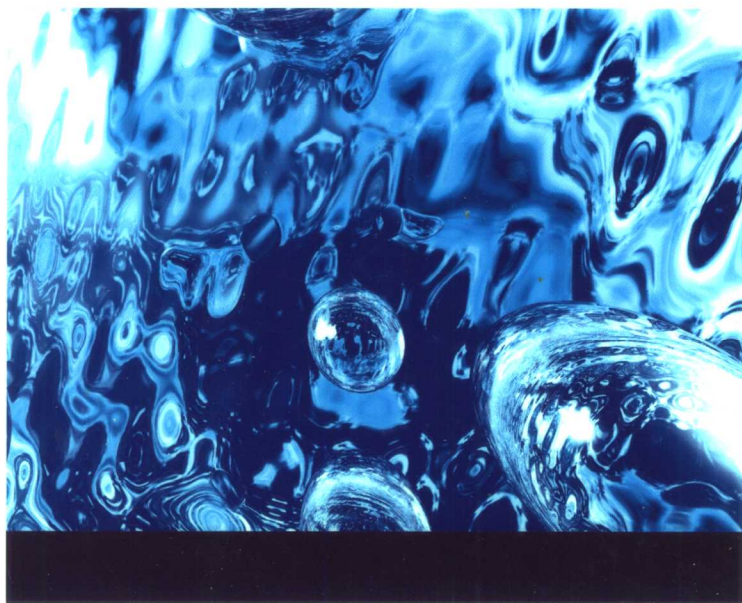


王 琳 施永生 编著

含硒水处理



Chemical Industry Press



化学工业出版社
环境·能源出版中心

含 硒 水 处 理

王 琳 施永生 编著



化学工业出版社
环境·能源出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

含硒水处理/王琳, 施永生编著. —北
京: 化学工业出版社, 2005. 7
ISBN 7-5025-7527-8

I. 含… II. ①王…②施… III. 废水处理 IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 088055 号

含硒水处理

王 琳 施永生 编著

责任编辑: 董 琳

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社 出版发行
环境·能源出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 12½ 字数 237 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7527-8

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

硒对人类及动、植物的生理作用具有双重性。它是人体和牲畜所必需的微量元素之一，人体摄入硒量不足会发生克山病及大骨节病，而牲畜饲料中缺硒则会造成白肌病；而在高硒地区的人群，往往产生硒中毒症状，表现为食欲不振、四肢乏力、头皮疼痛、头发及指甲脱落等。硒及其化合物的毒性与砷类似。由于硒作为微量元素的浓度和造成中毒的浓度之间的安全范围特别微小，使得硒成为重要环境影响因素和重要水质指标之一。水体中硒超标主要原因是个别水体流经含硒高的地层或含硒工业废水的污染，使水体中硒含量升高。硒的工业来源主要是冶炼含硒金属矿石、炼油、火力发电、制造硫酸、颜料及特种玻璃等行业。随着工农业生产的发展，水体遭受硒污染越来越严重，水体硒超标的现象也日趋普遍。然而，由于水资源缺乏，特别是山区水资源短缺严重，含硒量高的水资源开发利用势在必行。含硒水处理主要是两方面内容：一方面是含硒量超标的原水水质处理；另一方面是为消除硒污染而进行的含硒工业废水处理。本书是关于含硒水处理技术的专著，著作本书的目的就在于抛砖引玉，让更多的同志关心含硒水处理问题。

本书主要内容是作者近几年来在含硒水处理领域的科研成果和实际应用。全书共分7章，主要内容包括绪论、共沉淀除硒、离子交换法除硒、活性炭吸附除硒、改性滤料除硒、湿地法除硒和生物法除硒。考虑到水处理工作者的需要，本书对硒的资源、生产、应用、生理作用、毒性及痕量硒的检测方法等内容做了简要介绍；为了便于本书在实际工程设计中使用，增加了某些方法的工程实例及实际工程除硒效果等内容。本书可供高等院校给水排水工程、环境工程等专业师生和设计、科研、生产等单位从事水和废水处理工作的技术人员参考。

本书前言、第1章、第2章、第3章、第4章由昆明理工大学王琳编著；第5章、第6章、第7章由昆明理工大学施永生编著；各章节由施永生校对、整理，全书由王琳统稿。

在完成本书过程中得到了有关单位和个人的支持：云南省自然科学基金立项提供资金资助（项目编号：2001E0020M）；作者还参考了有关文献和资料，吸收了其中的技术成就和实践经验；作者单位的吕其军、毛云、黄辉、龙滔等研究生做了许多有益的工作。在此一并表示衷心的感谢。

本书引用的资料，虽力求准确，但有些数据尚缺乏工程实践的多次验证，因此，在采用所提供的资料时，希望能结合本地区、本部门工作实践加以分析后确定。由于作者的理论水平和实践经验所限，书中难免存在缺点和欠妥之处，恳请读者批评指正。

