

化过程的控制步骤。

一般来说,雨滴的寿命不会超过 1—5 分钟^[6]。上述 SO_2 氧化的所有步骤在降雨过程中都是不太重要的,而雨滴从大气中吸收 SO_4^{2-} 和 SO_2 倒是值得注意的。

结 语

按本文所讨论的内容,可以认为,收集的雨水中 SO_4^{2-} 的来源有几方面:在乡村主要来源于云雾中 SO_2 同 H_2O_2 和 O_3 的氧化反应;在城市可能产生于雾水中 SO_2 同 O_2 在过渡金属离子作用下的催化氧化反应,很可能来源于雨滴吸收的 SO_4^{2-} 及吸收的 SO_2 在降

落到地表后的氧化反应。

参 考 文 献

- [1] Moller Do, *Atmospheric Environment*, 14, 1067 (1980).
- [2] Penkett, S. A. et al., *Atmospheric Environment*, 13, 123 (1979).
- [3] Penkett, S. A. et al., *Atmospheric Environment*, 13, 139 (1979).
- [4] Fezzi, S., *Atmospheric Environment*, 12, 1439 (1978).
- [5] Mason, B., *The physics of Clouds*, Clarendon Press, Oxford, 1971.
- [6] Garland, J. A., *Q. Jl. R. met. Soc.*, 97, 483 (1971).

铁氧体共沉淀技术净化含重金属废水

曾 桓 兴

(中国科技大学化学系)

废水中的重金属离子和铁离子(包括人为加入的铁离子),在一定的温度和 pH 值等条件下,能形成溶解度极小的具有尖晶石结构的铁氧体共沉淀物,然后用过滤或磁分离方法将固液分离,从而使含重金属的废水得到净化,所得共沉淀物还可回收利用,避免了二次污染。此法已为日本一些大学、研究所和产业部门^[1,2] 实用于净化各种实验室和工场排放的含重金属的废水。

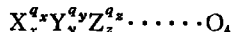
本文从防治重金属污染的观点出发,对已经实用和处于研究阶段的含重金属废水净化技术进行对比,推荐采用铁氧体共沉淀技术净化含重金属废水这一有效而经济的方法。

一、基本原理及其影响因素

铁氧体,一般是指铁族元素和其它一种或多种金属元素的复合氧化物。目前正在研

究和已经应用的铁氧体,按其晶格类型可分为七类(如表 1 所示)。

利用铁氧体共沉淀技术净化含重金属废水所生成的铁氧体类型,主要为发展最早、应用最广的为尖晶石型铁氧体,其通式为:



式中 $x + y + z + \cdots = 3$; $xq_x + yq_y + zq_z + \cdots = 8$; q_x, q_y, q_z 分别为 X、Y、Z 金属离子的价数。

表 2 和表 3 列出由不同价态的金属离子组成的尖晶石复合氧化物的一些实例和适于组成尖晶石铁氧体的金属离子及其半径。

从表 2 和表 3 数据可见,利用铁离子与重金属离子生成难溶的尖晶石型铁氧体共沉淀物这一特性,可以从废水中除去所有的重金属离子。

七十年代发展起来的共沉淀制备铁氧体的方法,由于其所得粉料具有纯度高、活性

表 1 铁氧体晶格类型及其主要用途^[1]

晶格类型	晶系	实 例	主要用途
尖晶石型	立方	NiFe ₂ O ₄	软磁、旋磁、压磁和矩磁材料
磁铅石型	六角	BaFe ₁₂ O ₁₉	永磁、旋磁、超高频软磁材料
石榴石型	立方	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	旋磁、磁泡、磁声和磁光材料
钙钛型	立方	LaFeO ₃	磁泡材料
钛铁石型	三角	MnNiO ₃	尚未应用
氯化钠型	立方	EuO	强磁半导体、磁光材料
金红石型	四方	CrO ₂	磁记录介质材料

表 2 尖晶石型复合氧化物种类^[2]

