

doi:10.3799/dqkx.2014.082

# 从富硒石煤回收制备粗硒的新工艺

田欢<sup>1</sup>, 帅琴<sup>2</sup>, 徐生瑞<sup>1</sup>, 鲍征宇<sup>1,2\*</sup>, 谢淑云<sup>1</sup>

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074  
2. 中国地质大学材料与化学学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 通过实验研究了湖北恩施富硒石煤燃烧中烟气硒的回收, 提出了一条回收制备粗硒的有效途径, 即采用高效钙基吸附剂固定石煤燃烧排放的硒, 用亚硫酸钠还原硒化合物制备出粗硒产物。模拟实验确定了  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  还原硒的最佳条件: 还原温度 353 K, 还原时间 15 min, HCl 浓度  $4\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 亚硫酸钠加入量(质量比)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{Se}$  最佳比值为 6, 硒的回收率达  $98.48 \pm 1.95\%$  ( $n=3$ ), 在实验应用中也得到了较好的回收率。XRD 和 SEM-EDS 分析表明产物硒的晶型和纯度等是受反应体系中多种因素共同影响的。

**关键词:** 富硒石煤; 硒; 亚硫酸钠; 还原; 回收; 地球化学。

中图分类号: TD983; X752      文章编号: 1000-2383(2014)07-0880-09      收稿日期: 2013-09-26

## Novel Technology for Preparation of Crude Selenium from Se-Rich Stone Coal

Tian Huan<sup>1</sup>, Shuai Qin<sup>2</sup>, Xu Shengrui<sup>1</sup>, Bao Zhengyu<sup>1,2\*</sup>, Xie Shuyun<sup>1</sup>

1. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China  
2. Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** A new effective recovery method of crude Se by  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  is presented from high efficient calcium-adsorbent used for combustion of Se-rich stone coal, which was collected from Yutangba, Enshi, Hubei Province. The reduction of Se reaches  $98.48 \pm 1.95\%$  ( $n=3$ ) in the simulation process and the optimum parameters are determined as follows: temperature 353 K, time 15 mins, HCl concentration  $4\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and mass ratio between  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  to Se of 6 : 1. An acceptable recovery rate of selenium was also obtained from the actual experiment using Se-rich stone coal. The XRD and SEM-EDS analysis results show that the crystal system and purity of Se are controlled by many factors in the reaction system.

**Key words:** Se-rich stone coal; selenium;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; reduction; recovery; geochemistry.

地壳中硒的丰度极低, 在  $0.05 \sim 0.09\text{ mg/kg}$  之间。硒是人和动物所必需的一种微量元素, 低硒会引发地方性疾病(Ge and Yang, 1993; Lenz and Lens, 2009), 如克山病和大骨节病, 全国有 20% 的人口遭受缺硒的影响(Yang *et al.*, 2007); 但硒过量会导致硒中毒(Yang *et al.*, 1983; Tan *et al.*, 2002; Thomson, 2004; 朱建明等, 2007), 首例硒中毒事件发生于 1923 年, 1961—1964 年间中毒人数近 300 人(陈萍和唐修仪, 2002), 因此人体日常硒摄入量存在一个安全范围。硒又是一种重要的稀缺资源, 因为它具有半导体特性而被广泛应用于电子、冶金和化工等行

业(冯彩霞等, 2002; 秦海波等, 2009)。目前由于硒应用领域的不拓展, 国内硒生产量并不能满足工业需求, 因此我国是世界上的主要硒进口国(刘家军等, 2001)。湖北恩施位于湖北省西南部, 是中国乃至世界上的高硒地区。Yang *et al.* (1983) 曾在恩施渔塘坝采到硒含量高达  $8.41 \times 10^4\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  的“石煤”。有统计表明: 恩施硒矿储量达 50 多亿 t, 品位较高, 并存在独立硒矿床(彭祚全, 2000)。朱建明等(2004) 曾发现自然硒和一系列硒矿物组合——方硒铜矿、硒铜蓝等的存在。目前普遍认为西秦岭带的富硒黑色岩系属热水沉积型, 同时与许多矿床的形成有关

基金项目: 中国地质调查局项目 (Nos. 1212011120324, 12120113087100, 12120113087000)。  
作者简介: 田欢(1988—), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境地球化学。E-mail: tianhuanvip@126.com  
\* 通讯作者: 鲍征宇, E-mail: zybao@cug.edu.cn

(冯彩霞等,2010;华曙光等,2012).虽然恩施石煤中蕴含丰富的硒资源,但硒极易挥发,研究表明在 873 K 燃烧时大部分即已挥发(韩军等,2009),导致硒资源的极大浪费,甚至会引起区域性硒中毒.Nriagu and Pacyna(1988)曾估计全球每年排放进大气的硒总量为  $1.18\sim5.78\times10^6$  kg,而燃煤贡献量约占 50%.Pacyna and Pacyna(2001)认为全球每年因能源消耗排放的硒达  $4.10\times10^6$  kg,比 Nriagu and Pacyna(1988)所估计值高出  $1.79\times10^6$  kg.因此在国内加强对富硒石煤资源的勘查和开发利用已刻不容缓.

世界上回收硒的主要原料是重金属硫化矿冶炼过程中产生的副产品,尤其是电解铜产生的阳极泥和处理硫化矿产生的冶炼烟气(邓锋和刘英杰,1998;刘家军等,2001).常用的方法有硫酸化焙烧法、苏打烧结法、氯化法、氧化焙烧法和碱土金属氯化法等(杨长江等,2005).季金华和陈礼宽(1998)探索了湿法提取阳极泥中硒的实验条件和机理,认为还原剂的选择是分离高价硒  $\text{Se}^{4+}$  与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等金属离子的关键.高远等(2009)则采用先氧化含硒废料为氧化硒,再进行分离提纯,由水合肼或者二氧化硫作还原剂,制备出高纯的硒单质.通过热力学计算得出(侯晓川等,2010;Li *et al.*,2012),亚硫酸钠能充分地还原溶液中的亚硒酸.研究已表明(Xu *et al.*,2013),高效吸附剂能有效吸附固定石煤燃烧烟气中的硒,其吸附率达 90% 以上.而高效吸附剂为两种氧化物  $\text{CaO}:\text{nano-ZnO}$  充分混匀物(质量比  $\text{CaO}:\text{nano-ZnO}=10:3$ ),且由火焰原子吸收测定

知  $\text{ZnO}$  质量分数为 23.36%,非常接近混合物的理论值 23.08%,即高效吸附剂已充分均匀(Xu *et al.*,2013).

