

# 铜冶炼副产物中硒元素富集与提纯工艺研究

崔纪义

云南铜业科技发展股份有限公司 云南昆明 650000

DOI: 10.32629/ems.v8i2.18505

[摘要] 铜冶炼产生的多种含硒副产物中硒赋存形态复杂且品位波动较大,在处理时可能带来环境风险,硒元素的高效富集与提取可提升资源综合利用水平,工艺通常涉及物相转化及杂质控制等关键环节,需选择合适的技术路线进行处理。本文基于铜冶炼副产物中硒元素资源化利用,系统研究氧化焙烧及湿法浸出等富集工艺原理与适用条件,并对化学还原及离子交换等提纯技术进行分析。

[关键词] 铜冶炼; 副产物; 硒元素; 富集; 提纯

铜冶炼副产物中硒赋存形态呈现多相共存及伴生杂质复杂等特征,回收利用采用传统粗放式处理方式,已难以满足资源高效利用的需求,针对铜冶炼过程中形成的阳极泥及含硒渣料等,需构建以选择性富集与高纯提取的工艺体系,根据调控硒的氧化还原行为及界面分配规律,实现硒与共伴生元素的有效解耦。在此背景下系统梳理氧化焙烧等富集路径的反应机理,并结合化学还原及溶剂萃取等单元的耦合应用,可提升硒回收率并稳定产品纯度,推动铜冶炼副产物资源化利用。

## 1 铜冶炼副产物中硒元素富集工艺

### 1.1 氧化焙烧富集

氧化焙烧富集根据调控硒及伴生元素的氧化还原行为,实现硒由金属态及亚硒酸盐态等向氧化态逐步转化,同时为后续湿法浸出等工艺创造适宜的物相基础,针对阳极泥等含硒物料,氧化焙烧工艺采用分级升温及强化气固接触的模式,合理匹配焙烧温度及保温时间等,以控制硒的氧化速率与挥发行为。典型氧化焙烧富集工况参数可概

括如下表1所示:

表1 氧化焙烧富集工况参数

工况编号	焙烧温度/°C	保温时间/min	富氧空气流量/m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	总风量/m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	物料装料量/kg	料层厚度/mm
A	520	60	120	600	180	80
B	560	50	140	650	200	90
C	600	40	160	700	220	100
D	640	35	180	750	220	100
E	680	30	200	800	220	100

表1参数组合可以看出焙烧温度由中低温逐步提高时,保温时间相应缩短,可提升富氧空气流量增强气固传质强度,以保证硒充分氧化,同时稳定装料量与控制料层厚度,

维持料层内部温度梯度与氧化反应界面均匀性。中等温度区间的工况侧重实现硒的平稳氧化,避免载体熔结,高温工况则依赖较高风量强化炉膛内的氧化介质供应,以匹配

缩短保温时间<sup>[1]</sup>。

### 1.2 湿法浸出富集

湿法浸出富集利用硒及伴生元素在不同浸出体系中的溶解行为差异,实现硒向液相选择性迁移,其通常采用弱氧化性介质,在控制浸出温度与液固比等的条件下,使硒以亚硒酸盐形态进入溶液,同时抑制铜或银等金属过量溶出,浸出过程中应调节浸出液浓度与氧化还原环境,以有效削弱硒与碲等元素之间的共溶,提升硒的富集程度。同时可采用机械搅拌方式促使固液界面更新,加快硒的溶解速率,连续浸出模式下硒逐步累积,而不溶残渣中包括难溶硫化物,可实现固液分离与杂质控制。湿法浸出体系对温度与时间的敏感性较低,工艺操作能够适应不同来源铜冶炼副产物的处理需求,根据对浸出参数的调节实现硒的初步浓缩,为后续提纯工序提供组成相对稳定的含硒溶液基础。

