• 40 •



电解--铁氧体法中若干问题的探讨

徐殿樑 钱维光

(上海交通大学应用化学系)

前文¹¹¹我们提出了电解-铁氧体法治理 含铬电镀废水新技术。本文进一步对该技术 中若干问题作些探讨。

一、电解条件对氧化后 沉渣性质的影响

本技术最大的特点是可将电解污泥直接

转化成铁氧体.实验发现,电解条件(主要指 电流密度)对电解污泥能否转化成带磁性的 铁氧体具有很大的影响.我们用 SJU-1 型 废水处理装置对不同含铬量废水试验了电流 密度、电流浓度对氧化后沉渣性质、颜色的影 响.见表 1.

从表1可看到:

(1) 电流密度必须大于一定值才能使电

编号	废水流量 (t/h)	废水中 Cr⁰+ 含 量 (mg/l)	电流密度 (A/dm²)	电流浓度 (A/l)	氧化后沉渣	
					颜色	磁性
No. 1 (1)	1.8	9.8	u.23	0.81	红棕	无
(2)	17	,,	0.28	0.97	黑色	有
(3)	,,	,,	0.32	1.13	**	有(强)
No. 2 (1)	1.8	35.0	0.37	1.29	红棕	无
(2)	,,	,,	0.42	1.45	棕	,,
(3)	,,	,,	0.44	1.54	, ,,	有(弱)
(4)	,,		0.46	1.62	**	有
(5)	,,	,,	0.51	1.78	四	,,
(6)	,,,	33	0.57	1.94	*)	有(强)
No. 3 (1)	1.8	45.5	0.46	1.62	红棕	无
(2)	,,	,,	0.51	1.78	**	有(弱)
(3)	,,	,,	0.57	1.94	标黑	ſ
(4)	,,	,,	0.60	2.10	窯	有(强)

表1 电流密度、电流浓度对氧化后沉渣性质的影响

解污泥转化成有磁性的沉渣. 电流密度、电流浓度大,有利于生成强磁性沉渣.

量越大,需要的电流密度也越大.

为了确定磁性沉渣的物种,我们用 * 射 线衍射法进行了分析(见图 1).其中(a)是 表1中所指的强磁性渣衍射谱图;(b)是弱

(2)对于含铬量不同的废水,为生成磁 性沉渣听需要的最低电流密度也不同.含铬

• 41 •

磁性渣衍射谱图,可确证为面心立方的 Fe₃O₄, a = 8.39.由(a)、(b)图可见,强磁 性渣衍射峰强,弱磁性渣衍射峰较弱.(c)是 无磁性沉渣的谱图,无衍射峰,与电解法污泥 相同为非晶形物相.

图 2 是 * 光电子能谱图.其中(a) 是磁 性沉渣的谱图, 在 710.1eV 和 711.1eV 二 处有吸收峰,分别相应于 FeO 和 Fe₂O₃.而 (b) 是无磁性沉渣的谱图,与一般的电解法 污泥相同,只有在 711.1eV 处有吸收峰,相 应于 Fe₂O₃.因而从 * 光电子能谱分析可进 一步确证是否有铁氧体的生成.

我们进一步又用电子显微镜对沉渣作了 观察,发现沉渣磁性的强弱与产物种类、晶形 和晶体大小有关,见图 3.其中(a)是表 1 中所指强磁性沉渣的晶形,它呈球形和立方 形. 球形晶粒直径为 0.2μ. 据文献[2]所 知,这是 Fe₃O₄的晶形. 由此证明,在该条 件下,电解污泥已全部转化为铁氧体. 若晶 体越大,则铁氧体颜色越黑,磁性越强. (b) 是弱磁性沉渣的晶形,其中球形晶体 Fe₃O₄的 直径仅为 0.05μ. 此外,还有针形晶体,这是 α-FeOOH 的形状^[2]. 由此说明,在这种条件



图 1 不同沉渣的 X 射线衍射谱图



图 2 磁性与非磁性沉渣的 X 光电子能谱图

下,电解污泥没有全部生成 Fe₃O₄,故而**沉** 渣的颜色带棕色,磁性弱.若 α-FeOOH 越 多,沉渣的磁性就越弱.