而目前还未见有从恩施富硒石煤中直接回收硒方面的研究报道,本文在此基础上首次以恩施富硒石煤为硒原料,采用高效吸附剂(置于烟道中)吸附煤燃烧后的烟气硒,以亚硫酸钠为还原剂,将含硒吸附剂中的硒化合物还原为硒单质.通过模拟实验优化各工艺条件,并在实际试验中得到了较好的效果,该工艺的研究,既不影响对石煤热能的利用,同时还可以回收燃烧中挥发的硒,为恩施地区富硒石煤资源的综合利用和硒的冶炼提供了新的思路及理论基础.

# 1 样品采集和实验方法

## 1.1 样品采集和预处理

研究区域位于湖北省西南部,地处湘、鄂、渝三省交汇处的恩施土家族自治州,总面积为 2.4 万  $\text{km}^2$ ,如图 1 所示,采样点为双河鱼塘坝地区,位于恩施市东南处,区内岩石主要为沉积岩属二叠系茅口组碳质硅质岩段.样品在通风处自然风干后经破碎、缩分,研磨过 80 目筛,于 323 K 干燥储存备用.

## 1.2 模拟实验设计

称取 0.50 g  $\text{CaO}$ 、0.20 g  $\text{ZnO}$ 、1.00 g  $\text{SeO}_2$  于坩锅中混匀,再铺上 1.50 g  $\text{CaO}$ ,置于马弗炉中在 1 023 K 反应 30 min,以此模拟钙基吸附含硒氧化物过程.将冷却后的灼烧物移入烧杯中用适量盐酸溶解,转入锥形瓶内,并用去离子水洗涤烧杯 3~4 次,全部转入瓶内.加入 30 mL  $\text{HCl}$ ,保持酸度为  $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,然后置于 323 K 磁力搅拌水浴锅中,之后加入溶有 5.70 g 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的水溶液,反应 20 min 后趁热抽滤,将产物 323 K 烘干过夜,称量并计算还原回收率,每组实验均平行 3 次.从反应温度、还原时间、 $\text{HCl}$  浓度、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  用量等实验条件进行探讨亚硫酸钠还原硒的最佳条件.

## 1.3 富硒石煤燃烧过程中烟气硒的吸附还原实验

称取 10.00 g 富硒煤样和适量的高效吸附剂(分成两份),置于石英管(分上、中、下 3 段,可拆卸)中,如图 2 将反应器放入高温管式炉内,通入空气( $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ),调节程序升温控制器,使起始温度为 303 K,升温速率  $770\text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ ,升温至所需的最终反应温度(1 073 K),恒温一段时间后冷却至室温.根据优化的实验条件对吸附产物中的硒进行还

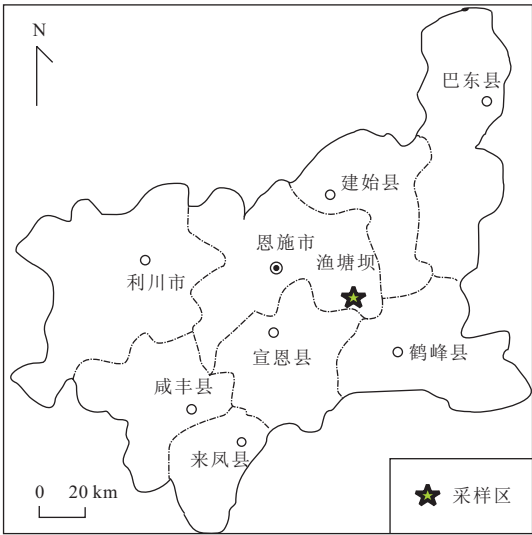


图 1 研究区示意(据郭宇等,2012)  
Fig.1 Sketch of the study aera

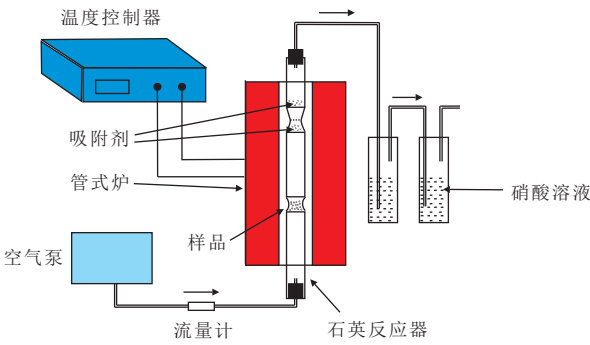


图 2 实验装置示意

Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus

原回收,并计算硒的还原回收率,计算公式为:

硒回收率=还原产物硒的质量/富硒石煤含硒质量×100%.

1.4 硒的测定

煤样参考国家标准方法(GB/T16415-2008)进行处理,3 次重复实验;产物硒先经 5 mL 浓硝酸低温消解后,加 15 mL 浓盐酸并定容至 100 mL.稀释后均采用氢化物发生—原子荧光光谱(AFS-930)法测定,方法检出限低于 0.5 μg · L<sup>-1</sup>.原子荧光光谱仪的工作条件为:灯电流 80 mA;负高压 270 V;载气流量 300 mL · min<sup>-1</sup>;屏蔽气流量 800 mL · min<sup>-1</sup>;读数时间 10 s;延迟时间 2 s;分析信号为峰面积.

