

聚合氯化铝和聚合硫酸铁对水中 亚硒酸盐的去除研究

倪帆¹ 赵长伟^{1*} 李亦然¹ 王涛² 佟洁³ 何劲松¹ 王军¹ 栾兆坤¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085;

2. 湘潭大学化工学院, 湘潭 411105; 3. 北京市自来水集团公司第九水厂, 北京 100192)

摘要 为达到快速有效去除饮用水中亚硒酸盐的目的, 通过混凝法考察了聚合氯化铝与聚合硫酸铁对模拟硒污染饮用水源中亚硒酸盐的去除效果, 探讨了初始浓度、投加量以及 pH 对去除效果的影响。结果表明, 混凝工艺对水中亚硒酸盐的去除效果明显, 在初始硒浓度为 184 $\mu\text{g/L}$ 时, 聚合氯化铝和聚合硫酸铁对亚硒酸盐的最大去除率分别为 70% 和 97%。聚合硫酸铁对亚硒酸盐的混凝去除效果明显好于聚合氯化铝, 其最佳除硒 pH 为 8。

关键词 亚硒酸盐 混凝 聚合氯化铝 聚合硫酸铁

中图分类号 TU991 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)11-2401-04

Study on selenite removal by polyaluminum chloride and polyferric sulfate

Ni Fan¹ Zhao Changwei¹ Li Yiran¹ Wang Tao² Tong Jie³ He Jinsong¹ Wang Jun¹ Luan Zhaokun¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

2. College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

3. No. 9 Water Plant, Beijing Waterworks Group, Beijing 100192, China)

Abstract For the purpose of fast and effective treatment of selenite, polyaluminum chloride (PACl) and polyferric sulfate (PFS) were used in the coagulation process of the simulated drinking water contaminated by selenite. The effect of the initial concentration, dosage and pH on selenite removal was studied. The results show that coagulation is an effective process for the fast and effective removal of selenite from drinking water. At the initial selenite concentration of 184 $\mu\text{g/L}$, the maximum removal by PACl and PFS are 70% and 97%, respectively. PFS shows better removal of selenite than PACl and the optimum pH for PFS is 8.

Key words selenite; coagulation; PACl; PFS

硒作为一种微量营养元素对人类和动物起着重要作用, 但其营养学剂量和潜在毒性浓度相差范围很窄^[1], 且具有较高的迁移性^[2], 积累后的毒性引起生物胚胎畸形以至于死亡^[3]。自然界中的硒通常以 4 种氧化态(Se^{2-} 、 Se^0 、 Se^{4+} 和 Se^{6+}) 和含硒有机物的形式存在, 表面水体中多以六价硒酸盐和四价亚硒酸盐为主^[4]。亚硒酸盐毒性要远高于硒酸盐。一般超标含硒原水中硒的浓度在 20 ~ 40 $\mu\text{g/L}$ ^[5], 我国规定生活饮用水源水中硒的含量 < 10 $\mu\text{g/L}$ 。

目前硒的处理方法可分为物理化学法和生物法。物理化学法包括利用天然铁氧化物^[6]、针铁矿^[7]、活性炭^[8]、镁铝水滑石^[9]、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[10]、 FeCl_3 和 AlCl_3 ^[5, 11] 的吸附共沉淀、纳滤、反渗透^[12]、离子

交换^[13]等。金属氧化物、矿物和金属盐除硒的机理是金属盐与可溶性硒生成不溶性的硒化合物, 通过沉淀或过滤去除, 而活性炭除硒的机理是特性吸附; 生物法主要利用还原细菌将硒酸盐和亚硒酸盐还原为不溶于水的单质去除, 如厌氧细菌和藻类生物塘^[14]、微生物恒化器^[15]、填充器^[16]和产甲烷 UASB 生物反应器^[17]等处理含硒废水。这些处理方法工

基金项目: 国家“863”高技术研究发展计划项目(2008AA06A414, 2008AA06A409-3); 国家自然科学基金资助项目(50978245)