前文已介绍过湿法制铁氧体的三种方 式,本技术中主要是通过中和法和氧化法形 成铁氧体,必要条件是电解污泥中除了 Fe(OH),外,需要有适度过量的 Fe(OH), 在电流密度小的条件下,铁极产生的 Fe²⁺ 离 子很快被废水中 Cr6+、 溶解氧和 Cl- 放电 而产生的 ClO⁻ 氧化为 Fe³⁺ 离子 (一般电 解法中往往用压缩空气搅拌,更易使 Fe²⁺ 全 部氧化成 Fe³⁺),这样的电解污泥极大部份 或者全部是 Fe(OH),, 当然不可能转化为 铁氧体. 当电流密度、电流浓度增大,铁极溶 解速度增大,产生的 Fe²⁺ 在一部份被氧化 成 Fe³⁺ 离子的同时, 会发生水解反应而析 出 Fe(OH)2 沉淀,固相的形成可阻止固相 内部的 Fc(OH)2 被快速氧化. 另外从阴极 区来看,当电流密度、电流浓度增大时, 阴极 上主要的放电反应是:

科

学



(放大 80000 倍) (a)强磁性沉渣晶形。



(放大 20000 倍)
(b) 弱磁性沉渣晶形.
图 3 磁性沉渣的电镜照片
2H⁺ + 2e = H₂↑

由于 H⁺ 的放电,一方面可使阳极区 Fe³⁺、 Fe²⁺、Cr³⁺ 等离子的水解反应进行完全;另 一方面,生成的 H₂ 被吸附在 Fe(OH)₂ 沉 淀上,对 Fe²⁺ 起了保护作用,不使其全部氧 化,具有重要的作用.吸附在 Fe(OH)₂ 等沉 淀上的氢气还使得沉淀物变轻而上浮,很快 溢流出电解槽.

Fe(OH),本为无色,由于其中一部份很 易被氧化成 Fe(OH),因而呈现绿色,这样 的电解污泥就为氧化工序作好了物料准备. 所以衡量本技术中最后能否生成磁性铁氧体 的标准,只要通过观察电解污泥的颜色即能 作出判断,极为方便准确。

电流浓度是衡量反应快慢的标志.实验 证明,电流浓度大,反应快,废水留槽时间短。 本技术中若以废水中含 Cr⁺⁺量为50mg/l计, 仅需 12—15min,这样可以大大缩小电解槽 容积,或者说在同样电解槽容积下可大大提 高废水的处理量.这样也证明了:增大电流 密度和电流浓度并不增加处理单位体积废水 的耗电量.

二、绿色污泥沉降速度与机理

电解法产生的 Fe(OH),污泥 呈胶状, 很不容易沉降,为此需要建造流径距离很长、 体积庞大的沉淀池,投资及占地面积大.本 技术中的绿色污泥呈絮团状,经一定速度搅 拌后,一方面脱去吸附氢,一方面进一步脱水 凝聚,沉淀速度很快.我们采用搅拌速度为 250r/min,测得的绿色电解污泥沉降速度曲 线绘于图 4. 由图可见,30min 后污泥沉降 缩聚到总体积的 12%,由此,本技术在处理 废水时,从废水进入电解槽起,仅需 45min 左右就可有约 40% 的清水直接排放,仅有 60% 的污泥及水进入陈化池,这样可大大缩 小陈化池的体积.



据文献[3]报道,Fe³⁺、Fe²⁺在沉淀过程 中会与6个O⁼、OH⁻、H₂O等配位体形成 八面体络合物,每个这种络合物又会通过它 八面体顶端的氧原子发生立体聚合,约有1 千个这种八面体缔合成一个庞大的海绵状聚 合物,电子显微镜下可观察到这种大团其直 径为40—50Å,这种聚合物中存在着各种大

学

小不同的空穴,会吸入废水中各种重金属离子,因而沉降速度很快,相当于化学沉淀法中加入高分子凝聚剂后的沉降速度.

三、氧化温度的选择

一般文献[4-6]介绍,铁氧体形成时的 温度应选择在 60℃-80℃,最好在 70℃以 上.而本技术通过反复试验,氧化温度 仅需 50℃,节省了热耗和成本.其原因分析如下:

1.本技术中电解产生的绿色污泥经几小时至1天的陈化,内中的 Fe(OH)。与一半量的 Fe(OH)。形成铁氧体晶核,这使得剩余的 Fe(OH)。在氧化工序中被氧化成铁氧体变得容易进行.

2. T. Takada 和 M. Kiyama^[2,4] 详细研 究了铁氧体形成时温度、pH 等条件的影响, 见图 5. 从图可见,沿着 R = 1 的垂线可找 到 Fe(OH)₂ 全部生成 Fe₃O₄ 的最低温度为 40℃—50℃. 因为 R = $\frac{2NaOH}{FeSO_4}$, R = 1 意 味着加入的 NaOH mol 数正好是 FeSO, mol 数的二倍,此时 FeSO, 沉淀完全,溶液的 pH 值由 Fe(OH)₂ 的沉淀-溶解平衡所决定,可 由下面计算求得:

> $Fe(OH)_2 \implies Fe^{2+} + 2OH^ Ksp = 1.6 \times 10^{-14}$

设 x 为 Fe(OH)₂ 溶解的 mol 数,则溶解平 衡时 [Fe²⁺] = x, [OH⁻] = 2x, 因而有如 下关系:

$$x \cdot (2x)^{2} = 1.6 \times 10^{-14}$$

$$x = 1.6 \times 10^{-5} \text{mol}$$

$$[\text{OH}^{-}] = 2x = 3.2 \times 10^{-5} \text{mol}$$

$$[\text{H}^{+}] = \frac{K_{\text{W}}}{3.2 \times 10^{-5}} = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}$$

pH = 9.5.