1.5 煤样及产物的表征分析

笔者在华中科技大学煤燃烧国家重点实验室对石煤样进行了工业分析、元素分析及热值分析;在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验对石煤燃烧前后进行了 XRF 分析;分别在中国地质大学(武汉)纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心和地质过程与矿产资源国家重点实验室对还原产物作了 XRD、SEM-EDS 分析.

2 结果与讨论

2.1 恩施富硒石煤基本参数分析

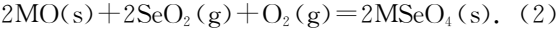
为了对恩施富硒石煤进行综合利用,首先对其进行了初步的工业分析,通过测定得知恩施石煤样品的含硒量高达 914.86±28.15 μg · g<sup>-1</sup>(n=3),同时发现其热值仅为 9 343.60 kJ · kg<sup>-1</sup>远低于标准煤热值量.表 1 分别为煤样的工业分析及元素分析,表 2 为富硒石煤燃烧前后 XRF 分析.

由此看出,恩施石煤硅质较高、灰分较高、含碳

量低、挥发分低、热值低,说明富硒石煤不宜直接燃烧发电.燃烧后大部分硫和硒已挥发,如果富硒石煤得不到科学的开采和利用,不仅污染环境还会浪费大量的硒资源.

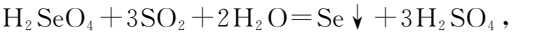
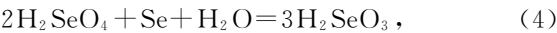
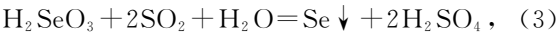
2.2 还原条件实验分析

SeO<sub>2</sub> 为白色针状固体,升华温度为 588 K,熔点 613 K,在融化前已开始升华,因此可以用于模拟烟气中气态硒化合物.模拟实验产物中的硒主要以亚硒酸盐和硒酸盐为主,MO(M 代表金属 Ca、Zn)与 SeO<sub>2</sub> 可能的反应机理如下:



GhoshDastidar *et al.*(1996)和李玉忠等(2006)认为 CaO 吸附 SeO<sub>2</sub> 的最佳温度在 973~1 013 K 之间,产物为 CaSeO<sub>3</sub>,且当温度超过 1 073 K 以后开始分解.而张军营等(2001)则认为该反应的产物为 CaSeO<sub>4</sub>,且固硒能力与可交换阳离子的含量有关;熊全军等(2006)同张军营等(2001)的观点一致,并通过热重分析发现 1 223 K 下 CaSeO<sub>4</sub> 会发生分解.

由上述分析,模拟实验选择在中温条件下进行,得到的产物直接溶解于盐酸溶液中,再经还原剂还原得到硒单质.常用的还原剂有亚硫酸钠、联氨和次磷酸盐等,但不同还原剂的还原能力有一定的差异,在相同条件下,联氨的还原能力大于次磷酸钠,次磷酸钠的还原能力大于亚硫酸钠(季金华和陈礼宽,1998).黄开勋和徐辉碧(2009)认为在酸性溶液中亚硫酸钠还原亚硒酸/硒酸为硒单质的可能反应如下:



H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> 的氧化性比硫酸强,浓硒酸与浓盐酸的混合液与王水一样能溶解铂和金.由式(3)~(5)知在该还原反应体系中硒酸优先被 SO<sub>2</sub> 还原,然后亚硒酸再被还原.反应(3)进行的限度可由其标准平衡常数 K<sup>⊖</sup> 来衡量,其正负电极反应及标准电极电势(大连理工大学无机化学教研室,2006;黄开勋和徐辉碧,2009;郑雅杰等,2011)分别为(E<sub>+</sub><sup>⊖</sup>、E<sub>-</sub><sup>⊖</sup>、E<sub>MF</sub><sup>⊖</sup>分别代表正极、负极和电池标准电势;z 为电池反应方程式中得到或失去的电子数):

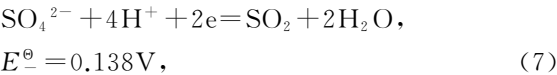
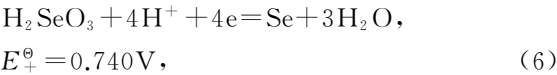


表 1 富硒石煤工业分析和元素分析

Table 1 Industry analysis and Elemental analysis of Se-rich stone coal

| 工业分析(%) |      |       |      |       | 元素分析(%) |      |      |      |      |
|---------|------|-------|------|-------|---------|------|------|------|------|
| 成分      | 水分   | 灰分    | 挥发分  | 固定碳   | C       | H    | O    | N    | S    |
| 恩施石煤    | 1.61 | 62.09 | 8.73 | 27.57 | 30.58   | 2.72 | 2.05 | 0.18 | 0.78 |

表 2 煤样和煤灰中主要氧化物的 XRF 分析

Table 2 Concentration of major oxides in coal and ash after combustion determined by XRF

| 元素                             | 煤样(%) | 煤灰(%) |
|--------------------------------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 75.78 | 78.14 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13.45 | 14.74 |
| SO <sub>3</sub>                | 3.21  | 0.06  |
| K <sub>2</sub> O               | 2.21  | 2.11  |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1.58  | 1.47  |
| MgO                            | 1.27  | 1.33  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.82  | 0.75  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.47  | 0.43  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.43  | 0.41  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.32  | 0.31  |
| MoO <sub>3</sub>               | 0.15  | 0.12  |
| SeO <sub>2</sub>               | 0.14  |       |
| CaO                            | 0.09  | 0.07  |
| NiO                            | 0.06  | 0.05  |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0.02  | 0.01  |

$$E_{MF}^{\ominus}=E_{+}^{\ominus}-E^{\ominus}=0.740\text{V}-0.138\text{V}=0.602\text{V},$$

(8)

由  $\lg K^{\ominus}=zE_{MF}^{\ominus}/0.059\ 2$ , 分别带入  $z$  和  $E_{MF}^{\ominus}$  数值, 计算得出  $K^{\ominus}=4.74\times10^{10}$ , 可知  $K^{\ominus}$  值很大, 说明  $\text{SO}_2$  还原亚硒酸的反应进行的很完全。