种类	通 式	实 例
1—3价结合	M _{1/2} ⁺ M _{3/2} ³⁺ O ₄	Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄ , Li _{0.5} Al _{2.5} O ₄
1—4价结合	M _{1/3} ⁺ M _{2/3} ⁴⁺ O ₄	Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₄
1—6价结合	M ₁ ²⁺ M ₅ ⁶⁺ O ₄	Ag ₂ MoO ₄ , Na ₂ WO ₄
2—3价结合	M ²⁺ M ₂ ³⁺ O ₄	NiFe ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄ , MnCr ₂ O ₄
2—4价结合	M ₁ ²⁺ M ₃ ⁴⁺ O ₄	Fe ₂ TiO ₄ , Mg ₂ TiO ₄ , ZnSnO ₄

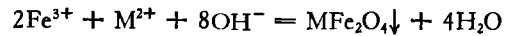
表 3 适于组成尖晶石结构的阳离子种类及其半径^[2]

金属离子	Li ⁺	Cu ⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Cu ²⁺
离子半径 (Å)	0.78	1.01	1.13	0.78	0.78	0.82	0.82	0.83	0.85
金属离子	Mn ²⁺	Cd ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Ga ³⁺	Cr ³⁺	V ³⁺	Fe ³⁺	Rh ³⁺
离子半径 (Å)	0.91	1.03	1.06	0.57	0.62	0.62	0.65	0.67	0.68
金属离子	Ti ³⁺	Mn ³⁺	In ³⁺	Ge ⁴⁺	Mn ⁴⁺	V ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	
离子半径 (Å)	0.69	0.70	0.93	0.44	0.52	0.65	0.69	0.74	

大、颗粒和组成均匀的特点,近年来已广泛用于研制各类磁性材料,高效催化剂和其它功能材料^[4-6]。

氢氧化物共沉淀制备铁氧体,按其形成过程的化学反应机理,可分为中和法和氧化法两种^[7,8]。

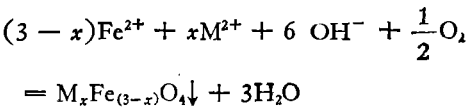
所谓中和法,就是将三价铁离子和二价金属离子的盐溶液,用碱中和,在一定的反应条件下,可直接形成尖晶石型铁氧体。其离子反应方程式为:



式中 M²⁺ 可以是 Mn²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺ 等重金属离子。

影响中和法形成铁氧体的主要因素是悬浮液的 pH 值和温度。Sato 等人^[9]用此法制备超细尖晶石铁氧体,以研究超顺磁铁氧体的临界尺寸。发现在 pH < 10 时,共沉淀物是无定形的连续相; pH ≥ 11.5 时,沉淀为尖晶石型结晶体。为了控制颗粒大小,可采用水热处理。如在 150℃ 下,通过铁氧体沉淀物的“溶解 ⇌ 沉淀”这一动平衡过程,可使晶粒长大,并可使无定形沉淀转变为晶形沉淀。

所谓氧化法,就是将亚铁离子和其他二价金属离子的盐溶液,加入一定量的碱溶液,用空气鼓泡氧化形成尖晶石型铁氧体。其离子反应方程式为:



式中 M²⁺ 为重金属离子,产物 M_xFe_(3-x)O₄ 的化学通式可写作 AB₂O₄, 其结构式可写作 (M²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺) (M²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺)₂O₄。由结构式可见,二价的重金属离子依其离子半径大小进入四面体 A 位或八面体 B 位,溶液中的亚铁离子部分氧化成三价,而且它们都可进入 A 位或 B 位。

氧化法的反应机理如下:当沉淀的氢氧化物,通过电离平衡生成可溶性的二价金属羟基络合物时,二价羟基络合物与氧反应,生成三价的羟基络合物,然后二价与三价金属羟基络合物互相反应,生成固体形式的“中间介质”沉淀物,并在一定条件下转变为难溶的尖晶石型铁氧体。整个反应历程,受反应温度,悬浮液的 pH 值,金属氢氧化物浓度和空气鼓泡速度等因素的影响。