### 1.3 生物浸出富集

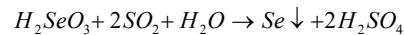
生物浸出富集利用特定微生物对硒及伴生元素的选择性转化能力,促进硒由固相向液相转移,针对含硒阳极泥等物料,生物浸出过程需在弱酸性环境中进行,根据微生物对载体的氧化作用间接破坏硒的赋存结构,使硒释放至浸出体系,该工艺可减少能耗与二次污染,并在较长周期内保持稳定运行。生物浸出过程中应调控菌种组成及溶液酸度,引导硒在溶液中持续累积并降低其他主量元素的溶出,实现硒的相对富集,还可采用充气搅拌方式提高浸出效率,改善微生物与固体颗粒间的接触条件来促进代谢产物均匀分布。此外生物浸出体系对物料粒度与矿相结构具有一定适应性,能够处理部分难浸副产,实现硒迁移与初步浓缩并兼顾环境友好性<sup>[2]</sup>。

## 2 铜冶炼副产物中硒元素提纯工艺

### 2.1 化学还原提纯

该提纯工艺可在富硒溶液中引入还原条件,使高价态硒转化为单质硒,实现有效分离,结合图1所示工艺流程,铜

阳极泥先经氯化气化处理,使硒以挥发性氯化硒形态进入烟气体系,而铜等则主要富集于氯化渣中并经电解方式回收,随后含硒烟气经低温冷凝形成冷凝物与冷凝气,其中冷凝物中硒处于较高氧化态。液相还原阶段需调控溶液酸度与还原剂投加条件,使溶解态硒发生定向还原反应生成难溶单质硒沉淀,其反应过程可表示为:



还可以在其他还原体系中由亚硫酸根实现硒的还原析出,气相冷凝后残余的含硒尾气可采用低碱吸收与还原联用方式,使气相硒转化于液相体系中,减少硒损失。提纯过程中应控制反应温度及还原剂加入速率,以保持硒的析出过程平稳,避免夹杂共沉,使单质硒可以较高纯度形式分离出来<sup>[3]</sup>。

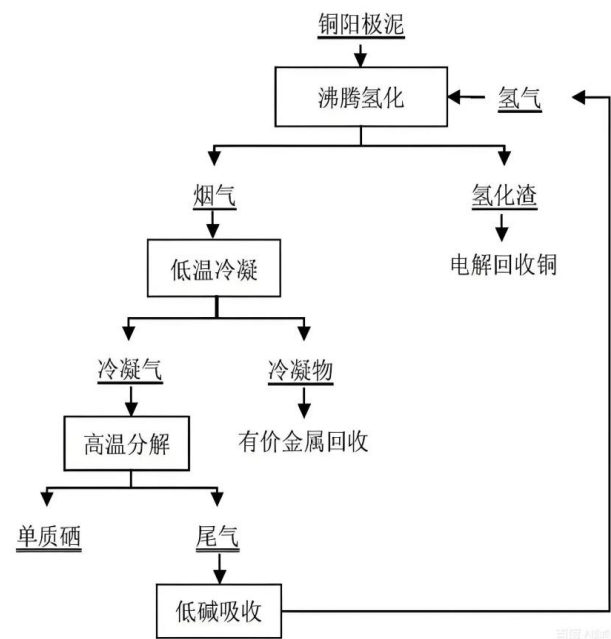
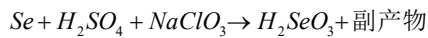


图1 化学还原提纯工艺流程图

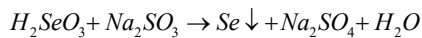
### 2.2 溶剂萃取提纯

溶剂萃取提纯适用于湿法富集后所得的含硒浸出液,其可根据调控溶液酸度与氧化状态使硒以稳定的高价态存在于水相中,同时在有机萃取剂作用下发生选择性转移,与其他伴生元素实现有效分离,结合图2所示流程,含硒副产物经

硫酸体系氧化浸出, 硒转入液相后根据过滤获得澄清浸出液, 萃取阶段硒以亚硒酸形态与有机相中活性基团发生络合反应被优先萃入有机相, 而多数杂质元素仍保留在水相中, 其浸出与转化过程可概括为:



完成萃取后进入反萃与还原单元, 在控制条件下将硒重新转移至水相并根据还原反应析出单质硒。图2工艺路线中反萃液在加入亚硫酸盐后, 溶解态硒发生定向还原并形成沉硒产物, 其主要反应过程可表示为:



生成的单质硒经固液分离后回收, 而沉硒后液则可循环返回前端浸出<sup>[4]</sup>。

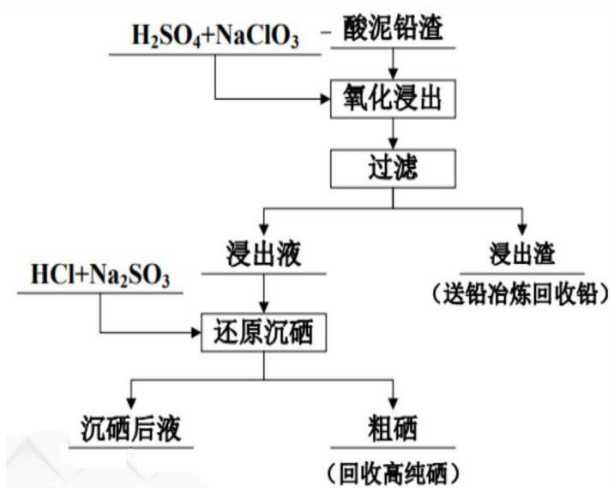


图2 溶剂萃取提纯工艺流程图

### 2.3 离子交换提纯

离子交换提纯主要以选择性吸附与解吸进行分离提纯, 其对低浓度硒溶液具有较好的捕集能力并可有效削弱杂质离子干扰, 该方法依托离子交换树脂表面官能团与溶液中硒酸根间的电荷作用, 在适宜酸度条件下使硒优先吸附于树脂相, 而其他金属离子则随溶液流出。实际操作中需控制进液流速及溶液酸度等, 以保持树脂床层内传质过程稳定, 避免吸附效率波动, 吸附完成后采用酸性洗脱液对树脂进行解吸, 使

吸附态硒重新进入液相并在洗脱液中进行浓缩, 为后续还原沉硒提供高品质原料, 该提纯工艺能够在较宽的溶液组成范围内保持稳定运行, 此外树脂再生与循环使用还可降低化学试剂消耗与运行成本<sup>[5]</sup>。

### 结束语

综上所述, 铜冶炼副产物中硒元素的回收可提升稀散金属保障能力, 构建科学合理的富集与提纯技术体系, 可推动铜冶炼副产物资源化利用。通过氧化焙烧及生物浸出等富集工艺, 可实现硒的初步浓缩, 并结合化学还原及溶剂萃取等提纯手段, 可逐级削减杂质以稳定硒形态, 以保障硒回收效率与产品纯度, 同时在工艺处理过程中还兼顾了环境友好性, 降低环境风险, 为铜冶炼副产物中硒元素的资源化利用提供有力支持。

### [参考文献]

- [1] 董竞成, 朱思毅, 张辉, 等. 硒提纯与高纯硒制备技术专利分析综述 [J]. 中国有色冶金, 2025, 54(03): 23-35.
  - [2] 陈延进. 复杂酸性废水中硒深度脱除工艺研究 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2025, (04): 195-200.
  - [3] 阮泽晟, 王齐涛, 韩先翔, 等. 锌冶炼副产物制备硫化锌吸附剂脱除气态汞的研究 [J]. 工程科学学报, 2024, 46(01): 33-43.
  - [4] “预处理-真空挥发-调控结晶”硒提纯技术及应用 [J]. 云南科技管理, 2022, 35(04): 72.
  - [5] 谢容生, 罗柏青, 王春香. 微波强化辅助浸出铜冶炼酸泥中硒的试验研究 [J]. 云南冶金, 2022, 51(03): 92-95+105.
- 作者简介: 崔纪义 (1987年2月), 男, 汉族, 云南富源人, 本科, 工程师, 主要从事铜冶炼烟尘综合回收、铜冶炼伴生元素硒的富集与提纯等工作。