

铝硒共沉淀体系除硒影响因素研究

王琳,徐冰峰,张梅,施永生

(昆明理工大学 建筑工程学院,云南 昆明 650224)

摘要:就铝硒共沉淀体系除硒影响因素进行研究,探讨确定含硒原水处理工程的设计参数和运行控制条件.结果表明,AlCl₃投加量在40 mg/L即可,搅拌时间在5~10 min之间为宜,最佳pH值则在6.5~7.5之间,适宜的原水浊度和水温范围较大.

关键词: 硒;水;除硒;共沉淀;铝;影响因素

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2004)06-0104-04

Study on Factors of Removing Selenium by Using Aluminum - Selenium Co - Precipitation System

WANG Lin, XU Bing-feng, ZHANG Mei, SHI Yong-sheng

(Faculty of Architectural Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: Aimed at finding the design parameter and running data of removal selenium from raw water, studies were made on the effects of the treatment process by using aluminum - selenium co - precipitation system. The findings show that good effect of selenium removal can be achieved when dosage of AlCl₃ is 40 mg/L at pH of 6.5 ~ 7.5 with the mixing time of 5 ~ 10 min. Moreover, the proper scopes of turbidity and temperature of raw water are wider when this effect is achieved.

Key words: selenium; water; selenium removal; co - precipitation; aluminum

0 引言

水体中硒超标主要有两个原因:一是个别水体流经含硒高的地层;另一个是含硒工业废水的污染,主要来源于矿石冶炼、炼油、火力发电、电子工业、硫酸制造等行业.硒是人和牲畜必需的微量元素之一,但过量摄硒则会对人体产生毒性^[1].由于作为必不可少的微量元素的浓度,和造成硒中毒的浓度之间的安全范围特别狭窄^[2],使得硒成为特别重要的饮用水水质指标之一.中国、美国及前苏联国家均规定饮用水的硒含量不得超过0.01 mg/L.在硒超标的原水中,硒主要是以无机的硒酸根离子(SeO₄²⁻)和亚硒酸根离子(SeO₃²⁻)形式存在.通常,以亚硒酸根离子(SeO₃²⁻)形式存在比硒酸根离子(SeO₄²⁻)更为普遍.硒及其化合物的毒性与砷类似,均为剧毒物质,但是亚硒酸盐比硒酸盐的毒性更大^[1].因此,本研究处理对象以四价硒,即亚硒酸根离子(SeO₃²⁻)为主.最新研究成果表明,采用铝硒共沉淀体系去除原水中硒是可行的,采用这种方法投资省,处理成本低,操作比较简便^[3].铝硒共沉淀体系去除原理是,三氯化铝投在水中生成Al(OH)₃沉淀,溶液中Al³⁺过量情况下,Al(OH)₃沉淀首先吸附构晶离子Al³⁺,使沉淀带正电荷,能够吸附水中的杂质负离子亚硒酸根离子SeO₃²⁻.亚硒酸根离子SeO₃²⁻和Al³⁺形成的化合物Al₂(SeO₃)₃是难溶物质,因此,Al(OH)₃沉淀容易吸附原水中杂质阴离子亚硒酸根离子SeO₃²⁻.吸附有亚硒酸根离子SeO₃²⁻的Al(OH)₃沉淀物与原水分离的过程中,将原水中亚硒酸根离子SeO₃²⁻去除,达到除硒的目的^[3].本文就铝硒共沉淀体系除硒的影响因素进行研究,以便探讨含硒原水处理工程设计参数和运行控制条件.

收稿日期:2004-04-12. 基金项目:云南省自然科学基金资助项目(项目编号:2001E0020M).

第一作者简介:王琳(1957.8~),女,副教授.主要研究方向:水处理理论与技术. E-mail:linquanhj@163.com.

