



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111115589 B

(45) 授权公告日 2021.06.11

(21) 申请号 202010013602.6

(22) 申请日 2020.01.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111115589 A

(43) 申请公布日 2020.05.08

(73) 专利权人 昆明理工大学
地址 650504 云南省昆明市一二一大街文昌路68号

(72) 发明人 杨斌 查国正 蒋文龙 徐宝强
刘大春 孔祥峰 罗欢 黄大鑫
郭新宇 邓聚海 陈秀敏 李一夫
郁青春 杨红卫 田阳 邓勇
王飞 熊恒 杨佳 吴鉴

(74) 专利代理机构 北京方圆嘉禾知识产权代理有限公司 11385

代理人 朱玲艳

(51) Int.Cl.
C01B 19/02 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)
C22B 13/00 (2006.01)

审查员 顾明杰

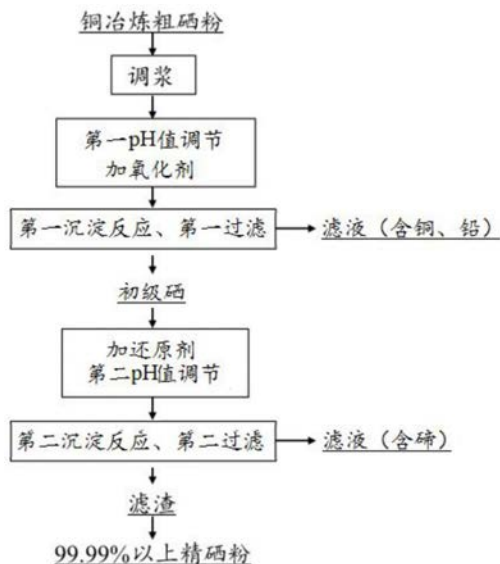
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种控电位脱除铜冶炼粗硒粉中铜、铅和碲的方法

(57) 摘要

本发明属于冶金除杂技术领域,特别涉及一种控电位脱除铜冶炼粗硒粉中铜、铅和碲的方法。本发明提供了一种控电位脱除铜冶炼粗硒粉中铜、铅和碲的方法,包括以下步骤:将铜冶炼粗硒粉进行调浆,得到硒泥浆;将所述硒泥浆进行第一pH值调节后加入氧化剂至氧化电位,依次进行第一沉淀反应和第一过滤,脱除铜冶炼粗硒粉中的铜和铅,得到初级硒;所述氧化电位为400~800mV;将所述初级硒与还原剂混合至还原电位,进行第二pH值调节后,依次进行第二沉淀反应和第二过滤,脱除铜冶炼粗硒粉中的碲;所述还原电位为-400~0mV。测试结果表明,使用本发明提供的方法实现了铜冶炼粗硒粉中杂质铜、铅和碲的高效脱除。



1. 一种控电位脱除铜冶炼粗硒粉中铜、铅和碲的方法,其特征在于,包括以下步骤:
将铜冶炼粗硒粉进行调浆,得到硒泥浆;
将所述硒泥浆进行第一pH值调节后加入氧化剂至氧化电位,依次进行第一沉淀反应和第一过滤,脱除铜冶炼粗硒粉中的铜和铅,得到初级硒;所述氧化电位为400~800mV;进行所述第一pH值调节后,得到的浆料的pH值为1~4;
将所述初级硒与还原剂混合至还原电位,进行第二pH值调节后,依次进行第二沉淀反应和第二过滤,脱除铜冶炼粗硒粉中的碲;所述还原电位为-400~0mV;进行所述第二pH值调节后,得到的浆料的pH值为7~12。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,以质量百分含量计,所述铜冶炼粗硒粉的化学成分包括:Se 60~80%,Te 1~10%,Cu 0.01~5%,Pb 0.01~5%,H₂O 5~30%,其余为微量杂质元素Fe、S、Sn、As和Ni。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述铜冶炼粗硒粉的粒径为0.1~300μm。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述氧化剂为高锰酸钾、次氯酸钠、过氧化氢和二氧化锰中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一沉淀反应在搅拌的条件下进行;所述搅拌的速率为30~300rpm,时间为0.5~3h。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述还原剂为亚铁盐或亚硫酸盐。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第二沉淀反应在搅拌的条件下进行;所述搅拌的速率为30~1000rpm,时间为0.5~3h。