采用空气鼓泡氧化硫酸亚铁与氢氧化钠所组成的反应体系,生成物的组成与上述各种影响因素(反应条件)的关系如图 1 所示。从图 1 生成物区可见,要从水溶液中直接制

取强磁性的尖晶石型铁氧体（即铁氧体净化含重金属废水的反应条件），必须控制在 Fe_3O_4 生成区内。

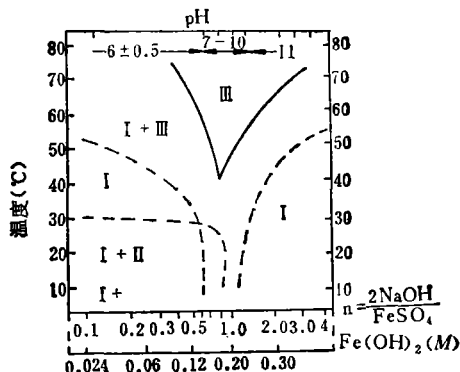


图 1 pH、n、M、温度对不同类沉淀的影响^[9]
I. $\alpha\text{-FeOOH}$; II. $\gamma\text{-FeOOH}$; III. Fe_3O_4

上述诸因素，不仅决定生成物的存在形式，而且决定铁氧体的形成速度和颗粒大小。在 $\text{pH} > 10$ 的情况下，形成的铁氧体颗粒大小，(a) 随反应温度的升高而增大；(b) 随铁氧体形成速度减小而增大；(c) 随二价金属离子和碱的浓度增大而增大。因此要获取结构完美，有一定颗粒大小 ($0.05\text{--}1.0\mu$)，能用作磁性材料的铁氧体粉料，必须选择适当的反应条件。

二、实施要领

利用铁氧体共沉淀技术净化含重金属废水，通常可采用如图 2 所示的原则流程（氧化法）。在实际操作中，还必须根据废水的组成和对生成物组成的要求作适当的预处理和适当地改变工艺条件。

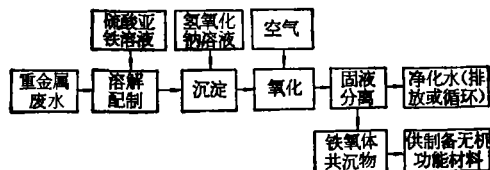


图 2 铁氧体净化含重金属废水流程示意图

1. 若废水中含有过多的有机试剂，特别

是螯合试剂，在铁氧体化前，需加入一定量的次氯酸钠或高锰酸钾等强氧化剂，将其破坏。若废水中含 Cr^{6+} 或 Mn^{7+} （包括人为加入的），可用铁屑将其还原成 Cr^{3+} 或 Mn^{2+} 。必须指出，在铁氧体化之前，进行铁屑还原处理，是很可取的。这样，不但可把高价的 Cr^{6+} 或 Mn^{7+} 还原成低价，有利于它们共沉淀进入尖晶石型铁氧体晶格，而且还可使废水中酸度降低并补充必要的亚铁离子。若废水中含有较多的铜离子，铁屑还原置换也是一种良好的回收方法。

2. 若废水含有一些强配位体阴离子，在铁氧体化之前，亦需进行预处理。如含 F^- 废水，可加入稀土离子，使生成难溶的稀土氟化物。含 CN^- 废水，可加入次氯酸使之破坏，对难分解的氰化物，则需采用高温热分解预处理。

3. 为了使重金属从废水中清除彻底，使之生成强磁性的难溶的尖晶石型铁氧体沉淀，在铁氧体化处理前的料液中，必须含有按铁氧体组成过量的亚铁离子。对于不同种类的重金属离子，所需亚铁离子的量是不同的，一般可用表 4 给出的数值调节料液中的亚铁离子浓度。

表 4 亚铁离子与重金属离子的配比^[1]