编著者

2005 年 7 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 硒资源	1
1.2 硒的生产	1
1.3 硒的应用	5
1.4 生理作用与毒性	9
1.5 水体中硒超标的主要原因.....	10
1.6 痕量硒的检测方法.....	10
1.7 含硒水处理方法概述.....	17
第 2 章 共沉淀除硒	21
2.1 沉淀的形成.....	21
2.2 共沉淀去除水中硒的机理.....	22
2.3 共沉淀除硒效果与性能.....	27
2.4 共沉淀除硒应用实例	49
第 3 章 离子交换法除硒	50
3.1 离子交换剂及离子交换树脂.....	50
3.2 离子交换基本原理.....	55
3.3 离子交换工作过程.....	61
3.4 离子交换系统和设备.....	64
3.5 离子交换法去除原水中的硒.....	68
3.6 离子交换法处理含硒废水.....	76
第 4 章 活性炭吸附除硒	79
4.1 活性炭吸附概述.....	79
4.2 活性炭吸附原理.....	81
4.3 活性炭吸附.....	85
4.4 活性炭的再生.....	94
4.5 活性炭吸附法除硒.....	97
第 5 章 改性滤料除硒	105
5.1 改性滤料应用在水处理中的研究与实践	105
5.2 铝、铁的氢氧化物和氧化物性质	107
5.3 改性滤料除硒性能	110

5.4 改性滤料去除水中硒的机理	124
第6章 湿地法除硒	140
6.1 自然湿地	140
6.2 人工湿地概述	143
6.3 人工湿地的组成与类型	145
6.4 人工湿地的净化机理	148
6.5 人工湿地处理废水的研究	152
6.6 湿地除硒	155
6.7 人工湿地系统的工艺流程及设计	168
6.8 人工湿地系统运行及经济分析	175
第7章 生物法除硒	177
7.1 水的生物处理法概述	177
7.2 生物法除硒	185
参考文献	192

第 1 章 绪 论

1.1 硒资源

硒的发现者是瑞典的化学大师 J. G. Berzelius 和 J. G. Gahn。1817 年，他们以法伦（Fahjum-斯德哥尔摩西北约 160km 的矿镇）的黄铜矿为原料、用铅室法制取硫酸时从铅室泥中分离出这个元素，起初他们认为所发现的元素是碲，翌年 2 月做出更正，因这一新元素在化学上与碲相似，遂定名为硒（selenium），其希腊文的原意是“月亮”。

硒在地壳中的丰度（或称克拉克值）在文献中报道的数值比较一致，最新的数据认为是 $5 \times 10^{-6} \%$ （质量）。游离状态的天然硒是稀少的，通常和天然硫共生，在火山成因的某些天然硫中，有的含硒量高达 5% 以上。中欧、玻利维亚和美国的克罗拉多洲有少量单质状态的硒矿；日本和芬兰有硒碲混合的硫矿床。由于金属硒化物与相应的硫化物几乎都是同晶的，因而硒元素主要以微量形式分散于各种硫化矿物，尤其是重金属硫化矿物，如黄铜矿、黄铁矿、铅锌矿、铋矿、锡矿及某些金矿中。

全世界硒的储量为 $(13.00 \sim 62.88) \times 10^4 \text{t}$ ，远景储量 $1001.1 \times 10^4 \text{t}$ 。中国的硒资源见表 1.1。江西城门山铜矿中的硒储量甚丰，占全国储量的 7.6%。

表 1.1 中国的最佳含硒工业矿床

矿产类别	含量范围/%	产 地	品位/%
硅卡岩铜及铜镍矿	0.0009~0.01	江西城门山	0.0014
多金属矿	0.0008~0.0065	广东大宝山	0.0009
铅锌矿	0.0011~0.012	江西东乡	0.0016
黄铜矿	0.0063	甘肃子铁山	0.0063
钼矿	0.0001~0.0057	辽宁杨家杖子	0.0057
锡矿	0.011	广西贺县	0.011

1.2 硒的生产

目前，硒主要是从电解铜阳极泥中提取。硫酸厂的残泥和烟尘、铜矿和铅锌矿的焙烧残渣、铅电解阳极泥及某些金矿石也是提取硒的原料。

1.2.1 提取

在氧化焙烧过程中，铜精矿中的硒有 20%~30% 进入烟尘。利用焙烧烟气

制造硫酸时，硒在洗涤泥中富集，在焙砂中残留 70%~75% 的初始硒。在反射炉中熔炼时，焙砂中 60%~80% 的硒进入冰铜，在 25% 的冰铜中含硒量可达 100g/t。在吹炼法制铜时，冰铜中 60%~90% 的硒进入粗铜。因此，从精矿到粗铜的整个环节，精矿中的硒有 25%~50% 提取出来。在电解精炼铜时，硒百分之百的进入阳极泥。不同厂家由于原料来源不同、生产工艺不同，因而其阳极泥或酸泥的成分也不尽相同。硒提取工艺流程的选择既要考虑到有价值元素的全面回收，又要考虑到原料特点和生产成本，因而各生产厂家的流程各有特色，现仅介绍应用最广的两种方法。