1 实验装置、材料和方法

本实验主体设备是搅拌槽和沉淀槽. 搅拌槽的作用一是使沉淀剂尽快地分散在原水中;二是使生成的沉淀能与杂质离子充分接触. 搅拌槽直径300 mm,高400 mm,有效容积2.5 L,材料为聚乙烯塑料制品. 沉淀槽的作用是将吸附有杂质离子的沉淀与水分离. 沉淀槽直径400 mm,高500 mm,有效容积6.0 L,材料为聚乙烯塑料制品. 试验装置详见图1. 除硒处理工艺流程为:(加药)搅拌沉淀 出水

试验用的原水由人工配制,配制一法浓度的亚硒酸钠标准溶液,试验时取一定量的亚硒酸钠标准溶液,用蒸馏水稀释至试验所需要的硒浓度. 生活饮用水水质标准中硒浓度不超过 $10 \mu\text{g/L}$,实际水体中硒是微量污染物,其浓度一般为 $20 \sim 40 \mu\text{g/L}$,试验配制的含硒原水中硒浓度为 $50 \mu\text{g/L}$. 用盐酸溶液和氢氧化钠溶液调节原水的pH值,用无硒粘土调节原水浊度. 需要研究的主要影响因素有沉淀剂投加量、搅拌时间、pH值、原水浊度、原水温度.

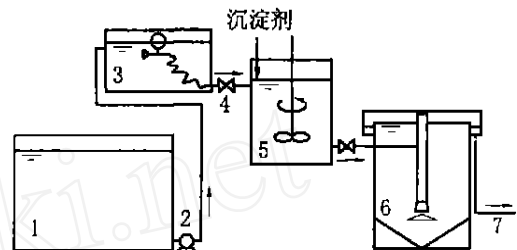


图1 共沉淀除硒试验装置示意图

Fig.1 Layout of the experiment equipment for selenium removal by using co-precipitation

1-原水储水池 2-提升泵 3-高位原水箱
4-调节阀 5-搅拌槽 6-沉淀槽 7-出水管

2 实验结果与讨论

2.1 AlCl_3 投加量

原水硒浓度均为 $50 \mu\text{g/L}$,温度在室温(20°C)下,原水浊度为 $2 \sim 3^\circ$,三氯化铝投加量在 $0 \sim 160 \text{ mg/L}$ 之间. 搅拌时间15 min,沉淀时间30 min. 不同三氯化铝投加量时硒的去除效果见图2.

从图2可见,总的趋势是 AlCl_3 投加量越大,去除硒的去除率越高,这主要原因是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀和 Al^{3+} 越多,吸附杂质阴离子的吸附率越高. 超标的含硒原水,硒浓度一般在 $20 \sim 40 \mu\text{g/L}$ 之间,不超过 $50 \mu\text{g/L}$. 由于少量的硒是人体所必需的微量元素,对人体有益,从水处理目的来说,不一定必须使出水中残留硒浓度等于零或者越低越好,而是使出水中残留硒浓度能够满足国家规定的生活饮用水水质标准,硒浓度不得高于 $10 \mu\text{g/L}$ 的规定值. 因此, AlCl_3 作为沉淀剂铝硒体系共沉淀除硒时, AlCl_3 投加量在 $40 \sim 120 \text{ mg/L}$ 左右. 甚至在生产中, AlCl_3 投加量可低于 40 mg/L 也能满足要求. 本研究在进行搅拌时间、pH值、原水浊度、原水温度影响因素研究时,为使 AlCl_3 投加量保持相同,其值固定 120.0 mg/L 不变.

2.2 搅拌时间

原水硒浓度保持 $50 \mu\text{g/L}$ 不变,固定三氯化铝投加量 120.0 mg/L 不变,搅拌时间在 $5 \sim 30 \text{ min}$ 之间,沉淀时间30 min. 不同搅拌时间的硒去除效果见图3.

搅拌时间的长短,主要取决于沉淀形成时间和吸附杂质离子所需要的时间,搅拌时间不够,沉淀还没有形成,吸附杂质离子的时间不够,就会影响除硒效果. 如果搅拌时间过长,引起沉淀陈化现象^[4]的发生,使沉淀吸附的杂质离子重新回到水溶液中,同样影响除硒效果. 试验结果表明, AlCl_3 作为沉淀剂铝硒体系共沉淀除硒时,搅拌时间在 $5 \sim 10 \text{ min}$ 之间为宜,最长不能超过15 min.