重金属离子种类	铁氧体固溶体组成	亚铁离子需要量 (摩尔比)
Cr^{6+}	$\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{O}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Cr}^{6+} \geq 6$
V^{5+}	$\text{Fe}^{2+}\text{V}_2^{5+}\text{O}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}^{2+}/\text{V}^{5+} \geq 3.5$
Ti^{4+}	$\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+} \geq 4$
M^{2+} (Cu, Ni, Zn...)	$\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{2+} \geq 2$

对于二价或三价的重金属离子所组成的尖晶石型铁氧体共沉淀物 $\text{M}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ，其 x 值（即重金属离子能够进入尖晶石型铁氧体晶格中的量），一般在表 5 给出的数值范围内。从表中数据可见，不同重金属离子在 $\text{M}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ 中的 x 值是不同的。按表中给

出的 x 值,亦可估算出 $\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{n+}$ 的比值,作为调节料液亚铁离子浓度的依据。

表 5 进入尖晶石铁氧体 $\text{M}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ 晶格中的重金属量

重金属种类	Cu	Co	Mn	Ni	Zn	Mg
x 值范围	0—0.5	0—2.5	0—3.0	0—0.5	0—1.0	0—0.5

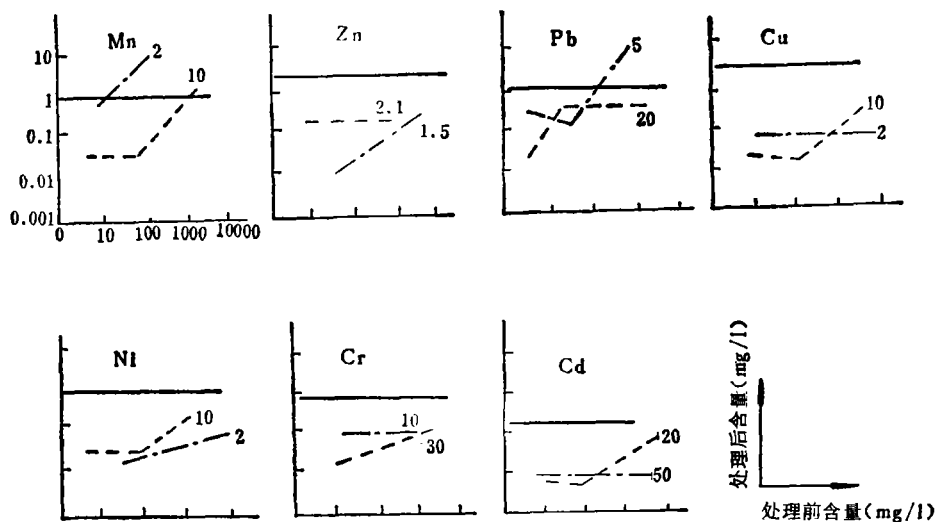


图 3 各种重金属铁氧化处理结果^[1]
(数字为 $\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{n+}$ 比值;横实线为排放标准)

三、利用铁氧体共沉淀技术净化含重金属废水的特点

最后,我们列出铁氧体共沉淀技术净化含重金属废水的特点,作为推荐此法的主要依据。

1. 可经济而有效地净化含重金属的废水

$\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{n+}$ 比值的选取,还须考虑废水中重金属的含量。经验规则为:重金属含量越低, $\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{n+}$ 比值应越大,其数值在 2—20 之间,可根据排放标准,由实验结果定出。图 3 显示出铁氧化处理不同浓度的重金属废水的结果。

从图 2 可见,所使用的试剂均为廉价的普通试剂。在铁氧化过程中,重金属离子大都能进入尖晶石型铁氧体晶格中,或被共沉物表面吸附而沉淀,因而使得此法适应性广而净化效果良好。图 3 表明,废水中重金属离子含量在较大范围内变化,都能有效地除去,并达到排放标准。从表 6 列出的各种

表 6 单一金属离子溶液铁氧化处理结果^[2]