一种控电位脱除铜冶炼粗硒粉中铜、铅和碲的方法

技术领域

[0001] 本发明属于冶金除杂技术领域,特别涉及一种控电位脱除铜冶炼粗硒粉中铜、铅和碲的方法。

背景技术

[0002] 硒是重要的稀散金属,绝大多数硒都是产自于铜冶炼的副产物中。铜冶炼过程中,粗铜经电解精炼产出高附加值的阳极泥,铜阳极泥经过火法或湿法冶金综合回收,即可产出铜冶炼粗硒粉。以质量百分含量计,典型铜冶炼粗硒粉的主要化学成分为Se 60~80%, Te 1~10%, Cu 0.01~5%, Pb 0.01~5%, H₂O 5~30%,其余为Fe、S、Sn、As和Ni等微量元素。铜冶炼粗硒粉必须经过提纯制备99.99%的高纯硒,才能满足硒化镓、硒化铋、硒氧化铋和铜铟镓硒等先进材料的使用要求。文献“真空蒸馏提纯硒及富集金银的工艺研究”(梅青松,查国正,刘大春,et al.真空蒸馏提纯硒及富集金银的工艺研究[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2018,v.43:No.213(02):18-25)中,将硒渣干燥、熔炼、蒸馏后,可产出纯度为98%的硒,难除杂质为铜、铅、碲,可见,铜、铅和碲杂质的有效脱除是实现粗硒高纯化制备的关键问题和主要难题所在。

[0003] 粗硒粉中的杂质铜、铅、碲主要是以碲单质和CuSe、PbSe、CuTe、PbTe的硒碲化物形式赋存,邱定蕃等(邱定蕃,王成彦编,《稀贵金属冶金新进展》,冶金工业出版社,2019年4月出版)主要是采用氧化的手段,使硒氧化为易挥发的SeO₂烟气,而杂质不易被氧化,从而实现硒与杂质元素的分离;SeO₂烟气采用水溶液吸收形成亚硒酸盐,再通入SO₂还原剂,还原沉淀出精硒,这种方式尽管有效脱除了杂质,但是主金属硒被转化为SeO₂这种有毒有害物质,而且氧化挥发阶段硒的回收率低。许帅等(许帅,赵群,杨斌,et al.氧化造渣法应用在硒碲分离工艺的实验研究[J].云南冶金,2019(4):36-39)采用高温氧化造渣的方式,可以实现铜、铅、碲的脱除,制备3N精硒,但这种方式需在高温硒熔体中实现,容易导致硒的氧化,操作环境差。专利CN1283549C公开了一种真空冶炼提硒的工艺,将含硒质量为20~90%的粗硒粉进行制粒、干燥、真空蒸馏出去杂质并提纯硒,最终的硒产品中,有2~4%的杂质碲并未得到有效脱除。在专利CN1298619C中公开了一种从粗硒中除碲的方法,该方法同样是采用氢氧化钠溶液碱性处理粗硒粉,将杂质碲溶解于溶液中,通过过滤出去,但该方法在溶解Te的同时,硒也发生化学溶解,需增加酸化过程使硒再次从溶液中沉淀,步骤冗长,硒的回收率偏低。以上方法中,粗硒粉中杂质碲由于与主金属元素硒的物理化学性质极其相似,采用如蒸馏的方式难以有效去除,硒纯度难以进一步提升。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种控电位脱除铜冶炼粗硒粉中铜、铅和碲的方法,实现了铜冶炼粗硒粉中杂质铜、铅和碲的高效脱除,具有硒收率高、硒损失小和工艺简单的特点,使用本发明提供的方法制备得到的硒产品,纯度高,可满足先进材料的使用需求。