(1) 从铜电解阳极泥中提取

① 硫酸化焙烧法 目前全世界 50% 的阳极泥均采用此法回收硒。此法特点是：在第一步就回收了硒，硒的回收率超过 93%；工艺简单、经济；可综合回收贵金属和重金属，其流程见图 1.1。

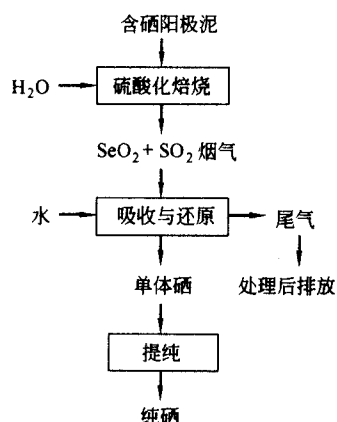
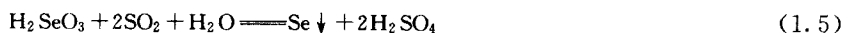
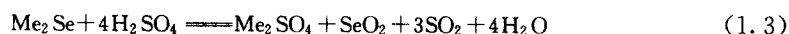
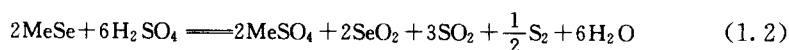
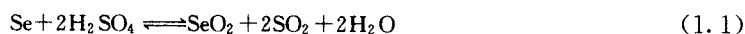


图 1.1 硫酸化焙烧提取硒流程

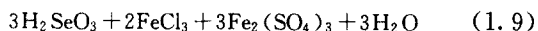
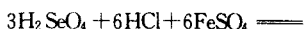
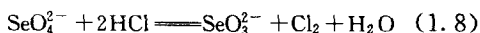
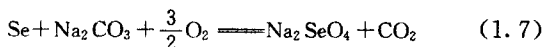
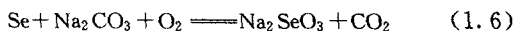
具体工艺过程如下。含 Se 的铜、铅或镍阳极泥中配入料重 1~1.1 倍的硫酸，投入在回转窑中。在 250~530℃ 下焙烧 4~5h，此时 95% 以上的 SeO_2 挥发， SeO_2 再与水作用生成 H_2SeO_3 。生成的 H_2SeO_3 ，在温度 $< 70^\circ\text{C}$ 下被过程中产生的 SO_2 还原，即可得到纯度为 95%~98% 的单体硒，硒回收率 $\geq 93\%$ 。单体硒在 800℃ 左右蒸馏得到纯度为 99.5% 的纯硒，再进一步提纯可获得 99.992% 的高纯硒，其反应式可表达如下。



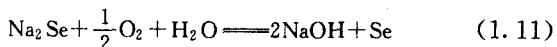
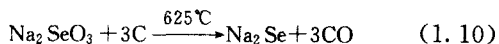
式 (1.2)、式 (1.3) 中的 $\text{Me} = \text{Cu}$ 、 Ag 、 Au 、 Pb 、……由于 SO_2 可能带来大气污染，因而一些厂家更倾向于以铜的湿法硫酸化处理，继之以无酸脱硒的办法取代硫酸化焙烧。

② 苏打法 此法的优越性如下：在第一道工序就回收贵金属，因而贵金属回收率高；易于获得高品质的硒；可综合回收铜等有价金属；苏打可回收，且设

备无需防腐酸衬。其流程见图 1.2。具体工艺过程是将含 Se、Te、Au、Ag 的铜、铅或镍阳极泥，经脱铜后，首先与苏打烧结，料中硒转为相应的 Na_2SeO_3 或 Na_2SeO_4 ，经水浸后，从浸出液可按①法转入 HCl 后，用 FeSO_4 将 Se^{6+} 还原为 Se^{4+} 后，通入 SO_2 沉出硒；亦可按②法（①法和②法见图 1.2）将其浓缩得干渣，于 625°C 下加炭还原得 Na_2Se ，经溶解后通入空气并沉出粗硒，向沉硒废液通入 CO_2 ，冷却结晶后得 Na_2CO_3 ，返回苏打烧结用。其反应过程可表达如下。



式 (1.9) 中的 H_2SeO_3 可按式 (1.5) 通入 SO_2 沉硒，亦可如下式进行。



用此法硒的回收率可达 95% 以上。

(2) 从硫酸工业酸泥中提取 当以天然硫或黄铁矿制取硫酸时，原料中的硒以单体硒或二氧化硒形式随二氧化硫进入烟气。烟气进入洗涤塔，硒随烟尘一起沉降，生成含硒酸泥。部分硒在随后的电收尘装置中被回收。