此外, 一般含硒样品中同时含有碲、铜等元素, 当溶液中酸度较高时, 亚硫酸钠并不能将碲、铜还原出来, 因此选用亚硫酸钠作为还原剂, 可以得到较好的分离和回收率, 排除这些元素对还原硒的干扰(季金华和陈礼宽, 1998; 张佳峰等, 2011; 郑雅杰和陈昆昆, 2012)。在反应过程中会发现, 当加入亚硫酸钠后, 会发现溶液变成红色悬浊液, 随着反应时间增加, 会有灰黑色晶体生成, 溶液由红色变成无色透明。由于其反应温度、反应时间、HCl 浓度和亚硫酸钠加入量等因素直接影响还原反应, 因此在固定的搅拌速度下, 对反应条件进行优化, 得出亚硫酸钠还原硒反应的最佳条件。

**2.2.1 反应温度对硒还原的影响** 在实际硒还原回收的生产中, 温度过高或过低都会影响硒的产率, 因此在 HCl 浓度  $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、还原时间 20 min 和亚硫酸钠加入量(质量比)  $\text{Na}_2\text{SO}_3:\text{Se}=8:1$  条件

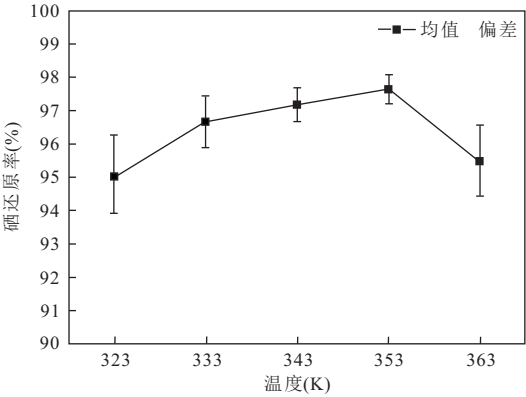


图 3 温度对硒还原率的影响

Fig.3 Effect of temperature on reduction rate of selenium

下, 考察了温度对硒还原率的影响, 实验结果如图 3 所示。

从图 3 可知, 当温度由 323 K 上升到 353 K 的过程中, 还原率逐渐升高, 353 K 时为  $97.63\pm0.41\%$  ( $n=3$ ); 温度继续升高, 还原率却不升反降。主要原因是温度过高, 亚硫酸钠分解变快使有效还原成分  $\text{SO}_2$  在反应溶液中停留时间变短,  $\text{SO}_2$  的利用率降低, 侯晓川等(2010)也得出了相似的结论, 即硒还原率先随温度升高而增加, 当温度过高时反而下降。故最佳温度选择为 353 K。

**2.2.2 反应时间对硒还原的影响** 在还原温度 353 K、HCl 浓度  $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和亚硫酸钠加入量(质量比)  $\text{Na}_2\text{SO}_3:\text{Se}=8:1$  条件下, 考察了反应时间对硒还原率的影响, 如图 4 所示。

从图 4 可知, 反应时间由 5 min 增长为 10 min 时, 硒的还原率变化并不大, 而当时间增加为 15 min 时, 硒还原率有明显的升高, 达到了  $98.43\pm0.37\%$  ( $n=3$ ), 再继续增加反应时间, 硒的还原率基本稳定, 表明反应在 15 min 后达到了动态平衡。李倩等(2011)从硒酸泥制备粗硒时, 也发现回收率达到一定值后时间则不再是主要影响因素。其可能原因一方面是受其他离子竞争作用的影响(侯晓川等, 2010), 另一方面是由于亚硒酸自身被还原彻底需要一定的时间。因此选择最佳的反应时间为 15 min。

**2.2.3 HCl 浓度对还原的影响** 考察了在反应温度



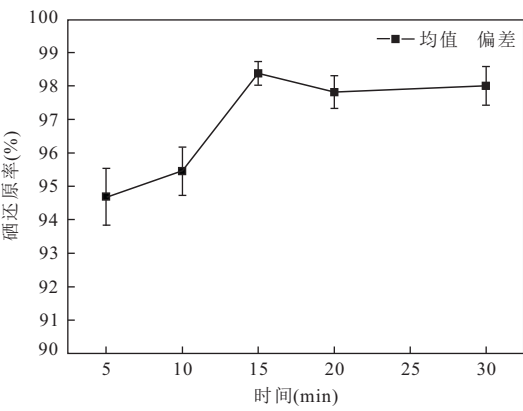


图 4 时间对硒还原率的影响

Fig.4 Effect of time on reduction rate of selenium

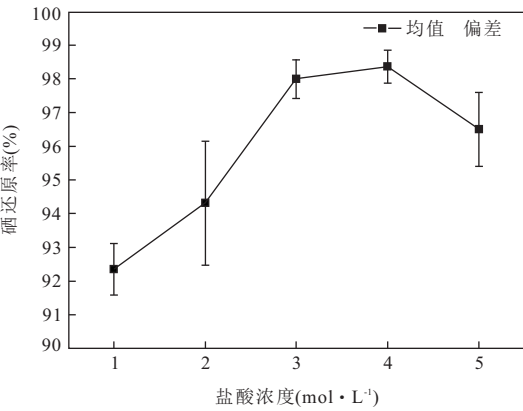


图 5 盐酸浓度对硒还原率的影响

Fig.5 Effect of HCl concentration on reduction rate of selenium

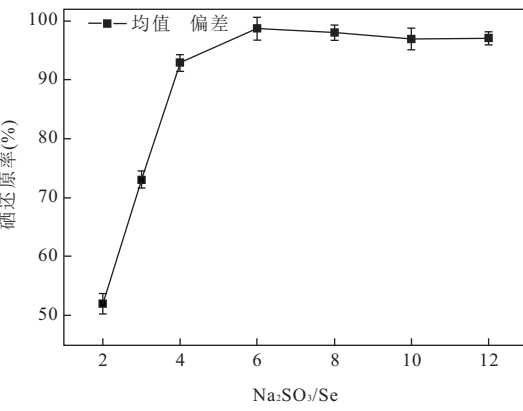


图 6 还原剂用量(质量比)对还原的影响

Fig.6 Effect of mass ratio between Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> and Se on reduction of selenium