收稿日期: 2010-05-27; **修订日期:** 2010-07-06

作者简介: 倪帆(1984~), 男, 博士研究生, 主要从事水处理絮凝剂的研究工作。E-mail: realrice@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhaocw@cees.ac.cn

艺复杂且由于原水水质的波动处理效果不够稳定。

混凝是水处理过程中的传统处理工艺,具有操作简单等优点。当硒以亚硒酸根离子的形式存在时,絮凝剂与亚硒酸根离子反应生成不溶、难溶性硒化合物,而当硒以硒酸根离子存在时,它可以被其他阴离子竞争替换,传统化学沉淀法除硒效果小于10%^[14]。除硒的药剂可采用硫酸铁、硫酸亚铁、氯化亚铁和氢氧化亚铁,本研究利用常见的絮凝剂聚合氯化铝、聚合硫酸铁,对含有亚硒酸盐的水溶液进行混凝搅拌实验,考察了2种絮凝剂对水中亚硒酸盐的去除效果以及影响因素,达到对水中亚硒酸盐快速去除的目的。

1 实验材料与方法

1.1 实验水样

实验所用水样采自密云水库,水样 pH 为 7.76,浊度 2.6 NTU,溶解氧 11.7 mg/L,总磷和总氮分别为 0.08 mg/L 和 1.24 mg/L。将 0.0188 g 的亚硒酸(H_2SeO_3)溶解于 500 mL 去离子水得到 23 mg/L 亚硒酸盐储备液,使用前将储备液用密云水库水稀释至相应浓度(184、345 和 1 840 $\mu\text{g/L}$)即可,以此模拟饮用水源水受污染的状态。

pH 调节采用 Mettler-Toledo FE20 型 pH 计;硒的检测采用电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS 测量;实验药剂有亚硒酸(H_2SeO_3)、工业聚合氯化铝(PACl,产自天津大港,氧化铝含量 10%,盐基度 40%)、工业聚合硫酸铁(PFS,产自天津大港,全铁含量 11%,盐基度 12%)、1 mol/L NaOH、1 mol/L HCl 等。

1.2 实验方法

采用北京岱远 JTY-6 型混凝搅拌器进行混凝实验。首先取 200 mL 一定浓度的亚硒酸盐水样于烧杯中,加入絮凝剂后调节 pH 到 8,聚合氯化铝的投加量以 Al 计算,聚合硫酸铁的投加量以 Fe 计算。实验先于 200 r/min 下快速搅拌 3 min,然后在 70 r/min 下慢速搅拌 15 min,静置沉降 30 min 后取上层清液进行测定。

pH 对去除效果的影响实验方法与前述基本相同,配制 200 mL 一定浓度的亚硒酸盐水样于烧杯中,投加絮凝剂后分别用 1 mol/L NaOH 和 1 mol/L HCl 调节溶液 pH 分别为 2、5、8 和 11,再用混凝搅拌器进行混凝实验。

中试实验在北京市第九水厂进行,中试进水量

为 11 t/h,配制亚硒酸盐浓度分别为 71.8、158.5 和 601 $\mu\text{g/L}$ 的原水,调整相应加药泵和加碱泵,使聚合硫酸铁的投加量约为 50 mg/L,用工业氢氧化钠所配制一定浓度碱液调节水质 pH,待 pH 稳定于 8 左右后分别取原水、沉淀池出水和煤滤柱出水水样。

2 结果和讨论

2.1 不同投加量聚合氯化铝(PACl)对硒的去除

由图 1 可知,向亚硒酸盐水样中投加聚合氯化铝后调节溶液 pH 至 8,随着聚合氯化铝投加量的增加,硒浓度的降低呈现出逐步递减的趋势。当聚合氯化铝的最大投加量达到 60 mg/L 时,对应不同初始硒浓度的出水含硒浓度分别为 55、130 和 622.6 $\mu\text{g/L}$ 。