含硒酸泥因原料来源不同，其含硒量在很大范围内波动 (1.5%~60%)，为使回收工艺条件稳定，通常要进行配料，使含硒量在 10%~12% 之间。配料后进行氧化焙烧，反应如下。

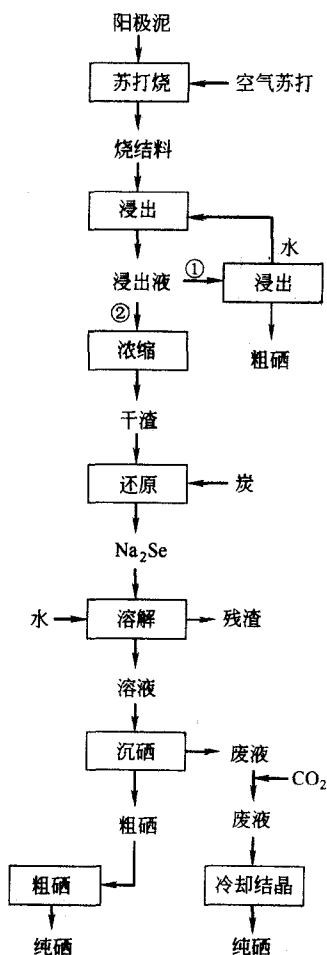
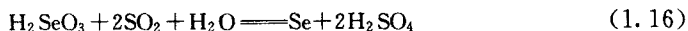


图 1.2 苏打法提取硒工艺流程

生成的 H_2SeO_3 被 SO_2 还原, 生成粗硒。



为保证还原反应充分进行, 必须使温度保持在 70°C 以上。

(3) 含硒废料回收 现代工业产生大量含硒废料, 其中包括半导体工业的切、磨、抛工艺废料; 废旧整流器和废旧复印机硒鼓及光电摄影用的硒干板等。从这些废料中回收硒既可节约硒资源, 而且还可避免对环境造成污染。美国每年大约回收硒废料 200t 之多, 据估计每年从含硒废料中回收硒达 100t。含硒废料可用锤式粉碎法、喷丸法或高压水喷射法剥离, 再以亚硫酸钠、硫化钠水溶液、聚硫化物、熔融苛性钠熔盐 NaOH-NaCl 或其他溶剂溶解。还可利用二烷基乙二酸盐或三甲基六亚甲基胍的聚乙二醇溶液或月桂硫醇剥离或松动硒膜。反电极中的锡、铋、镉和金属铝衬底可同时予以回收。

1.2.2 精炼

用一般冶金方法提取的硒。其纯度在 $95\% \sim 98\%$ 之间, 粗硒经精馏后的纯度可达 99.5% , 为商品硒。为满足高科技需要, 有时需要有 4N 高纯硒 (含硒 99.99%) 甚至 $5 \sim 6\text{N}$ 超纯硒 (含硒 $99.999\% \sim 99.9999\%$), 因此要进一步提纯。

(1) 化学提纯

① 亚硫酸钠法 基本原理是利用硒在亚硫酸钠中溶解生成硒亚硫酸钠 (Na_2SeSO_3) 的特性, 反应式如下。



式 (1.17) 是一个可逆反应, 提高温度反应向右进行, 提高亚硫酸钠浓度可取得相同效果。通过多次反复溶解-析出过程, 即可达到提纯的目的。具体工艺如下。将粗硒投入煮沸的亚硫酸钠溶液, 沸腾维持 2h, 硒全部溶解。热溶液过滤除去固体杂质后, 令溶液冷却并析出硒。析出的硒与溶液分离, 溶液可重复用于硒溶解, 析出的硒则用热水清洗, 除去附着的亚硫酸盐, 然后在 $100 \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥。溶解-析出过程可多次重复, 直至纯度达到要求为止。提纯后的硒, 再经蒸馏, 最终纯度可达 99.992% 。

② 干式亚硫酸钠法 制备无碲硒采用此法 (含碲 $\leq 0.0001\%$)。潮湿的硒粉在 $550 \sim 650^\circ\text{C}$ 下焙烧, 硒被氧化成二氧化硒。升华出的二氧化硒被加热到 500°C 的固体苏打吸收, 碲则留于残渣中。饱和了二氧化硒的苏打用碳或氢还原, 产物用 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 的热水浸出。滤液以空气鼓吹, 纯硒即可析出。

③ 氢化法 将工业硒熔化, 以氢从熔体中鼓泡。提纯在石英器皿中进行, 第一步在 550°C 时吹氢, 大多数杂质随氢挥发; 杂质挥发后, 将温度升至 650°C , 此时生成硒化氢。生成的硒化氢通过加热至 1000°C 的石英管, 75% 的硒化氢热

解产生硒沉积。氢化法可使硒中杂质降至原有的 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 。此法的缺点是硒化氢是剧毒品，要求严格操作，确保安全。