为 353 K、反应时间为 15 min 和亚硫酸钠加入量(质量比)Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> : Se=8 : 1 条件下,HCl 酸度对还原反应的影响,如图 5 所示。

由图 5 可知,随着盐酸浓度增加,硒的还原率不

表 3 还原回收实验实际应用效果

Table 3 The actual application effect of recovery experiments

| 实验       | 实验 1  | 实验 2  | 实验 3  | 均值    | 偏差   |
|----------|-------|-------|-------|-------|------|
| 回收率(%)   | 70.94 | 75.1  | 72.77 | 72.94 | 2.09 |
| 滤液含硒率(%) | 12.55 | 10.78 | 9.17  | 10.84 | 1.69 |

注:还原条件:温度 353 K;时间 15 min;HCL 浓度 4 mol · L<sup>-1</sup>;  
Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> : Se=6 : 1.

断升高,当 HCl 浓度增加为 4 mol · L<sup>-1</sup> 时,硒还原率最高为 98.43±0.49 %;当浓度大于 4 mol · L<sup>-1</sup> 时,还原率开始降低.李倩等(2011)研究可知,当溶液中 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度达到 150 g · L<sup>-1</sup> 后沉硒率开始降低.因此实验中选择最佳盐酸浓度为 4 mol · L<sup>-1</sup>.

**2.2.4 无水亚硫酸钠加入量对硒还原的影响** 在氧化还原反应中,如果还原剂量太少,会导致还原反应不完全,达不到还原目的;而如果还原剂过量,一方面会造成资源浪费,另一方面还可能引起副反应发生,影响还原率和产物纯度.通过改变亚硫酸钠的加入量,考察了还原剂用量 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> : Se(质量比)对硒还原率的影响,实验结果如图 6 所示.其他还原条件:反应温度 353 K、反应时间为 15 min 以及 HCl 浓度为 4 mol · L<sup>-1</sup>.

从图 6 可知,随着亚硫酸钠加入量 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> : Se 比值(质量比)的增加,硒的还原率呈现先快速增大然后缓慢降低并趋于稳定.当比值为 6 时,硒还原率升至最高 98.48±1.95 % (n=3),所以还原实验中亚硫酸钠加入量(质量比)Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> : Se 的最佳比值为 6 : 1.

分析其可能的原因是随着还原剂亚硫酸钠加入量的增加,亚硫酸钠与盐酸反应产生 SO<sub>2</sub> 气体对溶液的搅拌变得越来越剧烈,提高了气、液传质效率和 SO<sub>2</sub> 气体在还原体系中的浓度,加速了 H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 与 SO<sub>2</sub> 的还原反应,因而硒的还原率不断增加(侯晓川等,2010).当亚硫酸钠加入量继续增大时,一方面由于溶液中亚硫酸钠的浓度过高,反应过于剧烈,其生成二氧化硫的速率加快,而导致二氧化硫快速的从反应体系中溢出,从而降低了二氧化硫还原硒的有效时间,降低硒的还原率;另一方面,亚硫酸钠的量过多时,它会与硒会发生反应生成 Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> (黄开勋和徐辉碧,2009): Se+Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>=Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>. 导致还原得到的硒有一部分又返回到溶液中,Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 能溶解多种硒单质及其化合物(Chen *et al.*, 2006), 郑雅杰和陈昆昆(2012)研究发现在一定条件下, 66.78% 的硒可被浸出;上述两个方面共同作用使硒的还原率出现下降趋势。

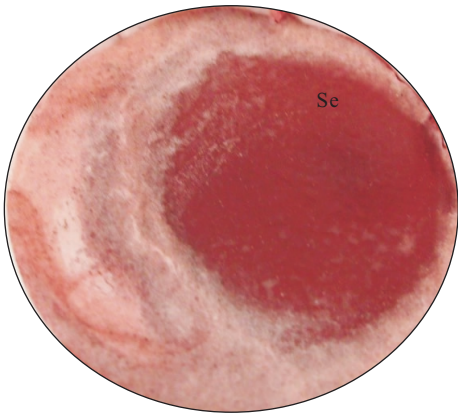


图 7 无定型红色硒单质实物

Fig.7 The object picture of amorphous red elemental selenium

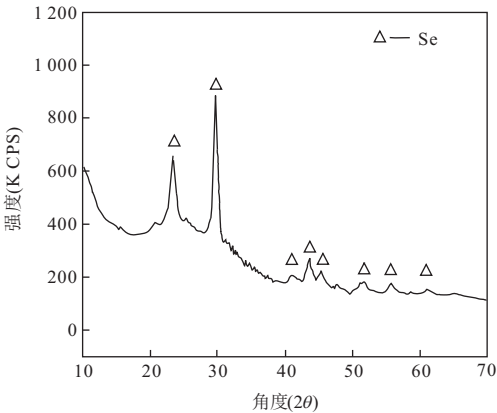


图 8 模拟实验产物硒单质的 XRD 谱

Fig.8 XRD spectrum of Se in simulant experiment

2.3 实际实验效果

通过以上实验,确定出亚硫酸钠还原硒的优化条件:还原温度 353 K,还原时间 15 min,HCl 浓度  $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,亚硫酸钠加入量(质量比) $\text{Na}_2\text{SO}_3:\text{Se}$  为 6 : 1.在此还原条件下,对恩施石煤样品燃烧实验后的吸附剂进行还原,反应过程中,加入亚硫酸钠后,会发现溶液变成红色悬浊液,随着反应时间的增加,未发现有灰黑色晶体硒生成,可能是因为硒的量较少,分散在溶液中,形成了硒的胶体溶液.反应结束后,将溶液进行真空抽滤,则得到红色无定型硒粉,硒的回收率达到了  $72.94\pm2.09\%$ ,同时测定了抽滤液中的残留硒含量,为总硒的  $10.84\pm1.69\%$ (表 3,图 7).