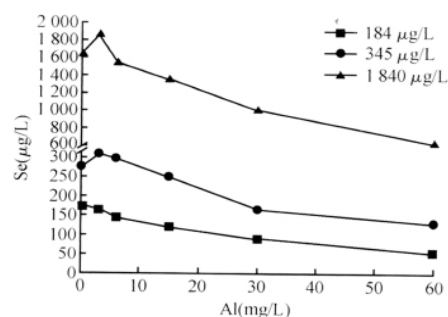


图1 聚合氯化铝(以铝计)对不同初始浓度的亚硒酸盐溶液的去除

Fig. 1 Removal of selenite by PACl (as Al)

2.2 不同投加量聚合硫酸铁(PFS)对硒的去除

由图 2 可知,投加聚合硫酸铁后调节溶液 pH 至 8,随着聚合硫酸铁投加量的增加,硒浓度减少的趋势变化明显,在投加量为 40 mg/L 时,硒的去除率基本已达到 90% 左右,最终聚合硫酸铁对于不同初

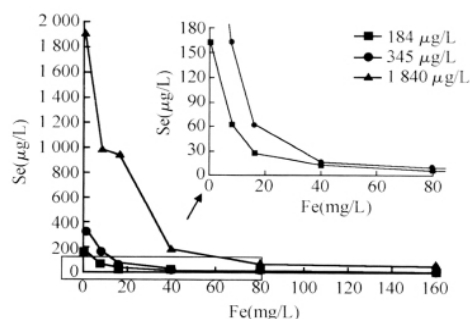


图2 聚合硫酸铁(以铁计)对不同初始浓度的亚硒酸盐溶液的去除

Fig. 2 Removal of selenite by PFS (as Fe)

始硒浓度原水的去除率均 $>95\%$, 2 种较低初始硒浓度的原水经处理后均满足饮用水水质标准。

絮凝剂水解时形成带有较高正电荷的羟基多核络合物, 吸附缔合带负电的亚硒酸根离子, 反应生成不溶、难溶性硒离子物。此外, 聚合硫酸铁水解的氢氧化物絮体具有较强的吸附能力, 难溶性硒化合物和还原的单质硒可以被吸附在羟基絮体上, 通过网补卷扫去除。聚合硫酸铁除硒效果明显好于聚合氯化铝的原因可能是聚合硫酸铁形成的矾花密度大, 沉降性能和吸附卷扫效果更好; 另外, 亚硒酸可以取代 Fe^{3+} 结合的部分羟基, 形成碱式亚硒酸铁络合物, 这种由 Fe^{3+} 、 OH^- 和 SeO_3^{2-} 之间强作用力形成的难溶性络合物表面同时亦有很强的吸附作用, 可以进一步去除更多的硒。这是聚合硫酸铁更为高效的原因之一^[5, 11]。

2.3 pH 对聚合硫酸铁混凝处理硒的影响

pH 对絮凝剂在水中的混凝有重要作用, 一方面 pH 会影响水中盐溶液的存在形态, 另一方面 pH 影响絮凝剂在水中的水解形态。pH 值较低时, 絮凝剂主要以高电荷低聚合度的配合离子存在, 无法起到吸附架桥去除水中杂质的作用, 而在中性和弱碱性时, 其水解产物以带高电荷的高聚络合物为主, 具有吸附缔合的作用。当初始硒浓度为 $2\ 300\ \mu\text{g/L}$ 时, 投加聚合硫酸铁后用 $1\ \text{mol/L}$ 的 HCl 和 $1\ \text{mol/L}$ 的 NaOH 调节原水 pH 分别为 2、5、8 和 11。结果如图 3 所示。

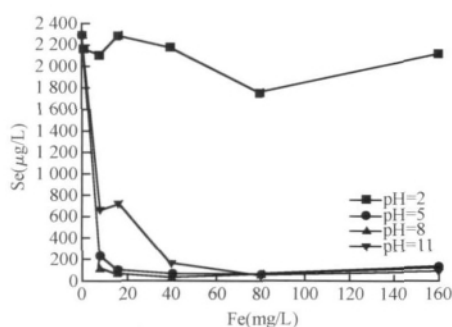


图 3 聚合硫酸铁(以铁计)对不同 pH 的含硒溶液的去除

Fig. 3 Effect of pH on selenite removal by PFS (as Fe)

