

表5 环境规划战略对策对相对重要性评估(相对重要性%)

战略对策	轮次		第一 轮			第二 轮		
	时间		1995	2000	2020	1995	2000	2020
	正确政策、方针	26	23	20	20.75	19.47	17.51	
有效的管理和制度	28	25	23	24.53	23.04	20.24		
科技进步	12	18	26	11.94	16.31	22.61		
增加投资和治理工程	15	19	18	17.04	18.9	18.10		
国民和领导环境意识	未征询	未征询	未征询	10.53	9.55	8.35		
环保机构、队伍建设	18	14	12	14.16	11.73	10.83		
其它	1	1	1	1.05	1.04	2.36		

的；其次是增加环境投资、开展污染治理工程是相当有效的措施；依靠科技进步，随着时间的推移而显得越来越重要；加强环保自身建设和提高全民环境意识也是最经济有效的措施。

6. 环境保护投资比例评估预测

必要的环保投资是控制污染、保护生态环境的重要支持和保证。甘肃省环境保护投资占同期国民生产总值的比例，“六五”期间为0.24%；“七五”期间为0.39%；这种比例不仅低于世界发展中国家的0.5~1.0%，也低于全

国平均水平，更远远低于世界发达国家的1~2%的比例。根据国际经验，如果要使污染基本得到解决，环保投资需占国民生产总值的2%以上；就我国实际情况，要使环境污染基本得到控制，环保投资最少要占国民生产总值的1%以上。本次专家评估预测，甘肃的环保投资需要和可能之间缺口较大，在短、中、长期内综合预测值为0.65%、1.11%和1.5%，这个比例实施起来是很困难的。

铁氧体工艺处理含重金属污水研究现状及展望

丁 明 曾 桓 兴

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘要 本文对近年来该工艺中铁氧体沉渣的生成机理和生成条件等方面的理论研究、工艺流程的发展及实际应用情况、铁氧体沉渣的综合利用等方面的发展现状加以综述。指出对铁氧体生成机制和沉渣的组成、结构和性能开展深入研究,将对铁氧体工艺处理含重金属污水应用起推动作用。

关键词 铁氧体工艺, 废水处理, 重金属废水。

1973年由日本电气公司首先提出利用铁氧体共沉淀工艺处理含重金属污水^[1],并用于实验室污水的净化治理,得到较好效果。此后,许多国家对铁氧体工艺处理含重金属污水进行了广泛研究,前文已作了综述^[2]。所谓铁氧体处理重金属污水工艺是指向污水中投加铁盐,通过工艺条件的控制,使污水中多种重金属离

子与铁盐生成稳定的铁氧体共沉淀物,采用固液分离手段,达到去除重金属离子的目的。铁氧体工艺处理含重金属污水与其他工艺相比具有以下特点:①工艺过程简单,处理条件温和,治理效果明显;②进入铁氧体晶格的重金属离

收稿日期: 1991年1月28日

子种类多,处理污水的适用面广;③铁氧体沉渣粒度小,比表面积大,可通过吸附、包夹等作用去除部分有机污染物、泥沙、微生物及其他可溶性无机盐;④铁氧体沉渣具有强磁性,可利用磁分离;⑤铁氧体沉渣稳定,不存在二次污染,并可通过适当处理制成有用材料,如催化剂、磁流体、填料等。

本文旨在对铁氧体处理重金属污水工艺中铁氧体的生成机理和条件,工艺流程和实际应用,以及铁氧体沉渣的综合利用等作一综述。

一、铁氧体工艺的发展趋势

氧化法铁氧体工艺是近年来研究和应用较多的工艺^[1],其工艺成熟、设备简单。但存在一些缺点,主要是需在 50—80℃ 温度下反应,并需长时间鼓空气氧化,能耗大,且采用间歇操作,处理周期长,对于工厂企业的大量废水处理在经济上不合算。

为了克服上述不足,高田幸路提出了 GT (Galvanic Treatment)-铁氧体法^[2]。其特点是将电化学处理法和铁氧体中和共沉淀法相结合,工艺上采用 GT 塔进行 Fe^{3+} 的定量快速还原。GT-铁氧体法与空气氧化法相比采用中和法直接生成铁氧体,反应在常温下短时间完成,且 GT 塔的还原过程也在常温下短时间完成,处理周期短,效率高,并可实现连续操作。该法不足之处是原料 FeCl_2 较 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 稍贵,生成物粒度小,具有超顺磁性,不适于磁分离,需添加高分子凝聚剂后进行固液分离。

GT-铁氧体法中包含的中和铁氧体法是在 T. Takada 等人的理论研究基础上发展起来的^[3]。该法可直接用于污水处理,但使用的原料种类和数量较多,室温下生成的共沉淀物也具有粒度细小不易过滤的缺点。