- [0005] 为了实现上述发明的目的,本发明提供以下技术方案:
- [0006] 本发明提供了一种控电位脱除铜冶炼粗硒粉中铜、铅和碲的方法,包括以下步骤:
- [0007] 将铜冶炼粗硒粉进行调浆,得到硒泥浆;
- [0008] 将所述硒泥浆进行第一pH值调节后加入氧化剂至氧化电位,依次进行第一沉淀反应和第一过滤,脱除铜冶炼粗硒粉中的铜和铅,得到初级硒;所述氧化电位为400~800mV;
- [0009] 将所述初级硒与还原剂混合至还原电位,进行第二pH值调节后,依次进行第二沉淀反应和第二过滤,脱除铜冶炼粗硒粉中的碲;所述还原电位为-400~0mV。
- [0010] 优选的,以质量百分含量计,所述铜冶炼粗硒粉的化学成分包括:Se60~80%,Te 1~10%,Cu 0.01~5%,Pb 0.01~5%,H₂O 5~30%,其余为微量杂质元素Fe、S、Sn、As和Ni。
- [0011] 优选的,所述铜冶炼粗硒粉的粒径为0.1~300 μ m。
- [0012] 优选的,进行所述第一pH值调节后,得到的浆料的pH值为1~4。
- [0013] 优选的,所述氧化剂为高锰酸钾、次氯酸钠、过氧化氢和二氧化锰中的一种或多种。
- [0014] 优选的,所述第一沉淀反应在搅拌的条件下进行;所述搅拌的速率为30~300rpm,时间为0.5~3h。
- [0015] 优选的,所述还原剂为亚铁盐或亚硫酸盐。
- [0016] 优选的,进行所述第二pH值调节后,得到的浆料的pH值为7~12。
- [0017] 优选的,所述第二沉淀反应在搅拌的条件下进行;所述搅拌的速率为30~1000rpm,时间为0.5~3h。
- [0018] 本发明提供了一种控电位脱除铜冶炼粗硒粉中铜、铅和碲的方法,包括以下步骤:将铜冶炼粗硒粉进行调浆,得到硒泥浆;将所述硒泥浆进行第一pH值调节后加入氧化剂至氧化电位,依次进行第一沉淀反应和第一过滤,脱除铜冶炼粗硒粉中的铜和铅,得到初级硒;所述氧化电位为400~800mV;将所述初级硒与还原剂混合至还原电位,进行第二pH值调节后,依次进行第二沉淀反应和第二过滤,脱除铜冶炼粗硒粉中的碲;所述还原电位为-400~0mV。本发明在特定的氧化电位条件下,使杂质铜、铅转化为可溶性离子,以保证第一过滤后实现脱除杂质铜、铅;再调节体系于特定的还原电位,使杂质碲转化为可溶性离子,以保证第二过滤后实现除去杂质碲。本发明采用两次控电位氧化还原的方式,选择性将杂质元素铜、碲、铅在不同环境中浸出,同时保证主体元素Se的不溶解进入溶液,简单工艺操作条件下实现了粗硒粉中杂质铜、铅、碲的分步高效脱除。
- [0019] 实施例测试结果表明,使用本发明提供的方法得到的精硒实现了粗硒粉中杂质铜、铅、碲的分步高效脱除;精硒收率大于99%,硒损失小;精硒中硒纯度可达99.99%,硒纯度高;铜、铅和碲得到了深度脱除,脱除率均大于99.9%;且方法工艺简单、易于操作和掌握。

附图说明

- [0020] 图1为本发明控电位脱除铜冶炼粗硒粉中铜、铅和碲的方法工艺流程图。

具体实施方式

[0021] 本发明提供了一种控电位脱除铜冶炼粗硒粉中铜、铅和碲的方法,包括以下步骤:

[0022] 将铜冶炼粗硒粉进行调浆,得到硒泥浆;

[0023] 将所述硒泥浆进行第一pH值调节后加入氧化剂至氧化电位,依次进行第一沉淀反应和第一过滤,脱除铜冶炼粗硒粉中的铜和铅,得到初级硒;所述氧化电位为400~800mV;

[0024] 将所述初级硒与还原剂混合至还原电位,进行第二pH值调节后,依次进行第二沉淀反应和第二过滤,脱除铜冶炼粗硒粉中的碲;所述还原电位为-400~0mV。

[0025] 在本发明中,若无特殊说明,所述各组分均为本领域技术人员熟知的市售商品。

[0026] 本发明将铜冶炼粗硒粉进行调浆,得到硒泥浆。

[0027] 在本发明中,以质量百分含量计,所述铜冶炼粗硒粉的化学成分优选包括:Se 60~80%,Te 1~10%,Cu 0.01~5%,Pb 0.01~5%,H₂O 5~30%,其余为微量杂质元素Fe、S、Sn、As和Ni。在本发明中,所述铜冶炼粗硒粉的粒径优选为0.1~300μm,更优选为50~275μm,再优选为100~250μm。在本发明中,所述铜冶炼粗硒粉优选来源于粗铜电解精炼阳极泥综合回收过程产出的铜冶炼粗硒粉。

[0028] 本发明对所述调浆没有特殊限定,采用本领域技术人员熟知的调浆即可,具体的,如搅拌。在本发明中,所述硒泥浆中铜冶炼粗硒粉和水的质量比优选为1:(1~2),更优选为1:(1.2~1.8),再优选为1:(1.4~1.6)。

