

硒与碲的生产

Д. М. 尤赫达諾夫 著

馮国魁 徐珍娥 譯

冶金工业出版社

統一書号：15062·596

定价：0.45 元

硒 与 碲 的 生 产

Л.М 尤赫达諾夫 著

馮国魁·徐珍娥 譯

陈 靜 技术校对

冶 金 工 業 出 版 社

“硒与碲的生产”一書介紹了稀有金屬硒和碲的一般知識，指出制取这两种金屬的原料的特点，闡明硒与碲生产过程的物理化学原理，並敘述了自陽極泥中回收硒与碲的各种工業方法。

本書供稀有金屬生产部門的工程师閱讀，亦可供稀有金屬冶煉專業的大學生与研究生參考。

原書的評閱者为技术科学副博士 O.M. 高良德和工程师 A.H. 列文。中譯本附有譯自苏联“有色金屬”雜誌第一期對於該書的書評，供讀者參考。

本書由馮國魁，徐珍娥譯，陳靜作技术校對。

Д.М. ЮХТАНОВ. ПРОИЗВОДСТВО СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА
硒与碲的生产 馮國魁 徐珍娥 譯

1957 年 3 月第一版 1959 年 4 月北京第二次印刷 2,200 册 (累計 4,240 册)

787 × 1092 • 1/32 • 72,000 字 • 印張 3 $\frac{22}{32}$ • 插頁 2 • 定價 0.45 元

北京五三五工厂印

新华書店發行

書号 0596

冶金工业出版社出版 (地址: 北京市灯市口甲 45 号)

北京市書刊出版业營業許可証出字第 093 号

目 录

序言	5
硒总論	6
历史簡述	6
物理性質	6
主要化合物的性質	10
硒的生产及应用	14
碲总論	18
历史簡述	18
物理性質	18
主要化合物的性質	20
碲的生产及应用	24
提制硒与碲用的原料的特性	26
硒的矿石与矿物	29
碲的矿石与矿物	30
銅电解厂陽極泥的特性	32
硒与碲生产过程的物理化学原理	37
自陽極泥回收硒与碲的方法簡述	37
陽極泥的脫銅	42
在处理陽極泥的各个不同阶段中硒与碲的行为	44
單体硒与碲的提制	51
自陽極泥回收硒与碲的实际資料	63
預先硫酸化再使硒昇华的陽極泥处理法	63
陽極泥与純鹼燒結以回收硒的方法	85
陽極泥的灰吹处理法	89

脫銅陽極泥在熔煉時用氧化和昇華回收硒的方法.....	93
陽極泥在爐床上氧化焙燒以回收硒與碲的方法.....	95
生產硒與碲的各種工業方法的分析批判和評價.....	104
參考文獻.....	114
В.Н. 斯米爾諾夫等對本書的意見	116

序 言

在稀有金屬中，硒与碲是特別重要的。虽然硒約在 135 年前才被發現，但目前它已被应用在 不同的国民經济部門中。硒被用来制造光电管、电视、訊号及自动化裝置中的硒整流器，並用於电器工業、冶金工業、玻璃与橡膠的生产及医疗方面等等。国民經济对碲的需要量也很大。

在苏联共产党第十九次代表大会關於第五个五年計劃的指示中，規定要大大增加各种金屬的产量，並指出必須自矿石中綜合回收各种金屬。

銅的共生物硒与碲的生产，主要是基於自銅电解生产中的陽極泥来回收，並且这与由矿石生产銅的过程中，以及处理电解精煉所得陽極泥时，硒与碲的损失有直接的关系。

本書引述了硒与碲的一般概念，指出原料的特性，闡明硒与碲生产过程的物理化学原理，並叙述了自陽極泥回收硒与碲的各种不同的工業方法。

作者对評閱人 C.M.高良德与 A.И.列文所給予的宝贵意見和指示表示謝意。

讀者若能向作者指出此書的缺点，作者將深为感激。

硒 总 論

历史簡述

1817年，貝齐里烏斯發現法隆（瑞典）矿区出产的黄銅矿在焙燒时（为了制取生产硫酸用的二氧化硫），鉛室的壁和底上附着有紅色的殘泥，但在焙燒其他矿区的黄鉄矿和含銅黄鉄矿时，却看不到有此种殘泥。若將殘泥加热，則逸出近似腐爛的蘿卜發出的臭气。