此外还有多种化学提纯法。

(2) 物理提纯

① 蒸馏法 由于硒的蒸气压很高，易于挥发，因而蒸馏法可易于除去 Cu、Ag、Fe、Pb、Bi 等重金属杂质，但对 Te、As、S 等杂质则不易除去。实践表明，一次蒸馏仅能使硒中的砷从 0.1% 降至 0.02%；再次蒸馏可使砷降至 0.005%，继续蒸馏则除砷效果不明显。蒸馏前预先以 0.5~1mol/L 浓度的 NaOH 或 Na_2CO_3 对硒粉进行处理，有助于除去硒中的砷。

② 区熔精炼 区熔是制备高纯物质的有效手段之一，但硒的区熔由于其结晶中心的数目与熔区移动速度有关而带来某些困难。随着温度升高，在 90℃ 成核中心数目达到最大值，温度继续升高则造成成核中心的减少。晶体生长速度在 150℃ 达到最大，在 190℃ 晶体生长速度接近于零；超过 200℃ 时，生长速度再次上升。由于这一规律，为了保证区熔正常进行，装料舟整体必须保持 130~210℃，而熔区温度则要略高于 220℃，熔区移动速度可以达到 40mm/h。区熔时，Fe、Cd、Co、Sn、Cu、Ag、Pb、Na、Bi、Mg、Hg、Si、Ni、Sb 等杂质被赶向尾端；而 S、Te 等则留在头部。区熔 5~10 遍，即可将硒纯度提至 99.998%。最难清除的杂质是 Cu、Te、Ag、Pb、B、Si 等，其最终含量不会低于 $10^{-4}\%$ 。

③ 吸附法 将粗硒或二氧化硒溶解生成 H_2SeO_3 和 SeO_2^{2-} ，通过离子交换将杂质除去，提纯的 H_2SeO_3 用 SO_2 还原获得纯硒。例如，2kg SeO_2 用 13L 水溶解，加入 NaCl 0.06kg/L 水，放置一周后用阳离子树脂 Zeollex-SB、Dowex-1 (amberlite IR-120) 处理后，用 SO_2 还原，沉下的硒用盐酸清洗。

1.3 硒的应用

硒的主要应用领域有电子、玻璃、陶瓷、化工、颜料、冶金、农业及食品、卫生及环保等部门。据统计资料，美国年硒消费量的 35% 用于电子工业（主要是复印机硒鼓，此外还包括红外光学元件、发光二极管、光电池等）；日本每年消耗硒量的一半以上用于电子工业。占硒消费量第二位的领域是玻璃工业，其他依次大致是颜料、冶金、农业等。

1.3.1 电子工业

(1) 静电复印 从 20 世纪 50 年代开始，静电复印技术开始发展，至今由于办公自动化的日益普及，复印机已构成相当大的市场规模，而复印机中的核心部件则是硒鼓。在静电复印机中有一个圆筒形的感光部件称之为光感受器 (photo-receptor) 或称之为感光鼓，硒鼓就是用无定形硒、硒合金 (Se-Te 或 Se-As) 或

As₂Se₃ 做光导层的感光鼓的简称。除硒鼓外，还有用非晶硅 (α -Si) 做光导层的硅鼓。硫化镉和一些有机光导材料统称之为 OPC 的材料也可用做感光鼓的光导层，但直至目前硒仍是复印机感光鼓的主要材料，主要原因是硒鼓的性能/价格比比较合理。由于 OPC 成本较低，也有一定市场份额。美国每年仅从复印机硒鼓中回收的硒废渣就高达 100t 以上。

(2) 红外光学元件 硒化锌作为 CO₂ 激光器的窗口材料受到重视。5kW 以上的大功率 CO₂ 激光器在机械加工及材料表面改性方面有重要应用前景，而如此大功率的发射使激光器窗口局部受到高密度能量辐照，一般材料难以承受，或虽能承受却极易破损。ZnSe 具有优良的红外透射性能，它的透射波长范围在 0.5~18 μ m 区间，在 10.6 μ m 处的吸收系数仅为 $4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ 、线膨胀系数为 $8.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ，抗张强度大，其综合指标远远优于其他红外窗口材料，原料成本也较低廉，因而具有较大竞争力。硒化锌多晶除用做大功率 CO₂ 激光器红外窗口外，还有希望用做前视红外装置的窗口材料。此外，硒化锌还可用于导弹、飞机、坦克的热成像系统和医用激光手术器械等。