金属离子种类	Hg	Ag	M ₂	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Al	Ti	V	Cu
处理前含量 (mg/l)	80	2500	1000	2000	1000	2000	5000	10300	500	500	260	9500
处理后含量 (mg/l)	<0.001	<0.05	<5	<5	<0.1	<.1	<0.05	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.05
金属离子种类	Zn	Cd	Sn	Cr(III)	Cr(VI)	As	Mo	Zr	Pb	Bi	Tl	
处理前含量 (mg/l)	3000	1800	500	5000	1000	100	100	100	6800	500	100	
处理后含量 (mg/l)	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.02	<0.05	<0.05	<0.1	<0.1	<0.05	

表 7 含重金属废水净化方法一览表

方 法	基本反应	使用试剂	优 点	缺 点
氧化形成铁氧体共沉淀法	空气氧化氢氧化物悬浮液, 形成铁氧体共沉淀物	亚铁盐, 碱, 空气	固液分离容易, 对砷和浮游物等吸附力强, 沉淀物稳定并可利用。	对含螯合物的废水需进行前处理, 需补加铁盐和加热。
中和形成铁氧体共沉淀法	二价和三价铁及其它金属氢氧化物共沉淀 (起清除剂作用)	次氯酸钠, 铁盐, 凝聚剂, 酸, 碱	经预处理后, 可净化含氟和螯合物废水, 可连续操作。	沉淀细小并存在再溶出问题, 需补加铁盐和加热。
铁粉还原凝聚沉淀法	还原置换, 吸附, 共沉淀等多种作用	活性铁粉, 酸, 碱	操作简便效果好	含氟废水无法处理, 需用还原法生产的活性铁粉
中和凝聚沉淀法	以氢氧化物或氧化物沉淀	碱、凝聚剂	操作简便, 成本低, 可连续处理。	含汞和复杂体系的废水处理困难, 存在渣再溶解问题。
氢氧化铁吸附法	重金属离子吸附于 δ 氢氧化铁上 (起清除剂作用)	亚铁盐碱氧化剂	可被吸附的物质多	沉淀细, 固液分离困难, 实用化尚有问题。
硫化物沉淀法	生成难溶的硫化物沉淀	Na_2S NaHS	由于硫化物溶解度极小, 清除彻底。	试剂用量大。生成 H_2S 问题。
硝基腐殖酸吸附法	用比活性炭吸附效力更高的物质来吸附	用硝酸氧化煤所得产物	成本低, 可与离子凝聚法并用。	重金属清除率尚有问题实用化尚有问题
活性炭吸附法	活性炭的物理吸附和还原作用	活性炭	适于生化处理后的进一步处理, 可吸附有机物, BOD 等。	单独使用尚有问题, 反洗水处理有问题。
离子交换法	树脂中 OH^- 或 H^+ 置换除去废水中阴、阳离子	离子交换树脂, 酸, 碱	操作简便, 可得高纯再生水。	不能除去非离子物质, 再生操作麻烦, 成本高。
螯合吸附法	螯合树脂与金属离子反应生成螯合物	螯合树脂, 碱	选择性高, 适于回收金属。	成本高, 再生操作麻烦。
蒸发干固法	将水份蒸去, 留下固体残渣。	热源	含 1000ppm 以上的重金属废液, 用此法简单经济。	成本高, 固体残渣处理有问题。
电解上浮法	电解生成氢和氧, 并利用电极铝溶出物的活性使微细沉淀凝聚上浮。	电极材料, 酸, 碱, 上浮剂, 电, 空气	由于电极氧化, 可使 BOD 和 COD 减少; 适于作为中和凝聚沉淀后处理方法	电极消耗大, 上浮物处理有问题。
溶剂萃取法	金属离子与萃取剂络合生成疏水萃合物	萃取剂, 溶剂, 酸, 碱。	萃取剂和溶剂可循环使用, 可连续化操作。	成本高, 存在有机溶剂和萃取剂残留问题。
逆渗透法	渗透膜只允许溶剂通过, 而将溶质浓缩	电力, 膜材料, 压力机	100—1000ppm 浓度范围内, 可完全不用化学试剂。	高浓度废水处理尚有问题, 处理不彻底, 适于作前处理。
液膜法	金属离子与载体络合后, 从乳化液膜外水相迁移到内水相	表面活性剂、载体试剂, 酸, 碱	可浓缩和回收有价金属, 可再生使用乳化剂。	液膜强度尚有问题, 实用化尚有问题, 表面活性剂残留有问题。
泡沫处理法	加入金属捕集剂, 捕集后随泡上浮。	捕集剂, 空气, 酸, 碱	成本低, 不用前处理, 具选择性, 处理时间短。	对复杂废水处理困难, 操作麻烦, 存在捕集剂残留问题。