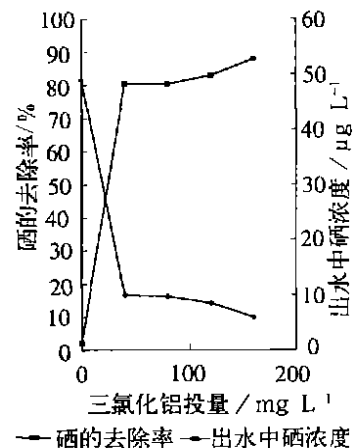


图2 三氯化铝投加量与除硒效果的关系

Fig.2 Relation between dosage of AlCl_3 and effects of selenium removal

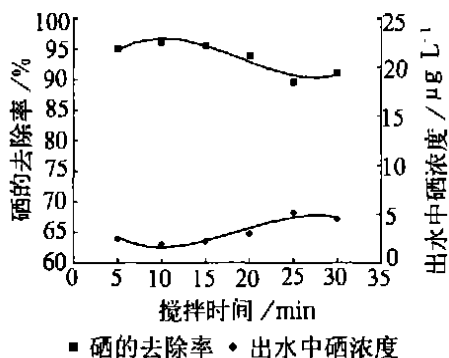


图3 搅拌时间与除硒效果的关系

Fig.3 Relation between mixing time and effects of selenium removal

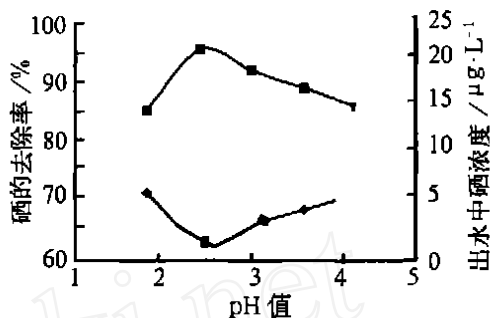


图4 pH值对除硒效果的影响

Fig.4 Effects of pH on selenium removal rate

2.3 pH值

原水硒浓度 $50\mu\text{g}/\text{L}$,固定三氯化铝投量 $120.0\text{mg}/\text{L}$ 不变,pH值调节在 $5.5\sim 8.0$ 之间,搅拌时间 15min ,沉淀时间 30min .不同pH值时硒去除效果见图4.铝盐在水中水解时,首先生成水合铝离子 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$,在进一步的水解作用下,该离子水合层中 H_2O 由 OH^- 取代,生成多种单核水解产物,由于单核水解产物的缩合作用,又生成一系列的多核水解产物.当水中 Al^{3+} 浓度增加到一定程度后,即生成 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 沉淀.这些单核和多核水解产物为 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等等.各种水解物种的相对含量与水的pH值有关.在 $\text{pH}=4\sim 5$ 时,水中较多的带正电荷多羟基配合物.当 $\text{pH}=6.5\sim 7.5$ 的中性范围内,水解产物将以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀物为主.在碱性条件下, $\text{pH}>8.5$ 时,水解产物以负离子形式出现^[5,6].从铝硒体系共沉淀除硒的原理来说,主要由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 无定形沉淀的作用,因此,铝硒体系共沉淀除硒合适的pH值在 $5.5\sim 8.5$ 之间,最佳pH值应该在 $6.5\sim 7.5$ 中性范围内.这个范围也很好地与试验研究结果相吻合.

2.4 原水浊度

原水硒浓度 $50\mu\text{g}/\text{L}$,固定三氯化铝投量 $120.0\text{mg}/\text{L}$ 不变,pH值调节在 $6.5\sim 7.0$ 之间,试验原水浊度调节在 $0\sim 80$ 之间,原水浊度 0 为蒸馏水.搅拌时间 15min ,沉淀时间 30min .不同原水浊度时硒去除效果见图5.

由图5可见,原水浊度从 $2.5\sim 80$ 之间变化,硒的去除率在 $93.043\%\sim 94.94\%$ 之间,出水中残留硒浓度在 $2.53\sim 3.04\mu\text{g}/\text{L}$ 之间.说明铝硒体系共沉淀除硒所适宜的原水浊度范围较大.