(3) 蓝色发光二极管和激光器 以硒化锌为基本组分的发光二极管 (LED) 和激光二极管 (LD) 一直是科技界的研究课题。在欧姆接触和 pn 结制备方面所遇到的难题，进入 20 世纪 90 年代后相继被解决。最新报道的一个蓝色 LED 结构为 $n\text{-ZnSe} : \text{Cl}/\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Se}/\text{P-ZnSe} : \text{N}/(100) \text{ ZnSe}$ ，其发光峰值位于 489nm、输出功率 327 μ W (10mA, 3.2V)、外量子效率为 1.3%；绿色 LED 在 512nm 处输出 1.3mW (10mA, 3.2V)、外量子效率 5.3%。蓝色 LED 的成功尤其受到重视，在 GaN 系蓝色 LED 取得突破后，ZnSe 系蓝色 LED 也有了初步结果，这样就有可能在可见光发光方面完全实现 LED 化，其意义是非凡的。目前 ZnSe 器件的致命弱点是使用寿命太短，蓝色 LED 只有 300h；而 LD 的寿命还不到 2h。但 ZnSe 材料有许多可贵优点，因而全世界许多实验室仍在致力于这方面的研究。一旦 ZnSe 蓝色 LED 或 LD 实用化，在计算机光存储、复印技术等诸多方面将会出现新的突破，届时半导体发光技术将成为 ZnSe 的一个重要应用领域。

1.3.2 玻璃、陶瓷工业

硒广泛用于玻璃脱色，可以消除铁杂质给玻璃带来的绿色，每吨玻璃添加 30~50g 硒即可达到完全脱色，也有报道给出的数据则为 10~15g/t 用于玻璃脱色。显然掺硒量与玻璃原料中的含铁量有关。硒通常以元素形态加入，也可以使用亚硒酸钠、亚硒酸钡等。硒作为玻璃脱色剂主要用于瓶、罐等器皿玻璃，在平板玻璃、照明用玻璃及工业玻璃方面用量较少。硒还可用作玻璃着色剂，按硒量不同可使玻璃呈玫瑰色、赤褐色、烟色甚至暗褐色。红宝石色玻璃可用做信号灯及装饰品，在还原气氛下熔化玻璃并加入硫化镉及硒，得到淡黄色的玻璃再次熔

化即可获得红宝石色。茶色玻璃可防止阳光照射，在广泛用于办公室窗玻璃。硒还可与其他着色剂联用生成黄色、琥珀色、黄玉色、翡翠绿和黑色等。硒还可在陶瓷工业用做彩色瓷釉。

1.3.3 化学工业

硒硫化镉颜料可因硒含量不同而呈橘黄、红色和栗色。这种颜料使用期长、色彩明亮，对热、日晒和化学作用性能稳定，因而在塑料、汽车制造业有广泛应用。黄褐色硒酸铬锌颜料具有抗腐蚀性。含有硒硫化铜钢的硫化锌是一种金黄色颜料。

元素硒和二乙基二硫甲氨酸硒（selenac）在橡胶工业中用于天然橡胶和苯乙烯—聚丁橡胶以提高其流化率，并可用于改善无硫或低硫胶料的老化及机械性能。selenac 还可用作丁基橡胶的促凝剂并可用做其他类型促凝剂（如噻唑）的激活剂。硒的化合物是良好的抗氧化剂、稳定剂、黏接剂、炭黑激活剂和聚合作用添加剂。selenac 可提高聚酯纤维与橡胶的附着力。

硒及其化合物还是超高压润滑油脂的添加剂。二烷基硒可减缓润滑油的氧化。硒代亚磺酸 $\text{RSe}(\text{O})\text{OH}$ （其中 R 代表具 10~40 个碳原子的烷基或烷芳基）的钡、钙、锌盐可提高润滑油的净化能力。含有钨、钼、钽、铌硒化物的固体润滑剂用于高温和高真空场合。

二氧化硒在有机化学及医药工业中是重要的氧化剂和催化剂，在可的松和尼古丁酸的生产中获得应用。硒及其化合物在有机反应中的氧化、加氨氧化、还原、氢化、脱氢、加成、缩合、异构化、裂解、卤化、脱卤素及聚合作用中均有重要应用。

1.3.4 冶金工业

(1) 含硒合金

① 铁合金 向钢中添加少量硒可降低钢水的表面张力，其效果优于 S、N、O、P 及 C。硒可减缓 N 的吸收，从而改进钢的抗冲击力。硒在钢中起脱氧剂及晶粒细化作用。硒可改进钢的锻造性能。硒还可减少高合金钢中的针孔形成，硒可改进碳钢、合金钢的加工性能。添加 0.1%（质量）的硒可提高硅钢片的导磁率并降低磁能损耗。

② 铜合金 添加 0.25%~1%（质量）的硒可改进铜的加工性能，效果优于加 S、Te、Bi，而且基本不影响铜的强度，但延展性和导电性能略有降低，不会带来热脆性或冷脆性。铜中掺硒，生成 Cu-CuSe_2 共晶体，从而起到消除加工过程中产生的缺口敏感作用。掺硒不影响铜的钎焊特性，但会降低它的可焊性。