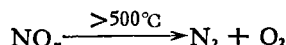
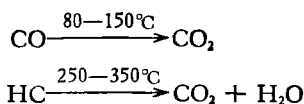
单一的金属离子溶液,采用铁氧体化处理的结果,也可看出此法的有效性。

2. 由于新生成的铁氧体表面自由能高,即表面活性大,因而具有吸附废水中细菌、病毒以及其它有机物和无机物的能力,而且还可相互挟裹而除去不溶性的无机或有机悬浮物。因此,一般工厂、研究所和大学实验室的废水,经铁氧化处理后的净化水都可循环使用。

3. 形成的强磁性铁氧体共沉物,容易用磁分离器或过滤操作进行固液分离。

4. 形成的尖晶石型铁氧体共沉物,极其稳定,水溶性很小,没有二次污染。

5. 铁氧体化处理含重金属废水回收的共沉物,可制作许多无机功能材料。如用它制作的1—2厘米厚的铁氧体烧结板,能有效地吸收1—2千兆赫的高频电磁波^[10]。它能消除高层密集建筑物内所出现的电视重影和机场管制塔内所出现的假信息,以及可使特种飞机避免雷达跟踪。回收的共沉物,还可制作优异的氧化还原触媒^[11]。在一定温度下,它可促进下列反应:



回收的铁氧体共沉物,除上述用途外,还可制作高活性的吸附剂^[12]和具有超顺磁特性的磁性流体^[13]等材料。

6. 铁氧体共沉淀技术净化含重金属废水,与已经实用和正在研究的其它方法比较,其主要的优点和缺点可参考表7。

参 考 文 献

- [1] 清水惠巳,公害对策の实践技术(特集),9,52(1977).
- [2] 清水惠巳,表面,15(9),564(1977).
- [3] 李荫远,李国栋,铁氧体物理学,科学出版社,1978年.
- [4] Paulus, M., Preparative Methods in Solid State Chemistry, ed by Paul, Hagemuller 1972, p. 488.
- [5] 姚尧,无机新材料,2,4(1973).
- [6] 曾恒兴,无机盐工业,1,20(1982).
- [7] Takada, T. and M. Kiyama, Ferrites, P. I. C. F., Kyoto, Japan, p. 69, 1970.
- [8] Kiyama, M., Funtai Oyobi Funmatsu Yakin, 23 (3), (1976).
- [9] Sato, T. et al., Ferrites, P. I. C. F. Kyoto, Japan, p. 72, 1970.
- [10] 遠藤,ラレビジョン,28(5),377(1974).
- [11] 木山 他,粉末冶金協会,春季大会,2—15(1974).
- [12] De Latour, C, IEEE Trans. MAG. -9, (1973).
- [13] 辻 他,金属化学,13(1),13(1976).

可吸入颗粒采样器原理简介

李 震 曹守仁

(中国医学科学院卫生研究所)

空气中粒径较小的颗粒能进入呼吸系统,沉积于呼吸道及肺泡中,对人体健康产生危害,甚至致癌。这些可吸入人体呼吸系统的细小颗粒称为可吸入颗粒(Inhalable Particles)。

近年来,我国已开展可吸入颗粒采样的

研究,此项工作关键在于研制与一定卫生标准相适应的可吸入颗粒采样器。

一、可吸入颗粒的卫生标准

1. 可吸入颗粒的肺部沉积曲线

人体呼吸道是一个高效的不同粒径颗粒