在 $\text{pH}=2$ 时聚合硫酸铁的混凝除硒效果呈现波动状态, 没有明显效果, 随着 pH 升高, 聚合硫酸铁带较高电荷的水解产物首先与 OH^- 结合, 形成聚合态的羟基铁, 与亚硒酸盐发生共沉淀反应和吸附

作用, 最佳除硒效果出现在 $\text{pH}=8$, 当 pH 继续增加到 11 时, 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 所以除硒效果有一定下降。各 pH 条件下, 当聚合硫酸铁投加量为 $160\ \text{mg/L}$ 时均出现硒浓度的增加, 考虑在较高亚硒酸盐浓度时投加过量絮凝剂会出现反混, 可能导致去除效果下降, 溶液硒浓度增加。在 $80\ \text{mg/L}$ 投加量时出水亚硒酸盐浓度最低, 对应 pH 5、8 和 11 分别为 55.9 、 52.4 和 $64.2\ \mu\text{g/L}$ 。

2.4 亚硒酸盐的中试去除实验

亚硒酸盐的中试去除实验在北京市第九水厂进行, 处理工艺流程如图 4 所示。主要由混凝池、沉淀池和煤滤柱构成。中试实验结果如表 1 所示。

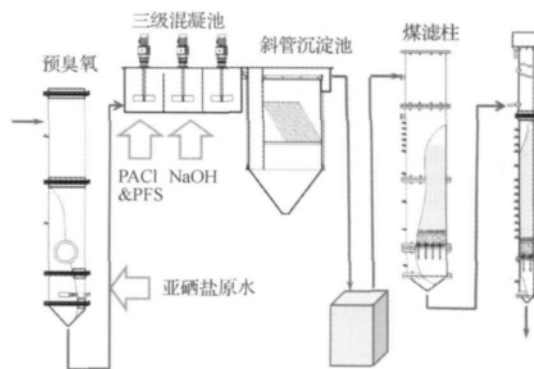


图 4 亚硒酸盐的中试去除实验处理工艺流程图

Fig. 4 Process flow diagram of pilot study

表 1 亚硒酸盐的中试去除实验结果

Table 1 Removal of selenite in pilot study

原水浓度 ($\mu\text{g/L}$)	去除率(%)	
	沉淀池	煤滤池
71.8	72.4	86.4
158.5	94.7	97.9
601.0	88.4	93.2

3 种浓度的亚硒酸盐原水经过混凝沉淀后均有 70% 以上的去除效果, 煤滤柱过滤后可达到 90% 左右。对于前 2 种浓度的亚硒酸盐原水在投加絮凝剂和经过煤滤柱过滤后, 可以满足饮用水水质标准要求, 出水浓度分别为 $9.78\ \mu\text{g/L}$ 和 $3.33\ \mu\text{g/L}$ 。

3 结 论

(1) 混凝工艺可以快速去除水中的亚硒酸盐, 操作比较简便。常见絮凝剂如聚合氯化铝和聚合硫酸铁对于不同初始浓度的亚硒酸盐均有一定去除效果。

(2) 聚合硫酸铁混凝除硒效果明显好于聚合氯化铝,对于不同初始浓度的亚硒酸盐(184、345和1 840 $\mu\text{g/L}$),在 $\text{pH} = 8$ 时,聚合硫酸铁对亚硒酸盐的去除率 $>95\%$,而聚合氯化铝对亚硒酸盐的去除率仅有 70% 。

(3) 聚合硫酸铁在 40 mg/L (以 Fe 计)的投加量时,对于初始浓度为 2 300 $\mu\text{g/L}$ 的 3 种 pH 含硒原水的去除即可达到 90% ,除硒最佳 pH 为 8,并且 pH 在 5~11 的范围内保持良好的去除效果。