③ 镍和钴合金 硒可改进镍铁和镍钴合金的加工性能，不会造成热脆性。添加 0.4%~0.5%（质量）的硒可提高 Co-Fe-Ti 永磁合金的矫顽力。

④ 铅合金 硒可提高低铋合金 [0.5%~3.5%（质量）Sb] 的再结晶温度，改善其铸造和机械性能。由掺硒低铋合金制成的铅板，用于汽车蓄电池对气体逸

出和自放电较易承受。

(2) 硒化合物 硒除了是多种合金的组成成分或添加剂外,其化合物在冶金工业中也有应用。二氧化硒加入电解液中,可使镀锌铁皮、有色金属及其合金着色,并可在镁合金表面生成抗腐蚀保护层;在电镀时,硒化合物可用做抛光剂;亚硒酸可在电解锰时提高电流效率;钢铁在熔盐中经渗硒处理可提高其抗磨性能;用粉末冶金法制造刹车片时,向氧化铜中添加硒,可改进金属与非金属颗粒间的黏着力,并可使压制料坯强度提高 30%;向铬电镀液中加入硒酸钠或硒酸,可明显提高其防腐能力,免于剥蚀、生锈及产生气泡,对电镀汽车零件有显著功效。电镀条件为:硒酸 $0.015\sim 0.018\text{g/L}$;铬酸 250g/L ;硫酸 2.5g/L ;阳极电流密度 21A/m^2 ; $43\sim 44^\circ\text{C}$ 。硒酸根离子在 1cm 长度内造成约 600 个均匀分布的微裂纹。这些细小的、互相交叉的裂纹组成网状结构,使电池作用分布于整个表面,从而保护下面的金属免于腐蚀。

1.3.5 医疗与保健

硒是人体发育、成长及健康所必需的微量元素之一。缺硒的危害作用不亚于缺铁。硒与维生素 E 的作用类似,有抗衰老、提高免疫机能、抵消致癌物的影响及促进伤口愈合等功效。在美国、新西兰、加拿大、土耳其的一些地区,由于土壤缺硒,造成家禽、家畜的白肌病。在我国东北、西北的一些缺硒地区,人们易患克山病(一种心肌坏死性疾病)。硒经土壤被植物(牧草、粮食作物、蔬菜、水果等)吸收,再被用做饲料或以粮食、肉类、乳制品形式为人食用。因而土壤含硒量的多少就会影响有关地区人群的健康。一些无机或有机硒化合物均可用于治疗人、畜的缺硒性疾病。人每天正常的硒摄入,主要通过谷物摄取,大豆、鱼、蟹及海产品均属富硒食品。

利用硒的循环规律,也可经向农作物喷洒亚硒酸钠,间接对缺硒人群补硒。中国学者在粮食作物孕穗期间向叶基施 Na_2SeO_3 水溶液 ($0.8\sim 1\text{g}/\text{亩}$ ①)。硒经叶面被作物吸收,从而提高谷物中的含硒量。人们食用了这些含硒量高的谷物,也就达到补硒的目的。在含有二氧化硒、亚硒酸、硒酸的培养基中繁育食用菌类也是补硒的一个途径。

1.3.6 其他

硒具有抗重金属中毒的作用,在环保上可防酸雨危害,还可用于治理湖泊中的汞、铅等污染。

在低压整流方面,由于硒整流器使用寿命长、可靠性高、价格低廉,因而仍有一定市场。此外,像光电池、太阳能电池、光敏电阻、红外探测器、夜视仪等均是硒的应用领域。用类似于硒鼓技术制成的晒干板可用于 X 射线医疗诊断,

① $1\text{亩}=666.67\text{m}^2$,下同。

对乳腺癌诊断很灵敏。这种干板操作简单，且可多次反复使用。

1.4 生理作用与毒性

硒对人类及动、植物的生理作用具双重性。它是人和牲畜必需的微量元素之一，人体摄入硒量不足会发生克山病及大骨节病，而饲料中缺硒则会造成牲畜患白肌病；但在高硒地区的人群，往往产生硒中毒症状，表现为食欲不振、四肢乏力、头皮疼痛、头发及指甲脱落等。由于硒在岩石圈、生物圈及大气层间的循环，人体摄入的硒主要来自食物（肉类、乳品、谷物、蔬菜等），食品中的硒则与某一地区土壤中的含硒量有关，土壤中含硒高，该地区植物含硒也高；饲料中含硒高，牲畜肉类含硒也高。此外，通过地表水、地下水的循环，还间接影响水产品的含硒量。例如，美国南达科他州的高含硒地区，奶中含硒 1.2mg/kg、鸡蛋含硒 10mg/kg、洋白菜中含硒竟高达 100mg/kg。对不同地区小麦的分析表明，含硒量在 0.1~1.9mg/kg 之间。