徐殿樑等人提出的电解-铁氧体新工艺^[4],克服了需投加高分子凝聚剂的缺点,用于含铬电镀废水的实际治理,排放水达到标准。该法铁氧体的生成是以铁阳极的电解产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀生成。由于电解反应中消耗 H^+ ,使 pH 自然上升达到生成铁氧

体 pH 值的要求。除在电解时加少量食盐防止阳极钝化降低电耗外,该法不需添加任何其他化学药品,也不需另加碱液调节 pH 值便可直接从电解污泥氧化生成铁氧体。具有工艺简单,可连续操作,沉渣粒度大,易分离等优点。但该技术仍需空气氧化电解污泥,且氧化温度需控制在 50℃ 左右,污水的原始 pH 需控制在 3—6,电解电流密度随水体不同而发生变化难以控制,处理重金属种类仅限于 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 等。另外,水体中的有机物也影响处理效果,应用面较窄。因此该法有待进一步完善。

目前铁氧体工艺倾向于与其他污水处理工艺相结合,互相取长补短,构成新的工艺,使重金属污水处理更趋完善。类似于电解-铁氧体法,还有铁氧体-HGMS (High gradient magnetic separation)^[5]法;离子交换-铁氧体法^[6];活性炭吸附-铁氧体法^[7]等。目前这些多种工艺的复合大多不够成熟,适用面较窄,一般用于处理特定污水,有许多由于技术组合带来的问题,尚需进一步解决。如离子交换铁氧体法存在交换柱的再生次数多,耗碱量大,工艺参数多变,不易控制等问题。

日本 Sumitomo 重工业有限公司发明的铁氧体法处理含重金属污水反应器^[8],使铁氧体工艺的集成化、连续化得到了发展。该反应器的反应速率控制是通过污水电导率的指示实现的,并同时控制加碱量和鼓气及搅拌速率。特殊的结构设计使污水在流经反应器过程中快速生成铁氧体并加以分离。

最近国外出现了一种新颖的铁氧体处理重金属污水方法^[9]。该法综合了过滤吸附和铁氧体工艺的优点,采用特殊材料装入污水过滤管,使被吸附的重金属离子变成铁氧体固体颗粒,克服了过滤吸附的二次污染问题,而且该法过滤介质易得,加工技术成熟,工艺管理简便。

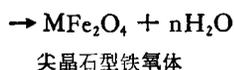
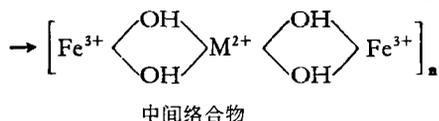
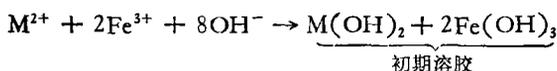
由此可见,铁氧体处理含重金属污水工艺的发展,经历了由单级向多级和多种工艺复合化的发展;由复杂向简单化、连续化、集成化发展的过程。它的发展趋势除本身的完善外,与其他工艺的联合可以说是必经之路。

二、铁氧体生成机理及生成条件的研究现状

1. 铁氧体生成机理研究

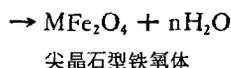
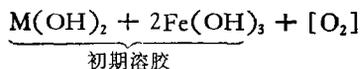
由于尖晶石型铁氧体的制备原料易得,方法成熟,进入晶体晶格中的重金属离子种类多,形成的共沉淀物化学性质稳定,表面活性大,吸附性能好,粒度均匀,磁性强,所以用于铁氧体工艺处理含重金属污水多以生成尖晶石结构(AB_2O_4)的铁氧体为主。铁氧体工艺按产物生成过程不同可分为中和法和氧化法。但各法铁氧体沉渣的最终生成途径大致相同,所以在此对两法铁氧体沉渣生成机理的讨论一并进行。

中和法就是将 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 盐溶液混和,在一定条件下用碱中和直接形成尖晶石型铁氧体,其反应式为:



上式中 M 为二价可溶性金属离子。

氧化法则是将亚铁离子和其他可溶性重金属离子溶液加入定量碱,然后用空气(或其它方法)氧化形成尖晶石型铁氧体。反应式为:



早先认为 MFe_2O_4 铁氧体的生成是先形成 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 等初期胶状沉淀,然后两者发生固相反应形成中间铁磁性络合物,最后转化为稳定的 Fe_3O_4 。水体中的二价和三价金属离子可取代 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 进入尖晶石晶格得到净化。也有人认为 Fe_3O_4 的生成是通过