而对于燃烧扩大试验其影响因素较多,包括煤燃烧装置规格、技术参数、环境问题及其他金属的同步回收等尚需进一步研究.

2.4 硒的 XRD 分析

恩施富硒石煤样品燃烧吸附还原实验中,还原

出的硒单质则为无定形硒.图 8 中仅存在硒的特征峰,未见有其他物质的衍射峰,说明在该实验条件下,所得到的硒单质结晶度比较高;同时对比硒的标准卡片,发现此硒单质晶体类型为六方晶系.

2.5 硒的 SEM-EDS 分析

如图 9a,发现硒多为块状,颗粒较大,粒径可达  $20\text{ }\mu\text{m}$  以上.对其进行 EDS 分析,发现除了有硒元素外,仅有少量的碳杂质,硒的质量分数达  $93.61\%$ (图 9b).如图 10a,发现生成的无定形硒单质主要以球形颗粒存在且分布较均匀,其粒径小于  $1\text{ }\mu\text{m}$ .对其进行 EDS 分析,发现硒为主要元素,同时还存在碳、氧、锌、硅、硫等元素,硒元素的质量分数为  $64.30\%$ (图 10b).因此还原产物硒的晶型、纯度等特性是受反应体系各种条件共同影响的.

4 结论

(1)恩施石煤主要特点:硅铝含量较高,灰分高、

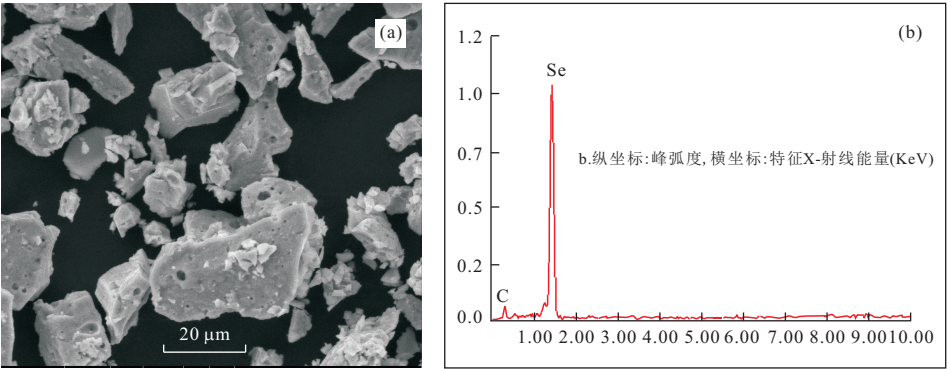


图 9 模拟实验产物硒的 SEM 图像(a)和 EDS 谱图(b)

Fig.9 SEM image (a) and EDS spectrogram (b) of elemental Se in simulant experiment

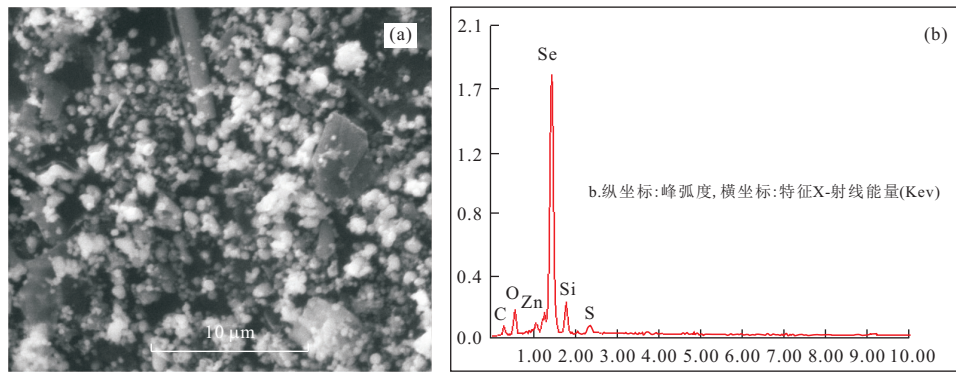


图 10 恩施石煤燃烧烟气吸附实验中产物硒的 SEM 图像(a)和 EDS 谱图(b)

Fig.10 SEM image (a) and EDS spectrogram (b) of amorphous Se in combustion flue gas adsorption of Se-rich stone coal from Enshi

挥发分低、热值低,且硫和硒含量高,不宜直接燃烧,因此研究其综合利用是非常有意义的。(2)由模拟实验确定了还原硒的优化条件:温度 353 K,时间 15 min,HCl 浓度  $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,质量比  $\text{Na}_2\text{SO}_3:\text{Se}$  为 6:1,且硒的还原率高达  $98.48\pm1.95\%(n=3)$ 。(3)实际实验得到了较好的效果,硒回收率达为  $72.94\pm2.09\%(n=3)$ ,因此,这是一条回收制备硒的新的有效途径。由 XRD 和 SEM-EDS 分析知产物硒的晶型、纯度等受反应体系的影响。若此工艺能够在工业上得以广泛应用,相信必将会缓解国内硒资源紧缺的现状。

致谢:感谢中国地质大学(武汉)汤志勇教授在仪器测试等方面给予的指导和帮助,感谢匿名审稿人对文章进行指导和帮助。

References

Chen,P.,Tang,X. Y.,2002.Selenium in Coal of China.*Coal Geology of China*,14(Suppl.):29–32 (in Chinese with English abstract).

Chen,Y.W.,Li,L.,D’Ulivo,A.,et al.,2006.Extraction and Determination of Elemental Selenium in Sediments—A Comparative Study.*Analytica Chimica Acta*,577(1):126–133.doi:10.1016/j.aca.2006.06.020

Deng,F.,Liu,Y.J.,1998.The Current Situation and Improvement of the Technology of Recovering Gold and Silver from Anode Mud in the Principal Plants Abroad.*Gold*,19(5):37–41 (in Chinese with English abstract).