金属硒和一些稳定的金属硒化物的毒性不大，对许多硒化合物则应小心对待，包括一些活泼的硒化物、气体、易挥发物或易溶物等，特别是硒化氢、卤化硒、卤氧化硒及一些有机硒。中毒途径包括呼吸、皮肤接触或经口摄入等。二氧化硒和亚硒酸侵蚀皮肤造成局部炎症或皮炎，其作用与氟氢酸类似。卤氧化硒起糜烂作用，水解成亚硒酸和卤氨酸，引起难以愈合的灼伤；硒化氢作用于上呼吸道及眼部的黏膜。动物试验表明，大鼠腹腔注射硒酸盐的致死量为 5.25~5.7mg/kg、亚硒酸盐为 3.25~3.50mg/kg；狗的经口致死量为硒酸盐 6~8mg/kg、亚硒酸盐 4mg/kg；在家兔皮肤上涂抹 0.01mL/4mg 二氧化硒，立刻出现水疱，并在 24h 内造成死亡；动物皮下注射致死剂量的硒化合物 5min 后，或经口 15min 后，即可出现急性中毒症状：呕吐、流泪、呼吸困难、出气有蒜臭味、强直性抽搐，最后死于呼吸衰竭；工作人员长期接触少量硒蒸气、粉尘或硒化合物会引起硒的慢性中毒，在有毒环境工作 2~3a 后可出现头晕、头痛、倦怠无力、口内有金属味、恶心、呕吐、腹泻、食欲不振、呼吸和汗液有蒜臭味、肝大、肝功能异常及植物神经功能紊乱等。

硒及其化合物的毒性与砷类似，惟一差别在于适量硒的摄入为人体正常代谢所必需。硒一方面是人类必需的微量元素，但浓度稍微增加一点是很危险的，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，使得硒成为重要的影响环境因素。美国推荐，每日硒的摄入量分别为：男人 70 μ g；女人 50 μ g。我国基于对人未观察到有害作用的水平（NOAEL）按体重计为 4 μ g/(kg·d)，建议成人硒的摄入量按体重计为 0.9 μ g/(kg·d)。约 10% 的摄入量来自于饮水，其限值为 0.01mg/L。因此，我国、美国及前苏联国家均规定饮用水中的硒含量不得超过 0.01mg/L。

1.5 水体中硒超标的主要原因

水体中硒超标主要是两个原因：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，使水体中硒含量升高。一般清洁的天然水中，硒主要是以无机的六价硒或四价硒的形式存在，特别在矿泉水中有时含有负二价硒。工业废水中常含有各种价态的硒。因此受含硒工业废水污染的水体中，常含有各种价态的硒。硒的工业来源主要是冶炼含硒金属矿石、炼油、火力发电、制造硫酸、颜料及特种玻璃等行业。典型的硒污染事例是 20 世纪 80 年代初期，发生在美国加利福尼亚州 Kesterson 水库，含有约 $300\mu\text{g/L}$ 硒的废水直接排放到水库，硒进入食物链。由于生物累积导致水鸟死亡和停止繁殖、胎儿畸形等发生。类似的还有美国 tular basin 水库，停止繁殖、胎儿畸形出现频率比 Kesterson 水库还高。我国富硒地区硒中毒病区也有许多相关实例。

1.6 痕量硒的检测方法

硒有红色或灰色多种同素异形体。市售元素硒为铅灰色粉末、相对密度 4.8、熔点 220.2°C 、沸点 688°C 、能溶于硝酸、不溶于二硫化碳及水。水中硒以无机的六价、四价、负二价及某些有机硒的形式存在，也可能有极微量的元素硒附着在固体颗粒物上。水中痕量硒的检测方法主要有两大类，一类是化学分析法，包括重量法和容量法等；另一类是仪器分析法，包括 3,3'-二氨基联苯胺光度法、2,3-二氨基萘荧光法、原子荧光法、气相色谱法等。2,3-二氨基萘荧光法灵敏、准确，可测定含硒量在 $10\mu\text{g/L}$ 以下的水样。若有条件也可选用灵敏度相似、操作简便、快速的原子荧光法及气相色谱法。二氨基联苯胺光度法灵敏度最低，适合于测定含硒量在 $5\mu\text{g/L}$ 以上的水样。

1.6.1 重量法

一般是在盐酸溶液中将硒、碲还原成单质而加以称量，最好的还原剂是 SO_2 和 N_2H_4 。

在温热的浓度 $>8.8\text{mol/L}$ 盐酸溶液中（不含碲时，酸度 $>3.4\text{mol/L}$ 即可），加 SO_2 水溶液使硒沉淀、过滤、洗涤后，沉淀在 393K 干燥并称量至恒重。滤液中加入 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ 使碲沉淀，滤出的沉淀在 378K 烘干至恒重，可分别测定硒和碲。适用的还原剂还有 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 和硫酸肼。

从冷溶液重析出的沉淀不易过滤；用气态 SO_2 还原可能使氯化物挥发，导致结果偏低；用 SnCl_2 或 H_3PO_2 还原，因吸附作用通常使结果偏高，故均不宜采用。干燥的沉淀易被空气氧化，用乙醇脱水并在真空中干燥，可避免氧化作用，将恒重后的沉淀灼烧，以其灼失重计量，可消除 Au 和沉淀包藏作用所引起的误差。