可知,当 R = 1, 溶液 pH = 9.5 时,生成铁 氧体所需要的温度最低.

本技术中 Fe(OH), 是由电解产生的, R 始终等于 1, 符合上述条件。另外, 当电解开





图5 温度、pH 等条件对铁氧体形成的影响 始时产生的 Fe²⁺ 与 Cr₂O²⁻ 反应需要 消耗 H⁺,废水 pH 值会自动上升.根据电极反 应,1mol Cr⁰⁺ 需耗去 1mol H⁺.若以废水 中含 Cr⁰⁺ 为 52mg/l(1×10⁻³mol) 计,若 废水 pH 为 3,则电解后 pH 会自动上升到 7.我们通过反复实验测知:若废水 pH 在 3—6时,电解后出水 pH 在 7—9之间,与上 述由 Fe(OH)₂ 溶解-沉淀平衡所算得的 pH 值相近.由于 R值和 pH 值均与 Fe₃O₄ 生 成的最佳条件相接近,因而所需的温度仅 50℃即可.

四、复合铁氧体的形成对磁性的影响

反尖晶石型铁氧体 Fe₃O₄ 中 Fe²⁺ 占八 面体位, Fe³⁺ 中一半占四面体位, 一半占八 面体位. 据 L. Néel 认为,铁氧体中同一价 态的同种金属离子在A位与B位的磁矩应是 反平行的,即占四面体位的Fe³⁺ 与占八面体 位的 Fe³⁺ 磁矩相互抵消, 故 Fe₃O₄ 的磁矩 仅由 Fe²⁺ 的电子磁矩所贡献, 可由如下表 2表示.

废水中由于多种金属离子的存在,在铁 氧体形成时会取代 Fe²⁺ 或 Fe³⁺ 进入晶格, 形成复合铁氧体. 各种金属 离 子进 入 晶 格 时,占据四面体或八面体位的趋势大小可以 从晶体场稳定化能的计算来估测。我们知道,

化 学 式	Fe ¹¹¹ [Fe ¹¹¹ Fe ¹¹]O			
空穴中离子 外层电子排布	Fe ^{tt1} (四面体位) <u>↑↑↑↑↑</u>	Fe ¹¹¹ (八面体位) ↓↓↓↓↓	Fe ¹¹ (八面体位) ↓↓↓↓↓ ↓↑	
未成对电子数	5 个	5+4=9 个		
剩余未成对电子数	9-5=4 个			
磁 性	相应于 4 个电子磁矩/化学式单元的磁性			

表 2 Fe₃O₄的磁性

晶体中过渡金属离子5个简并 d 轨道能级在 周围配位体的电场作用下会发生分裂,在d 壳层未充满电子的情况下,这种能级分裂的 结果会使络合物带来额外的稳定化能量(称 为晶体场稳定化能,用 CFSE 表示), 使体系 总能量降低。 在相同配位体条件下,不同配 位场(如四面体场、八面体场等) 使金属离子 d 轨道分裂的情况不同,所获得的晶体场稳 定化能也不同. d 轨道在四面体场和八面体 场中分裂的情况见图6所示,图中e、t2是来 自群论的对称性符号; g是指对八面体的中 心呈对称性;△和 △′分别表示在八面体场和 四面体场中 d 轨道分裂成二组轨道后的能量 差.因为在四面体场中不论e或ta轨道都没 有象在八面体场中那样直接指向配位体,它 们受到配位体的排斥作用不会象在八面体场 中那样强烈,根据计算得出,对同种配位体 来说,当它与中心离子 Mⁿ⁺ 距离相同的条件

下,
$$\Delta'$$
 仅为 Δ 的 $\frac{4}{9}$ 倍, 即 $\Delta' = \frac{4}{9}\Delta$.

由于 O²⁻构成的是弱配位体场,相对于 电子成对能 p 而言, Δ 值比较小, 故而当电子



图 6 在四面体场和八面体场中 d 轨道的能级分裂

进入分裂后的 e、t 轨道时总是遵循洪特规则,尽量分占各个轨道,保持电子的白旋平行.