[0029] 得到硒泥浆后,本发明将所述硒泥浆进行第一pH值调节后加入氧化剂至氧化电位,依次进行第一沉淀反应和第一过滤,脱除铜冶炼粗硒粉中的铜和铅,得到初级硒。

[0030] 在本发明中,进行所述第一pH值调节后,得到的浆料的pH值优选为1~4,更优选为1.5~3.5,再优选为2~3。在本发明中,所述第一pH值调节用pH值调节剂优选为非氧化性酸,优选为稀硫酸。在本发明中,所述稀硫酸的质量浓度优选为10~60%,更优选为20~50%,再优选为30~40%。

[0031] 在本发明中,所述氧化剂优选为高锰酸钾、次氯酸钠、过氧化氢和二氧化锰中的一种或多种。在本发明中,所述氧化剂优选以氧化剂溶液的形式提供;所述氧化剂溶液的质量浓度优选为0.5~30%,更优选为2~28%,再优选为5~25%。在本发明中,所述氧化电位为400~800mV,优选为450~750mV,更优选为500~700mV。

[0032] 在本发明中,所述氧化剂优选在搅拌的条件下加入;本发明对所述搅拌的速率没有特殊限定,采用本领域技术人员熟知的搅拌速率即可。在本发明中,所述氧化剂的加入速率优选为5~30mL/min/1kg铜冶炼粗硒粉,更优选为8~27mL/min/1kg铜冶炼粗硒粉,再优选为10~20mL/min/1kg铜冶炼粗硒粉。本发明通过控制氧化剂加入速率,防止由于氧化剂加入过快导致的放热膨胀。

[0033] 在本发明中,所述氧化电位的电子由氧化剂接受,发生的化学反应式为:

[0034] $\text{PbSe (s)} - 2\text{e} = \text{Se (s)} + \text{Pb}^{2+} (\text{aq})$;

[0035] $\text{CuSe (s)} - 2\text{e} = \text{Se (s)} + \text{Cu}^{2+} (\text{aq})$ 。

[0036] 在本发明中,所述第一沉淀优选在搅拌的条件下进行;所述搅拌的速率优选为30~300rpm,更优选为50~270rpm,再优选为80~220rpm;时间优选为0.5~3h,更优选为1~2.5h,再优选为1.5~2h。

[0037] 本发明对所述第一过滤没有特殊限定,采用本领域技术人员熟知的过滤即可,具

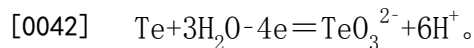
体的,如抽滤。本发明通过过滤实现固液分离,所得滤液中含有铅、铜离子,所得滤液可回收进行铅和铜的提炼;所得滤饼为脱除了铜和铅、硒含量有所提高的初级硒。

[0038] 所述第一过滤后,本发明优选还包括后处理;所述后处理优选包括洗涤和过滤。本发明通过洗涤进一步去除初级硒中粘附的铅离子和铜离子,提高铅和铜的去除率;本发明对所述过滤没有特殊限定,采用本领域技术人员熟知的过滤即可。

[0039] 得到初级硒后,本发明将所述初级硒与还原剂混合至还原电位,进行第二pH值调节后,依次进行第二沉淀反应和第二过滤,脱除铜冶炼粗硒粉中的碲。

[0040] 在本发明中,所述还原剂优选为亚铁盐或亚硫酸盐。在本发明中,所述还原剂优选以还原剂溶液的形式提供;所述还原剂溶液的质量浓度优选为0.5~30%,更优选为2~28%,再优选为5~25%。在本发明中,进行所述第二pH值调节后,得到的浆料的pH值优选为7~12,更优选为7.5~11.5,再优选为8~11。在本发明中,所述第二pH值调节用pH值调节剂优选为不会与第一pH值调节用pH值调节剂发生反应生成难溶产物的碱,更优选为碳酸钠或氢氧化钠。在本发明中,所述碳酸钠优选为饱和碳酸钠溶液。在本发明中,所述还原电位为-400~0mV,优选为-350~-50mV,更优选为-300~-100mV。

[0041] 在本发明中,所述还原电位的电子由还原剂提供,发生的化学反应式为:



[0043] 在本发明中,所述第二沉淀优选在搅拌的条件下进行;所述搅拌的速率优选为30~1000rpm,更优选为50~900rpm,再优选为100~800rpm;时间优选为0.5~3h,更优选为1~2.5h,再优选为1.5~2h。

