所示。

[0040] 实施例6:

[0041] 一种本发明的催化还原硒的方法,具体步骤如下:

[0042] 采用与实施例5相同的六价硒溶液200mL,加入50mL双氧水,水浴控制反应温度为20℃,通入工业级二氧化硫(气体流量为1.5L/min),反应1小时后过滤,检测溶液中剩余硒含量,计算硒还原率为99.49%,硒单质X射线检测结果与实施例2相同,电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果如表1所示。

[0043] 实施例7:

[0044] 一种本发明的催化还原硒的方法,具体步骤如下:

[0045] 将含硒碲的酸泥采用氢氧化钠-双氧水氧化浸出,浸出后调节pH为中性,沉淀碲,过滤后检测溶液中含有2.2g/L六价硒离子,取该溶液200mL,加入25mL双氧水,混合均匀后缓慢加入50mL浓度为40%的水合肼溶液,水浴控制反应温度80℃,反应2小时后过滤,检测溶液中剩余硒含量,计算硒还原率为97.89%,硒单质X射线检测结果与实施例1相同,电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果如表1所示。

[0046] 表1实施例1-7中还原产物的电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果

[0047]

实例名	硒含量%	杂质含量%
实施例1	99.91	0.09
实施例2	99.87	0.13
实施例3	98.35	1.65
实施例4	96.92	3.08
实施例5	97.93	2.07
实施例6	98.01	1.99
实施例7	92.35	7.65