根据晶体场稳定化能计算并结合其它因 素的考虑,可得到一系列金属离子占据四面 体位或八面体位趋势大小的顺序如下:

 $\frac{Zn^{2+}Cd^{2+}Ga^{3+}In^{3+}Mn^{2+}Fe^{3+}Mn^{3+}}{Fe^{2+}Mg^{2+}Cu^{2+}Co^{2+}Ti^{3+}Ni^{2+}Cr^{1+}}$

占据四面体位趋势增大

占据八面体位趋势增大 一些金属离子(主要是非磁性离子 或 磁 矩较小的离子)进入铁氧体晶格,不仅不会减 弱铁氧体的磁性,相反,由于晶格的取代作用

化学式	Fe ¹¹¹ _{0.5} Zn ¹¹ _{0.5} [Fe ¹¹¹ _{1.5} Fe ¹¹ _{0.5}]O ₄					
空穴中离子 外层电子排布 未成对电子数	Fe ¹¹ 5 (四面体位) <u>↑↑↑↑↑</u> 5×0.5=2.5 个	ZndI, (四面体位) <u>↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓</u> 0 个	Fe ^{III} ; (八面体位) <u>↓↓↓↓↓</u> 5×1.5=7.5 个	Fells (八面体征) $\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow$ $4 \times 0.5 = 2$ 个		
剩余未成对电子数	7.5+2-2.5=7 ↑					
磁性	相应于 7 个电子磁矩/化学式单元的磁性					

表 3 晶格取代后复合铁氧体的磁性

学

科

反而会使磁性得以增强. 下面以 Zn^{2+} 的晶 格取代作用来说明. Zn^{2+} 离子外 层电子构 型为 $3d^{10}$,它只能以 sp^3 杂化形成四配位络 合物,所以当 Zn^{2+} 进入铁氧体晶格时,必然 去占据四面体位. 原占据四面体位的 Fe^{3+} 就 会有一部份(例如 50%)被取代,被排挤到八 面体位置上去,使 Fe^{3+} 的未隅电子不再被 完全抵消,从而使磁性增强. 见表 3.

我们在试验中发现,加入一定量的 Zn²⁺ 离子处理废水时确实容易得到强磁性的铁氧 体.不过,由于 Zn²⁺ 本身是反磁性物质(无未 隅电子),掺入 Zn²⁺ 的数量与磁性关系不会 始终线性增长.事实上,当每个化学式单元 Fe₃O₄ 掺入 0.5 个 Zn²⁺ 离子时,铁氧体的磁 性已开始下降了。另外,多种金属离子的晶 格取代作用也会互相抵消或削弱,这就不能 一概而论了。

参考文献

- [1] 徐殿樑等,环境科学,6(3),34(1985).
- [2] Kiyama, M., Bulletin of the Chemical Society of Japan, 47(7), 1646(1974).
- [3] 化学工学の進步10,環境プロヤス工学,化学工学 協会編,128,1976.
- [4] Takada, T., Kiyama, M., Proc. Intern. Cont. on Ferrites, 69-71, (1971).
- [5] Takada, T., Proc. Intern. Cont. on Ferrites, 3-6, (1982).
- [6] 高田利夫,公害と対策, 13(1), 37(1982).

试论电除尘器的质量标准

俞 寿 成 (浙江省诸暨电除尘器研究所)

电除尘器在我国火力发电厂的应用越来 越普遍.如何评价其质量,国内至今无统一 的评价标准,国际上也未见有权威性标准.本 文参考国内外某些电厂电除尘器的运行经 验,对电厂电除尘器的质量评价标准提出某 些看法和建议.

电除尘器的主要技术指标可以分为两 类.一类为整机指标,另一类为单项指标.

能反映整机技术水平和综合质量状况的 指标,称为整机指标.主要有:

- 1. 除尘效率;
- 2. 压力降;
- 3. 能源消耗量;
- 4. 钢材消耗量;
- 5. 漏风率。

反映电除尘器某个方面的技术性能和水

平,并且又对整机性能有较大影响的技术指标,称为单项指标,主要包括:

- 1. 气流分布的均匀性;
- 2. 主要零部件设计和制造质量;
- 3. 阴、阳极间距误差;
- 4. 空载通电试车击穿电压;
- 5. 阳极排振打加速度及其分布;
- 6. 阴极线(或阴极框架)最小振打加速度;
- 7. 易损零部件的使用寿命.

一、关于整机指标

1. 除尘效率

除尘效率是电除尘器一个最基本的技术 指标.国外常用出口粉尘排放量或者净化气 体的不透明度(OPACITY)代替除尘效率。 用户根据国家规定的排放标准提出所要求的