对殘泥进行了詳細的研究以后，确定其中含有一种新的元素，此元素的性質与不久前所發現的元素一碲一的性質非常相似。仿照碲（取自希臘文 *tellus*—地球）的例子，为这个新發現的元素命名叫硒，从希臘文譯出的意义就是“月亮”。

直到近代，硒在工業中的需用量还不大，只是在發現了一些新的应用范围以后，硒的生产才自本世紀初叶开始不断地增長。

物理性質

对硒來說也与硫一样，以其組成和分子結構随外界条件而变化为特征。蒸气密度的測定指明，於 900° 时，硒的蒸气主要由 Se_6 和 Se_8 的分子組成，於 500° 以下。則出現少量 Se_2 的分子，於 1000° 左右則生成一些單原子分子。硒分子的易变性是此元素具有多种同素異形体的原因。硒可分無定形的、玻璃狀的、可溶性的、灰色和紅色晶形的〔1〕。

無定形硒、玻璃狀硒和可溶性硒實質上是同一种形态，通常把它叫做“液态”硒，因为所有这些形态都沒有一定的熔点。硒在此种状态，於 $50-60^{\circ}$ 开始軟化，於 100° 可以流

动，而在 220° 变成液态。经过再熔化以后，此物料即長時間保持可塑状态並有金屬光澤。

如使硒自气态或溶液中迅速沉淀或析出，即得磚紅色粉末狀硒，此种硒在水中成渾濁状态，数小时内並不沉落。如加热至 50° ，它即变黑，並且变成性質与玻璃相似的糊狀物。如与二硫化碳、酒精、汽油或三氯甲烷相接触，無定形硒即变成（暗时慢，亮时快）紅色晶形变体。無定形硒的密度等於 4.3 克/厘米^3 。

將熔融硒迅速冷却即得玻璃狀硒。这是深灰色（几乎是黑色）的脆性物質，並有玻璃光澤及帶沙眼的断口，研磨时变成紅色粉末，按性質則与無晶形紅色硒相似。

將亞硒酸溶液还原即得可溶性硒。

於 $20-217^{\circ}$ 时，最稳定的硒变体是灰硒。它是从其他形态的硒經熔融，緩慢冷却至 210° 並在此溫度靜置后所得。呈菱形六面体結晶，具有金屬光澤，硒蒸气呈深紅色；在 0° 时比重为 4.80 。

硒的特性是它的电导随光度变化：在光的作用下其电导比在暗中增加到近 1000 倍。

硒微溶於二硫化碳和氰化物溶液中。

玻璃狀硒或晶形紅硒变成灰硒时，相应地放出 13.5 和 2.2 卡/克的热量。

紅硒結晶成两种單斜变体，比重为 $4.46-4.50$ ，於 $170-180^{\circ}$ 熔化。約加热至 120° ，紅硒开始变成六角晶形結構的灰硒。

單斜硒向六角晶形結構的灰硒的轉變，在 120° 时於一小时内完成，於 65° 則延至 17 天以上。玻璃狀硒於 23° 时，

慢慢結晶成單斜體，在 43° 時成六角體，在兩溫度之間則為兩種晶形的混合物。

在室溫，硒的各種變體都能保持它們的存在，但從熱力學來看，在此條件下最穩定的只有六方體灰硒。

上面已講過，六角體硒於 217° 熔化，單斜體硒在 $170-180^{\circ}$ 之間熔化。圖 1 所示為硒的各種變體的蒸氣壓與溫度之間的關係圖。上方的曲線是表示無定形硒的狀態；此種變體沒有一定的熔點，並且根據某些研究者〔2〕的資料，無定形硒於 $240-250^{\circ}$ 變成液態。硒的所有其餘的同素異形体都在 217° 熔化。液態硒在熔點時有較高的黏度，在一般條件下冷卻，變成無定形變體；如冷卻極緩慢則出現六角晶形的變體。無定形硒變為六角晶形的硒時，放出大量的熱，這點由圖 2 的曲線易於看出，圖中橫座標表示恆溫器中的溫度，縱座標表示記錄硒的溫度的電流計指針的偏轉。如硒逐漸加熱，由於在相當於 96° 之點有熱放出，硒的溫度約上升至 150° ，因而電流計指針突然劇烈偏轉。此時，硒由糊狀物變成液體，經過幾分鐘後重新凝固。這一轉變的結果，硒變成六角晶形。硒的此種形態的熔化潛熱為 15.4 卡/克。