[0044] 本发明对所述第二过滤没有特殊限定,采用本领域技术人员熟知的过滤即可,具体的,如抽滤。本发明通过过滤实现固液分离,所得滤液中含有碲离子,所得滤液可回收进行碲的提炼;所得滤饼为脱除了碲,硒含量进一步有所提高的精硒。

[0045] 所述第二过滤后,本发明优选还包括后处理;所述后处理优选包括洗涤、过滤和干燥。本发明通过洗涤进一步去除初级硒中粘附的碲离子,提高碲的去除率;本发明对所述过滤没有特殊限定,采用本领域技术人员熟知的过滤即可。在本发明中,所述干燥的温度优选为80~110℃,更优选为85~105℃;时间优选为1~10h,更优选为2~9h。在本发明中,所述干燥优选为真空干燥、鼓风干燥或微波干燥。

[0046] 图1为本发明控电位脱除铜冶炼粗硒粉中铜、铅和碲的方法工艺流程图。

[0047] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的一种控电位脱除铜冶炼粗硒粉中铜、铅和碲的方法进行详细地描述,但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0048] 实施例1

[0049] 铜冶炼粗硒粉包括以下质量百分含量的成分:Se 75.04%,Te 7.08%,Pb 2.78%,Cu 4.7%,余量为水、Fe及其它杂质;

[0050] 向1kg铜冶炼粗硒粉中加入1L去离子水,搅拌调浆,得到硒泥浆;

[0051] 向所得硒泥浆中加入390mL质量浓度为25%的稀硫酸,调节硒泥浆体系的pH值为1,将51mL质量浓度为10%的氧化剂高锰酸钾溶液以20mL/min/1kg铜冶炼粗硒粉的加入速率加入硒泥浆并辅以500rpm搅拌,控制体系的氧化电位为600mV,使杂质Cu、Pb转化为可溶性离子,搅拌1.5h后,对物料进行压滤、洗涤至中性,从而除去Cu和Pb,得到初级硒;

[0052] 向初级硒中加入43mL质量浓度为10%还原剂硫酸亚铁溶液,调控体系的电位保持在-100mV,加入510mL的饱和碳酸钠溶液调节体系pH值为10,500rpm搅拌速率下搅拌1.5h,使杂质碲转化为可溶性亚碲酸根离子,洗涤和过滤后得到除去杂质碲的滤渣,将所得滤渣于80℃条件下真空干燥6h,得到精硒。

[0053] 经称重,本实施例所得精硒质量为744g。

[0054] 按照式I进行精硒收率的计算:

$$[0055] \quad \text{精硒收率}(\%) = \frac{\text{精硒质量}}{\text{铜冶炼粗硒粉质量} \times \text{铜冶炼粗硒粉中 Se 质量百分数}} \times 100\% \quad \text{式 I.}$$

[0056] 经计算,实施例1精硒收率为99.1%。

[0057] 按照中华人民共和国有色金属行业标准YS/T223-2007和YS/T226.13-2009,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对精硒进行检测;检测结果为:以质量百分含量计,Se 99.991%,Cu 0.0002%,Pb 0.0003%,Te 0.0006%。

[0058] 实施例2

[0059] 铜冶炼粗硒粉包括以下质量百分含量的成分:Se 63.9%,Te 9.31%,Pb 2.78%,Cu 1.7%,余量为水、Fe及其它杂质;

[0060] 向1kg铜冶炼粗硒粉中加入0.5L去离子水,搅拌调浆,得到硒泥浆;

[0061] 向所得硒泥浆中加入260mL质量浓度为30%的稀硫酸,调节硒泥浆体系的pH为2,将60mL质量浓度为15%的氧化剂次氯酸钠溶液以30mL/min/1kg铜冶炼粗硒粉的加入速率加入硒泥浆并辅以500rpm搅拌,控制体系的氧化电位为500mV,使杂质Cu、Pb转化为可溶性离子,搅拌2h后,对物料进行压滤、洗涤至中性,从而除去Cu和Pb,得到初级硒;

[0062] 向初级硒中加入39mL质量浓度为15%的还原剂氯化亚铁,调控体系的电位保持在-50mV,加入360mL饱和碳酸钠溶液调节体系pH为9,500rpm搅拌速率下搅拌2h,使杂质Te转化为可溶性离子,洗涤和过滤后得到除去杂质碲的滤渣,将所得滤渣于100℃条件下鼓风干燥4h,得到精硒。