Feng,C.X.,Liu,J.J.,Liu,S.,et al.,2002.An Outline of Selenium Resources and Its Exploitation and Utilization.*Geology and Resources*,11(3):152–156 (in Chinese with English abstract).

Feng,C.X.,Liu,S.,Hu,R.Z.,et al.,2010.Geochemistry of

Lower Cambrian Se-Rich Black Rock Series in Zunyi, Guizhou Province, Southwest China; The Petrogenesis and Enrichment Mechanism of Selenium. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*,35(6):947–958 (in Chinese with English abstract).

Gao,Y.,Wu,H.,Gu,H.,et al.,2009.Recovering High Purity Selenium from Scrap Alloys. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, (3): 42–44 (in Chinese with English abstract).

Ge,K.Y.,Yang,G.Q.,1993.The Epidemiology of Selenium Deficiency in the Etiological Study of Endemic Diseases in China. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 57(Suppl.2):259–263.

GhoshDastidar,A.,Mahuli,S.,Agnihotri,R.,et al.,1996.Selenium Capture Using Sorbent Powders;Mechanism of Sorption by Hydrated Lime. *Environmental Science & Technology*,30(2):447–452.doi:10.1021/es950129m

Guo,Y.,Bao,Z.Y.,Ma,Z.Z.,et al.,2012.Geochemical Characteristics of Selenium in the Soil-Plants System of Enshi Area, Hubei Province. *Geological Bulletin of China*, 31(1): 151–155 (in Chinese with English abstract).

Han,J.,Wang,G.H.,Xu,M.H.,et al.,2009.Experimental Study of As and Se’s Vaporization during Coal Combustion and Pyrolysis. *J. Huazhong Univ. of Sci. & Tech. (Natural Science Edition)*, 37(5): 113–115 (in Chinese with English abstract).

Hou,X.C.,Xiao,L.S.,Gao,C.J.,et al.,2010.Thermodynamics and Application of Selenium Reduction from Leaching Solution of Smelting Dust of Ni-Mo Ore. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 20(12): 2431–2437 (in Chinese with English abstract).

Hua,S.G.,Wang,L.J.,Jia,X.F.,et al.,2012.Occurrence and Enrichment Mechanism of Gold in the Qiuling Carlin-

- Type Gold Deposit, Zhen'an County, Shaanxi Province, China, *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 37(5): 989—1002 (in Chinese with English abstract).
- Huang, K. X., Xu, H. B., 2009. Selenium: Its Chemistry, Biochemistry and Application in Life Science (Second Edition). Huazhong University of Science Press, Wuhan, 10—13 (in Chinese).
- Inorganic Chemistry Teaching and Research Section of Dalian University of Technology, 2006. Inorganic Chemistry (Fifth Edition). Higher Education Press, Beijing, 204 (in Chinese).
- Ji, J. H., Chen, L. K., 1998. Preliminary Test of the Se Extraction from Anode Mud with Trial Wet Method. *Jiangsu Geology*, 22(2): 88—90 (in Chinese with English abstract).
- Lenz, M., Lens, P. N. L., 2009. The Essential Toxin: The Changing Perception of Selenium in Environmental Sciences. *Science of the Total Environment*, 407(12): 3620—3633. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.07.056
- Li, Q., Zhang, B., Min, X. B., et al., 2012. Leaching Process of Selenium Residue. *Journal of Central South University*, 19: 2440—2446. doi:10.1007/s11771-012-1294-9
- Li, Q., Zhang, B., Shen, W. Q., et al., 2011. Novel Technology for Preparation of Crude Se from Selenium Acid Mud. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 42(8): 2209—2214 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y. Z., Tong, H. L., Zhuo, Y. Q., et al., 2006. Experimental Study on Simultaneous Removal of Sulfur and Trace Selenium Element. *Journal of Engineering Thermophysics*, 27(Suppl. 2): 223—226 (in Chinese with English abstract).
- Liu, J. J., Feng, C. X., Zheng, M. H., 2001. The Studying Situation on Selenium Resource and Its Exploiting and Utilizing Prospect. *World Sci-Tech R & D*, 23(5): 16—21 (in Chinese with English abstract).
- Nriagu, J. O., Pacyna, J. M., 1988. Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils by Trace-Metals. *Nature*, 333(6169): 134—139.
- Pacyna, J. M., Pacyna, E. G., 2001. An Assessment of Global and Regional Emissions of Trace Metals to the Atmosphere from Anthropogenic Sources Worldwide. *Environmental Reviews*, 9(4): 269—298. doi:10.1139/a01-012
- Peng, Z. Q., 2000. Trace Elemental Selenium and Enshi Se Resource. *Hubei Social Sciences*, (6) 41—42 (in Chinese).
- Qin, H. B., Zhu, J. M., Zhu, Y. X., et al., 2009. Advances in Research on Atmospheric Selenium. *Earth and Environment*, 37(3): 304—314 (in Chinese with English abstract).
- Tan, J. A., Zhu, W. Y., Wang, W. Y., et al., 2002. Selenium in Soil and Endemic Diseases in China. *The Science of the Total Environment*, 284(1—3): 227—235. doi:10.1016/S0048-9697(01)00889-0
- Thomson, C. D., 2004. Assessment of Requirements for Selenium and Adequacy of Selenium Status: A Review. *European Journal of Clinical Nutrition*, 58(3): 391—402. doi:10.1038/sj.ejcn.1601800
- Xiong, Q. J., Qiu, J. R., Xu, C. F., et al., 2006. Study on the Volatilization Behavior of Se under Oxygen-Combustion Atmosphere. *Journal of Engineering Thermophysics*, 27(Suppl. 2): 195—198 (in Chinese with English abstract).
- Xu, S. R., Shuai, Q., Huang, Y. J., et al., 2013. Se Capture by a CaO-ZnO Composite Sorbent during the Combustion of Se-Rich Stone Coal. *Energy & Fuels*, 27(11): 6880—6886. doi:10.1021/ef4013449
- Yang, C. J., Zhang, X., Lan, D. J., 2005. Present Situation and Trend of Selenium Removal Technique from Copper Anode Slime. *Sichuan Nonferrous Metals*, (1): 22—25 (in Chinese with English abstract).
- Yang, G. Q., Wang, S. Z., Zhou, R. H., et al., 1983. Endemic Selenium Intoxication of Humans in China. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 37(5): 872—881.
- Yang, X. E., Chen, W. R., Feng, Y., 2007. Improving Human Micronutrient Nutrition through Biofortification in the Soil-Plant System: China As a Case Study. *Environmental Geochemistry and Health*, 29(5): 413—428. doi:10.1007/s10653-007-9086-0
- Zhang, J. F., Zhang, B., Guo, X. Y., et al., 2011. Study on Crude Selenium Purifying by a Sulfite Sodium Leaching Method. *Rare Metal Materials and Engineering*, 40(1): 121—125 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. Y., Ren, D. Y., Zhong, Q., et al., 2001. Retention of Selenium Volatility Using Lime in Coal Combustion. *Environmental Science*, 22(3): 100—103 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Y. J., Chen, K. K., 2012. Selective leaching Se from Selenium Residue by Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> Solutions and Leaching Kinetics. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 22(2): 585—591 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Y. J., Chen, K. K., Sun, Z. M., 2011. Recycling Se and Te and Capturing Pt and Pd from Solution after Precipitating Gold by SO<sub>2</sub> Reduction. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 21(9): 2258—2264 (in Chinese).