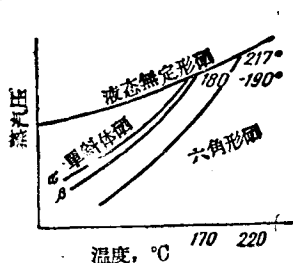


圖 1 硒的各種變體的蒸氣壓（略圖）

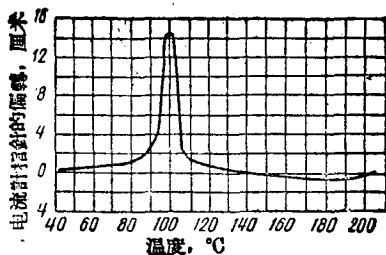


圖 2 硒的無定形變體向金屬硒的變化

根据不同研究者的資料， 硒的沸点在 680—688° 範圍內。表 1 所列為硒的蒸氣壓與溫度的關係。

表 1

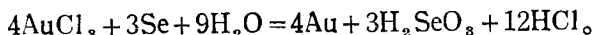
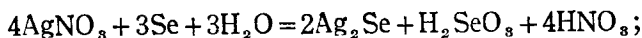
硒的蒸氣壓與溫度的關係

溫 度, °C	蒸 氣 壓 水銀柱高(毫米)	溫 度	蒸 氣 壓 水銀柱高(毫米)
217.4	0.0055	620.0	313.0
390.0	3.0	660.0	559.0
440.0	11.0	680.0	760.0
590.0	42.0	710.0	970.0

硒的蒸發潛熱在沸點時為 211.5 卡/克。

在室溫下，氧對硒無作用；在空氣中加熱，硒燃燒變為二氧化硒。硒與鹵素生成鹵化物，硒與各種金屬易生成硫化物型的化合物——硒化物。

硒能使銀鹽和金鹽的水溶液還原，生成硒化銀和金屬金：



硒同金屬氧化物或碳酸鹽加熱，可得硒化物和亞硒酸鹽的混合物；如有強氧化劑參與，則生成硒酸鹽。鹽酸和弱硫酸對硒不起作用；無定形紅硒能溶於濃硫酸。硝酸使硒氧化成亞硒酸；硒也溶於濃的鹼溶液中。

硒無毒，但硒化氫、鹼金屬的亞硒酸鹽及硒酸鹽毒性很劇烈；中毒的症狀和砷中毒同。

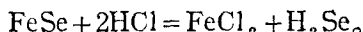
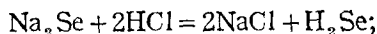
主要化合物的性質

硒按其化學性質與硫相似，並且介於硫和碲之間。硒在週期表中屬第六族；原子量為 78.96。

硒和氫。硒同氫化合生成硒化氫：



硒與氫相互作用在 250° 時開始。在低溫反應進行緩慢。溫度昇高，反應速度加快，但由於反應的可逆性，硒化氫的分解逆反應速度也加快。如以硒和氫相互作用制取硒化氫，最適當的溫度是 573° 。制取硒化氫最簡便的方法是用鹽酸分解金屬硒化物 [3]：



硒化氫是無色氣體，有與硫化氫相似的臭味，對人體起強烈的生理作用。硒化氫被冷卻即濃縮成無色液體。硒化氫的熔點是 -66° ；沸點為 $+42^\circ$ 。在 4° 時，1 體積水可溶解 3.77 體積的硒化氫，於 22.5° 可溶 2.7 體積。

硒化氫的離解常數比硫化氫的離解常數大，等於 $K_1 = 2 \times 10^{-4}$ （硫化氫是 $K_1 = 1 \times 10^{-7}$ ）。因此，硒化氫的水溶液比硫化氫水溶液的酸性更大。硒化氫不大穩定，比硫化氫容易分解。硒化氫只在有水分存在時與氧發生反應。

已知有硒化氫的酸性鹽和中性鹽類（ $\text{Me}^+ \text{HSe}$ 及 $\text{Me}_2^+ \text{Se}$ ）。鹼金屬及鹼土金屬的硒化物，與硫化物一樣，容易與氫再化合，生成多硒化物。硒化物按其性質與硫化物很相近，但較不穩定，並很快被空氣氧化。使硒與金屬直接作用，即可獲得硒化物。