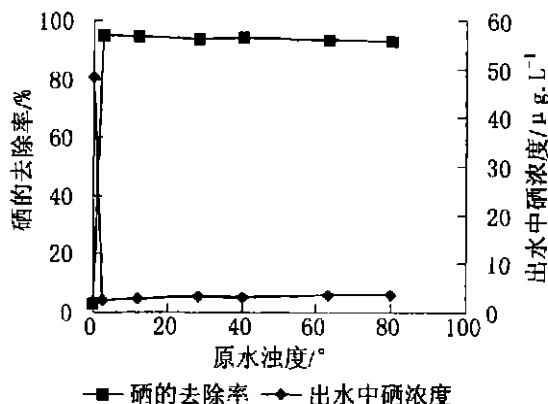


图5 原水浊度对除硒效果的影响

Fig.5 Effects of turbidity of raw water on selenium removal rate

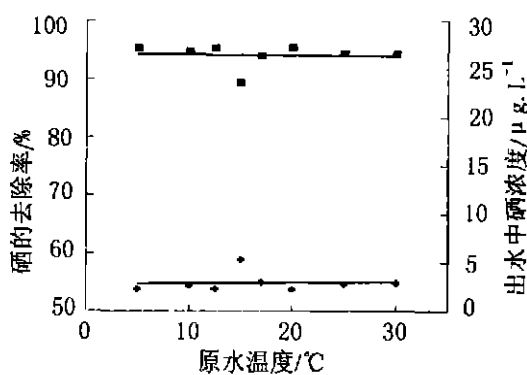


图6 原水温度对硒去除率的影响

Fig.6 Effects of temperature of raw water on selenium removal rate

2.5 原水温度

原水硒浓度 $50\mu\text{g/L}$,固定三氯化铝投量 120.0mg/L 不变,pH值调节在 $6.5\sim 7.0$ 之间,试验原水温度调节在 $5\sim 30$ 的之间.搅拌时间 15min ,沉淀时间 30min .不同原水温度时硒去除效果见图6.温度会对水的粘滞性、杂质离子的热运动、 AlCl_3 的水解、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶度积、沉淀的形成、沉淀的成长以及沉淀对杂质离子的吸附等产生影响,但这种影响是十分复杂和微小的.试验研究结果表明,铝硒共沉淀除硒适宜的原水水温范围很宽,原水温度在 $5\sim 30$ 之间变化,而去除硒保持较高的去除率($89.37\%\sim 95.45\%$).

3 结论

通过铝硒共沉淀体系除硒影响因素研究,得到如下结论:

AlCl_3 作为沉淀剂铝硒体系共沉淀除硒时, AlCl_3 投加量在 40mg/L 左右.搅拌时间在 $5\sim 10\text{min}$ 之间为宜,最长不能超过 15min .除硒合适的pH值在 $5.5\sim 8.5$ 之间,最佳pH值在 $6.5\sim 7.5$ 中性范围内.铝硒体系共沉淀除硒所适宜的原水浊度范围、原水水温范围均很宽.

参考文献:

- [1] 陈冠荣.化工百科全书:第17卷[M].北京:化学工业出版社,1998.109~124.
- [2] Rege, Mahesh A, et al, Selenium reduction by a denitrifying consortium[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1999, 62(4): 479~484.
- [3] 施永生,王琳,等.铝硒共沉淀体系去除水中硒的研究[J].昆明理工大学学报(理工版),2002,27(增刊):27~30.
- [4] 薛华.分析化学[M].北京:清华大学出版社,1994.20~201.
- [5] 许保久.给水处理理论与设计[M].北京:中国建筑工业出版社,1992.150~215.
- [6] 严熙世.给水工程[M].北京:中国建筑工业出版社,1997.254~285.

(上接第98页)

参考文献:

- [1] 吴炎海,郑作樵.高强度砼纯扭构件强度、刚度研究[J].福州大学学报(自然科学版),1992,20(2):58~64.
- [2] 徐艳秋,许克宾.钢筋混凝土构件纯扭极限强度计算[J].北方交通大学学报,1999,23(1):42~46.
- [3] 姚丽娜.钢筋混凝土受扭构件的破坏机理分析[J].佛山大学学报,1997,15(4):23~27.
- [4] 林旭健.钢纤维高强砼构件纯扭试验[J].福州大学学报(自然科学版),2002,30(1):89~91.
- [5] 刘伟庆,卢卫红,等.配筋钢纤维混凝土纯扭构件性能的试验研究[J].南京建筑工程学院学报,1994,(3):39~45.
- [6] 王岗,原明昭.钢纤维砼纯扭构件的抗裂强度[J].福建建筑,1999,(1):23~25.
- [7] 中华人民共和国建设部发布.混凝土结构设计规范(GB50010—2002)[S].北京:中国建筑工业出版社,2002.
- [8] 赵国藩,彭少民,黄承逵,等.钢纤维混凝土结构[M].北京:中国建筑工业出版社,1999.