with English abstract).

Zhu,J.M., Li, S. H., Zuo, W., et al., 2004. Modes of Occurrence of Selenium in Black Se-Rich Rocks of Yutangba. *Geochemica*, 33(6):634—640 (in Chinese with English abstract).

Zhu,J.M., Yin, Z. Y., Ling, H. W., et al., 2007. Investigation on the Origin of Selenium Accumulation in Yutangba Langscape Environment. *Earth and Environment*, 35(2):117—122 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈萍,唐修仪,2002.中国煤中的硒.中国煤田地质,14(增刊):29—32.

大连理工大学无机化学教研室,2006.无机化学(第五版).北京:高等教育出版社,204.

邓锋,刘英杰,1998.国外从阳极泥中回收金、银主要厂家工艺改进状况.黄金,19(5):37—41.

冯彩霞,刘家军,刘桑,等,2002.硒资源及其开发利用概况.地质与资源,11(3):152—156.

冯彩霞,刘桑,胡瑞忠,等,2010.遵义下寒武统富硒黑色岩系地球化学:成因和硒富集机理.地球科学——中国地质大学学报,35(6):947—958.

高远,吴昊,顾珩,等,2009.从含硒废料中回收制备高纯硒.有色金属(冶炼部分),(3):42—44.

郭宇,鲍征宇,马真真,等,2012.湖北恩施地区土壤—植物系统中 Se 元素的地球化学特征.地质通报,31(1):151—155.

韩军,王光辉,徐明厚,等,2009.煤燃烧和热解过程中 As 和 Se 的挥发实验.华中科技大学学报(自然科学版),37(5):113—115.

侯晓川,肖连生,高丛塔,等,2010.从镍钨矿冶炼烟尘浸出液中还原硒的热力学及应用.中国有色金属学报,20(12):2431—2437.

华曙光,王丽娟,贾晓芳,等,2012.陕西镇安丘岭卡林型金矿金的赋存状态和富集机理.地球科学——中国地质大

学学报,37(5):989—1002.

黄开勋,徐辉碧,2009.硒的化学、生物化学及其在生命科学中的应用(第二版).武汉:华中科技大学出版社,10—13.

季金华,陈礼宽,1998.湿法提取阳极泥中硒的探索性试验.江苏地质,22(2):88—90.

李倩,张宝,申文前,等,2011.硒酸泥制备粗硒新工艺.中南大学学报(自然科学版),42(8):2209—2214.

李玉忠,佟会玲,嵯玉群,等,2006.中温脱硫过程同时脱除痕量硒元素的试验研究.工程热物理学报,27(增刊2):223—226.

刘家军,冯彩霞,郑明华,2001.硒矿资源研究现状.世界科技研究与发展,23(5):16—21.

彭彰全,2000.微量元素硒与恩施硒资源.湖北社会科学(6):41—42.

秦海波,朱建明,朱咏喧,等,2009.大气环境中硒的存在形式、来源及通量.地球与环境,37(3):304—314.

熊全军,邱建荣,徐朝芬,等,2006.氧燃烧方式下重金属 Se 挥发行为的研究.工程热物理学报,27(增刊2):195—198.

杨长江,张旭,蓝德均,2005.铜阳极泥脱硒工艺现状和趋势.四川有色金属,(1):22—25.

张佳峰,张宝,郭学益,等,2011.Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 浸出法提纯粗硒工艺研究.稀有金属材料与工程,40(1):121—125.

张军营,任德贻,钟秦,等,2001.固硫剂对煤燃烧过程中硒挥发性的抑制作用.环境科学,22(3):100—103.

郑雅杰,陈昆昆,2012.采用 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液从硒渣中选择性浸出 Se 及其动力学.中国有色金属学报,22(2):585—591.

郑雅杰,陈昆昆,孙召明,2011.SO<sub>2</sub> 还原沉金后液回收硒碲及捕集铂钯.中国有色金属学报,21(9):2258—2264.

朱建明,李社红,左维,等,2004.恩施渔塘坝富硒碳质岩中硒的赋存状态.地球化学,33(6):634—640.

朱建明,尹祚莹,凌宏文,等,2007.渔塘坝微景观中硒的高硒成因探讨.地球与环境,35(2):117—122.