硒与氧。 硒与氧的最重要化合物是二氧化硒 SeO_2 ；一氧化硒 SeO 於室溫不能存在。

將單體硒在氧气流或空气流中燃燒即得二氧化硒。用此法得到的氧化物易溶於水，生成亞硒酸 H_2SeO_3 。

二氧化硒在水中的溶解度，根据艾塔尔德 (Этард) 的資料，在 -3 到 $+32^\circ$ 之間可按下式算出[2, 原書 813 頁]:

$$S = 45.0 + 0.7692 t,$$

式中 S ——溶解度，100 克溶液中的克数；

t ——溫度。

根据同一作者的實驗資料，溶解度与溫度的关系数字如下：

溫度, $^\circ\text{C}$	10	0	10	20	25	40	60	90
溶解度, 100克溶液 中的克数	42.2	47.4	55.0	62.5	67.0	77.5	79.3	79.4

二氧化硒是無色晶形物質。二氧化硒在加热时不熔化，昇華成白色長針狀；昇華溫度为 315° 。在加壓下加热至 $340-350^\circ$ 二氧化硒熔化，呈深的橙黃色。二氧化硒的蒸气是黃綠色的，有如腐爛的蘿卜所特有的臭味。

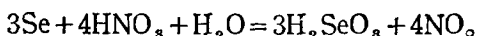
自單斜變體所得的二氧化硒生成热为 $+56.2$ ，自無定形變體—— $+57.25$ ，白灰硒變體—— $+55.8$ 千卡/克分子。

根据 А.Г. 阿梅林 (Амелин) 和 М.И. 別略科夫 (Беляков) 的資料 [4]，二氧化硒蒸气压与溫度的关系数字如下：

溫度, $^\circ\text{C}$	172.9	198.4	198.9	223.8
SeO_2 蒸气压, 水銀柱高(毫米)	0.37	1.71	1.92	8.22

根据上述作者的資料，蒸發潛热等於 25.35 千卡/克分子。

用稀硝酸使硒氧化可得亞硒酸：

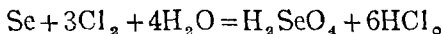


將溶液蒸發，亞硒酸結晶成無色六角柱體。晶体在湿空气中潮解，在干空气中則風化。亞硒酸在加熱時分解，生成水和二氧化硒。亞硒酸弱於亞硫酸；其离解常数[2, 原書816頁] 为 $K_1 = 4 \times 10^{-3}$ 和 $K_2 = 0.9 \times 10^{-8}$ 。

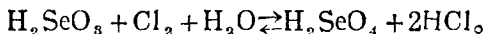
亞硒酸鹽的溶解度与亞硫酸鹽的溶解度相近。鹼金屬亞硒酸鹽在水溶液中由於水解而發生鹼性反应。

四价硫的衍生物 SO_2 和 H_2SO_3 的特点是还原性較强於氧化性，然而 SeO_2 和 H_2SeO_3 易被二氧化硫和硫酸亞鉄还原成單体硒。 SeO_2 和 H_2SeO_3 只在使用强氧化剂時才能被氧化。

單体硒若用氯水处理，結果会得到硒酸：

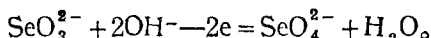


單体氯也能將亞硒酸氧化：

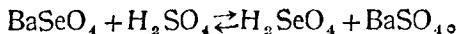


亞硒酸与單体氯的相互作用，將在下面作較詳細的敘述。

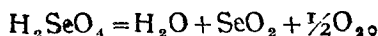
亞硒酸可用高錳酸鹽、次氯酸鹽等等，以及用电解法氧化成硒酸：



为了制取 H_2SeO_4 ，要沉淀出它的鋇鹽或鉛鹽，然后再用硫酸分解：



由於 BaSO_4 和 PbSO_4 的溶解度較小於 BaSeO_4 和 PbSeO_4 的溶解度，所以反应平衡向右方移动。硒酸溶液如在大气压力下蒸發，在排出全部水分之前，硒酸即开始分解：



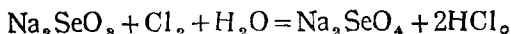
如在真空中蒸發，生成無水 H_2SeO_4 ，呈無色六角形晶体，在 57° 時即熔化。硒酸極易與水化合，生成水合物： $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ；它与硫酸一樣，能自有机物中夺取水分，使其碳化。無水硒酸加热到 260° 以上，即分解成氧、水及二氧化硒。