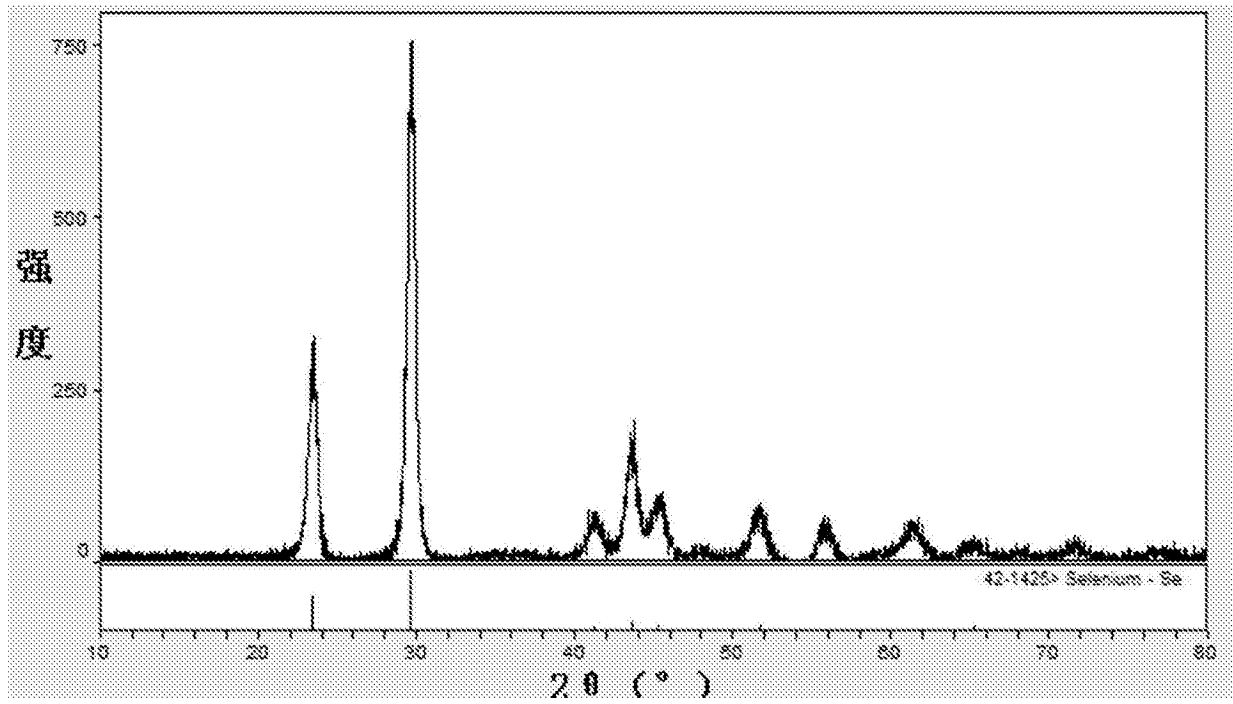


图1

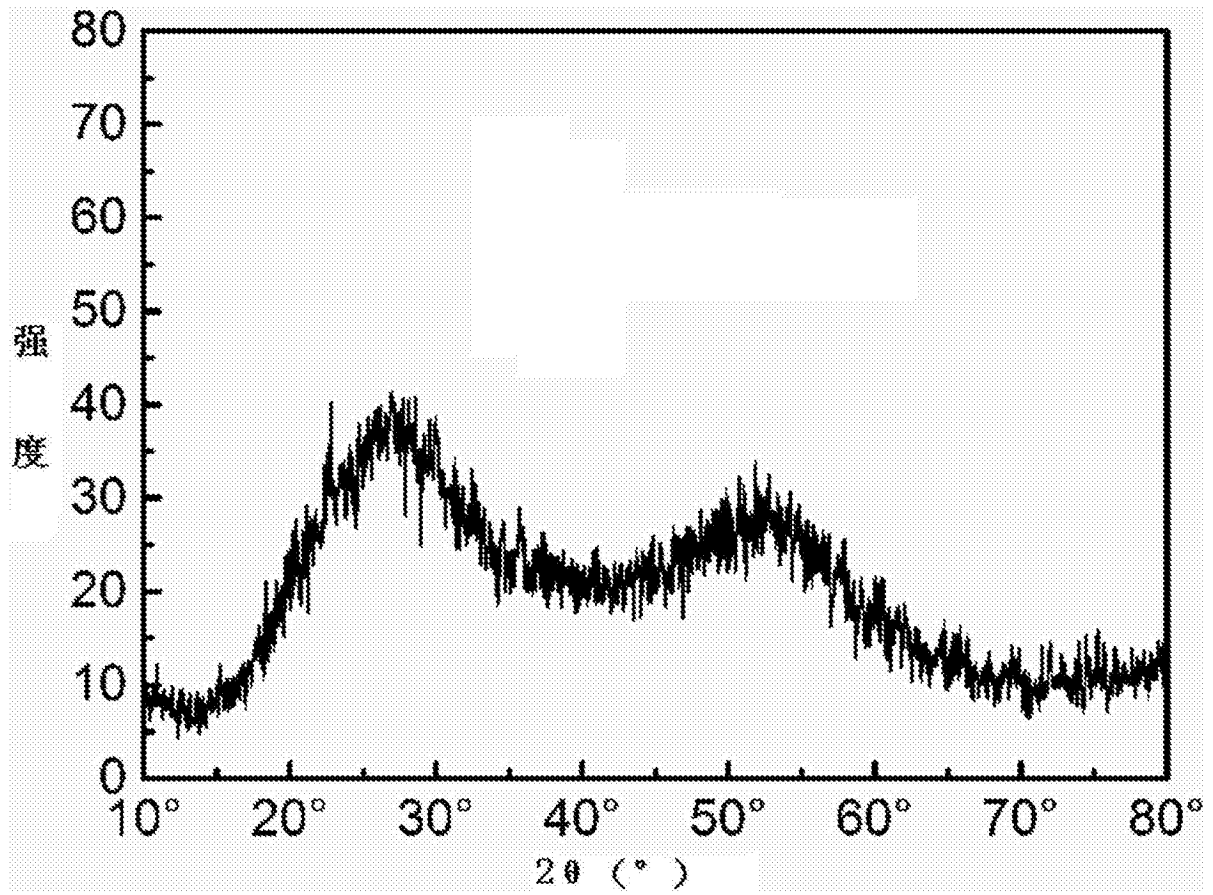


图2