[0063] 经称重,本实施例所得精硒质量为635.8g。

[0064] 按照式I计算,实施例2精硒收率为99.5%。

[0065] 按照实施例1的测试标准和测试方法,对所得精硒元素含量进行测定。测试结果为:以质量百分含量计,Se 99.993%,Cu 0.0001%,Pb 0.0002%,Te 0.0004%。

[0066] 实施例3

[0067] 铜冶炼粗硒粉包括以下质量百分含量的成分:Se 78.9%、Te 8.31%、Pb 1.78%、Cu4.7%,余量为水、Fe及其它杂质;

[0068] 向1kg铜冶炼粗硒粉中加入0.8L去离子水,搅拌调浆,得到硒泥浆;

[0069] 向所得硒泥浆中加入305mL质量浓度为28%的稀硫酸,调节体系的pH为1.5,将41mL质量浓度为30%的氧化剂过氧化氢溶液以50mL/min/1kg铜冶炼粗硒粉的加入速率加入硒泥浆并辅以800rpm搅拌,控制体系的氧化电位为450mV,使杂质Cu、Pb转化为可溶性离子,搅拌1h后,对物料进行压滤、洗涤至中性,从而除去Cu和Pb,得到初级硒;

[0070] 向初级硒中加入68mL质量浓度为20%的还原剂硫酸亚铁溶液,调控体系的电位保持在-300mV,加入393mL饱和碳酸钠溶液调节体系pH为9.5,800rpm搅拌速率下搅拌0.5h,使杂质碲转化为可溶性离子,洗涤和过滤后得到除去杂质碲的滤渣,将所得滤渣于110℃条件

下鼓风干燥3h,得到精硒。

[0071] 经称重,本实施例所得精硒质量为784g。

[0072] 经计算,实施例1精硒收率为99.4%。

[0073] 按照实施例1的测试标准和测试方法,对所得精硒元素含量进行测定。测试结果为:以质量百分含量计,Se 99.993%,Cu 0.0005%,Pb 0.0001%,Te 0.0001%。由以上实施例可见,本发明提供的控电位脱除铜冶炼粗硒粉中铜、铅和碲的方法,实现了铜冶炼粗硒粉中杂质铜、铅和碲的高效脱除,具有硒收率高、硒损失小和工艺简单的特点,使用本发明提供的方法制备得到的硒产品,纯度高,可满足先进材料的使用需求,具有良好的经济价值和工业应用价值。

[0074] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

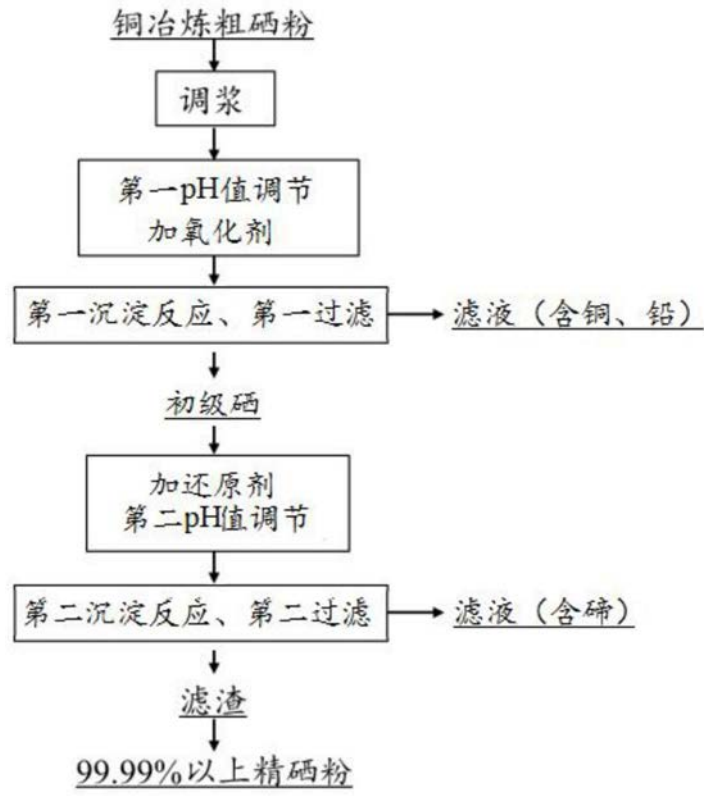


图1