参考文献

- [1] Zhang N., Lin L. S., Gang D. Adsorptive selenite removal from water using iron-coated GAC adsorbents. *Water Res.*, **2008**, 42(14): 3809-3816
- [2] Parida K., Gorai B., Das N., *et al.* Studies on ferric-oxide hydroxides. 3. Adsorption of selenite (SeO_3^{2-}) on different forms of iron oxyhydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 185(2): 355-362
- [3] Lenz M., Lens P. N. L. The essential toxin: The changing perception of selenium in environmental sciences. *Science of the Total Environment*, **2009**, 407(12): 3620-3633
- [4] Dungan R., Frankenberger W. Microbial transformations of selenium and the bioremediation of seleniferous environments. *Bioremediation Journal*, **1999**, 3(3): 171-188
- [5] 王琳, 徐冰峰, 张梅, 等. 铝硒共沉淀体系除硒影响因素研究. 昆明理工大学学报(理工版), **2004**, 29(6): 104-107
Wang Lin, Xu Bingfeng, Zhang Mei, *et al.* Study on factors of removing selenium by using aluminum-selenium co-precipitation system. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Science and Technology)*, **2004**, 29(6): 104-107 (in Chinese)
- [6] Rovira M., Giménez J., Martínez M., *et al.* Sorption of selenium (IV) and selenium (VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 150(2): 279-284
- [7] Zhang P., Sparks D. Kinetics of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface. *Environmental Science & Technology*, **1990**, 24(12): 1848-1856
- [8] 黄辉. 活性炭吸附法去除水中硒的研究. 云南: 昆明理工大学硕士学位论文, **2005**
- Huang Hui. Studying on removal of selenium from water by activated carbon process. Kunming: Kunming University of Science and Technology, **2005** (in Chinese)
- [9] Liu R., Frost R. L., Martens W. N. Absorption of the selenite anion from aqueous solutions by thermally activated layered double hydroxide. *Water Res.*, **2009**, 43(5): 1323-1329
- [10] Elzinga E. J., Tang Y., McDonald J., *et al.* Macroscopic and spectroscopic characterization of selenate, selenite, and chromate adsorption at the solid-water interface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 340(2): 153-159
- [11] 王琳, 施永生. 铁硒共沉淀方法除硒影响因素研究. 给水排水, **2005**, (7): 45-47
Wang Lin, Shi Yongsheng. Study on affecting factors of selenium removing by Fe-Se co-precipitation system. *Water & Wastewater Engineering*, **2005**, (7): 45-47 (in Chinese)
- [12] Frankenberger W., Amrhein C., Fan T., *et al.* Advanced treatment technologies in the remediation of seleniferous drainage waters and sediments. *Irrigation and Drainage Systems*, **2004**, 18(1): 19-42
- [13] 施永生, 周明, 王琳. 离子交换法去除原水中六价硒的研究. 给水排水, **2006**, (6): 48-50
- [14] 罗保明, 李琳, 许颖. 含硒废水处理新方法. 中国环保产业, **2008**, (9): 35-39
Luo Baoming, Li Lin, Xu Ying. New treatment process of wastewater containing selenium. *China Environmental Protection Industry*, **2008**, (9): 35-39 (in Chinese)
- [15] Fujita M., Ike M., Kashiwa M., *et al.* Laboratory-scale continuous reactor for soluble selenium removal using selenate-reducing bacterium, *Bacillus* sp. SF-1. *Biotechnology and Bioengineering*, **2002**, 80(7): 755-761
- [16] Zhang Y., Frankenberger W. T. Jr. Removal of selenate in simulated agricultural drainage water by a rice straw bioreactor channel system. *J. Environ. Qual.*, **2003**, 32(5): 1650-1657
- [17] Lenz M., Enright A., V. O' Flaherty, *et al.* Bioaugmentation of UASB reactors with immobilized *Sulfurospirillum barnesii* for simultaneous selenate and nitrate removal. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2009**, 83(2): 377-388