硒酸的特点是有强氧化性；它能溶解各种金屬，包括金子，而本身还原成 H_2SeO_3 。

硒酸可以被下列还原剂，即 H_2S 和 HCl 还原成亞硒酸（ SO_2 不能將硒酸还原）。

於 15° 時，从 $\text{SeO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 生成硒酸的生成热等於 3.06 卡，从 $\text{Se} + 2\text{O}_2 + \text{H}_2$ 的生成热为 128.86 卡，以及从 $\text{Se} + 3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 的生成热为 9.86 卡 [2, 原書 815 頁]。

將 Se , SeO_2 ，或硒化物与 KNO_3 或 Na_2O_2 熔合即可得硒酸鹽，也可由氯或其他氧化剂处理硒化物的碱溶液得出：



按結晶形狀、結晶水含量、水中的溶解度及許多其他性質來說，硒酸鹽与硫酸鹽相似；硒酸鹽与硫酸鹽一樣會生成硃类的复鹽。与硫酸鹽所不同的是硒酸鹽很容易分解並放出氧。

圖 3 所示为硒酸钠在水中的溶解度与溫度的关系（据芬克 ФУНК）[2, 原書 855 頁]。

硒与鹵素。 硒的鹵化物是將硒与相应的鹵素直接化合所得。已知硒的鹵化物有 SeF_6 ， SeF_4 ， SeCl_4 ， SeBr_4 ， SeCl_2 及 SeBr_2 。硒的鹵化物在性質方面与硫的鹵化物相似，但由於硒有較强的鹼性，它們是比較稳定的。几乎所有

的鹵化物都易水解。

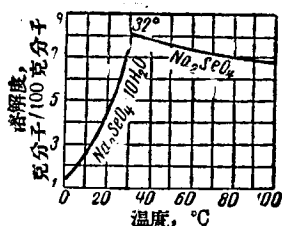


圖 3 硒酸鈉在水
中的溶解度

硒的生产及应用

硒是比較新的元素，在 135 年前才被發現。直到最近为止由於硒在工業中应用不广，所以产量比較少。然而，現在硒的应用范围正在不断扩大，它的需用量也在不断地增加 [5, 6, 7]。

在資本主义国家中，主要的产硒国家是美国和加拿大。这些国家中硒的产量除了硒的需用量以外，还取決於粗銅的产量。美国 1947 年硒的生产达到最高水平，年产 260 吨，加拿大於 1942 年生产 225 吨。其他国家（芬蘭、瑞典、德国、澳大利亞等）硒的产量較少。

硒有数种变体，但只是玻璃狀 硒和六角形硒 有工業意义。非晶形紅硒的产量不多。

硒的最显著的性質是光对它的电导有特殊影响。因此，硒可作光电管，用以測定各种光源的强度，用於电视方面，制光度計，制信号裝置和自动化裝置，以及用於电子学等方

面。这些仪器的作用原理是改变硒片（与电源和相应的动作机件相連）的照度。

在第二次世界大战前，硒主要用於玻璃工業、橡膠工業及化学工業部門中。

玻璃加硒能消除鉄雜質所引起的綠色（每吨玻璃需硒 50—150 克）。过量的硒可使玻璃变粉紅色。向配料內加硒也能使玻璃达到紅宝石色。

硒与硫化鎘混合物所制出的玻璃，能很好地透过光譜中的紅色部分，使得紅色向其他顏色过渡的界限很明显，因此用硒制造鉄路和航海用的信号灯的透鏡。

吸光性能最强，裝飾用的黑色玻璃成分中有 0.6% 硒和 0.1% 碳酸鈷。

玻璃工業主要是使用單体硒，極少量是用亞硒酸鋇及亞硒酸鈉。

陶瓷工業也用一些硒，它是彩釉的成分之一，用来塗瓷器和陶器。

橡膠工業是硒的一个大量需用者，含硒濃度为 0.1—2.0%，就能提高橡膠的抗热、抗氧化及耐磨性能，並增加可塑性。單用硒或与硫混合，可在制造輪胎、耐油材料，絕緣器材等时作二次硫化剂使用。

硒橡膠可以做採矿机械、电錘、採砂船及移动电焊設備等移动用电纜的包皮。

二乙基二硫代氨基甲酸硒及許多其他种硒的有机化合物均用来加速橡膠的硫化过程。

硫代硒化鎘染料需要大量的硒。这种染料在抵抗热、太陽光及化学作用方面都很稳定。其顏色根据制造方法的不同