$Fe(OH)_2$ 和非晶态的 $Fe_2O_3 \cdot yH_2O$ 反应生成的。这些观点涉及到 $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ 、 $Fe_2O_3 \cdot yH_2O$ 等组份之间是否通过固相反应生成 Fe_3O_4 的问题。近年研究表明^[11]尖晶石型铁氧体的生成并不是固相反应,由于 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 的溶度积分别为 1.64×10^{-14} 和 1.1×10^{-36} , 所以两者难以直接固相反应生成 Fe_3O_4 , 而是通过 $Fe(OH)_2$ 的溶解,在 $Fe(OH)_3$ 粒子界面上产生 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 与 OH^{-} 根中的氧离子相互结合的过程。实验表明, Fe_3O_4 的生成分为两个阶段: ①在酸性范围内 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 处于 OH^{-} 与 Cl^{-} 等阴离子包围的配位八面体或四面体中,此配位体的联结是非晶态的,并构成弱磁性的中间离子聚合物;随着 OH^{-} 根的不断增多,游离的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 逐渐减少而转变为上述聚合物,直至全部 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 都转变完。②继续加入碱液,则 OH^{-} 根将置换聚合物内的 Cl^{-} 等阴离子而生成 $Fe_3O_4 \cdot 4H_2O$, 这种结构不稳定而迅速变为绿锈 I ($Fe_3O_4 \cdot 2H_2O$), 进而转变为绿锈 II ($Fe_3O_4 \cdot \frac{4}{3}H_2O$), 最后脱水生成 Fe_3O_4 。这种解释强调了体系中物质的溶解、置换和脱水过程对产物形成的影响。

T. Takada 和 M. Kiyama 的研究认为^[14,12,13],在氧化反应过程中,溶液中与 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 溶胶处于平衡状态的两价金属羟基络合物,通过溶解氧的氧化而形成三价羟基络合物,然后三价羟基络合物与两价羟基络合物相互反应生成最终产物,直到最初溶胶完全消失则氧化反应停止。这种解释强调了溶解氧的氧化作用。

近年发现反应过程中的中间产物的磁能对尖晶石晶格的形成有一定影响。因为氧化反应并不能说明为何得到 $Zn_xFe_{3-x}O_{4+x}$ 比得到 $Ni_xFe_{3-x}O_{4+x}$ 要容易些(对后一种铁氧体在低于居里温度下生成)。

H. Robbins^[14] 发现反应初期 Fe^{2+} 的氧化速率非常小,但在沉淀发生之前加入少量 Fe^{3+} 则 Fe^{2+} 的氧化速度明显增加,他认为可能是由

于亚铁沉淀物在氧化诱导期,通过陈化效应使沉淀不易复溶氧化所致。” Fe^{3+} 在氧化和尖晶石相的形成过程中起了对 Fe^{2+} 进行催化氧化作用。溶液中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 等离子吸附到最初的沉淀粒子表面并达到平衡, Fe^{3+} 的存在通过大量溶解氧对 Fe^{2+} 进行催化氧化,使其与 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 结合形成铁氧体,这种吸附、氧化和尖晶石铁氧体的形成不断进行,直到最初沉淀完全转化为尖晶石型产物。

H. Robbins 的机理可以较好地解释中和法比氧化法反应速度快,且沉渣呈现超顺磁性的现象,同时也解释了空气氧化法反应周期长,沉渣粒度大的原因。另外,也解释了实际水体处理中空气氧化法的反应期较理论实验值短的现象。

由上述讨论可见,中和法和氧化法的铁氧体生成机理是否一致,共存离子(如 Fe^{3+})的催化作用以及初期粒子磁能的影响等问题应是目前铁氧体形成机理研究的主要方面。

水体中重金属离子的化学行为极其复杂,加之污水中各种化学环境的变化,使铁氧体的生成途径更加多变。由于溶液中铁离子可生成聚合度为2—900的氢氧化物聚合物,且溶液中它种离子的存在可导致聚合物在组份上的差异。如 SO_4^{2-} 共存情况下,根据pH值不同可存在含 $[Fe_2(OH)_3]^{3+}$ 或 $[Fe_3(OH)_2]^{7+}$ 的两种聚合物。另外,企业排放污水的形成条件不同和生态环境的变化,使无机成分的具体存在形态极其多变,且主要呈络合态。所以从实际铁氧体工艺中铁氧体的生成角度出发,应考虑聚合度及无机组份的具体存在形态的影响。关于这方面的研究至今未见报道,有待于进一步探讨。

2. 铁氧体生成的各种影响因素

铁氧体工艺中影响铁氧体生成的因素主要有温度、pH值、投料比、投料量、鼓空气速度和流量、搅拌方式和速度、中和用碱种类及反应时间等。这些因素影响铁氧体的最终组成,相结构,生成速率及粒子大小和形貌。研究铁氧体生成过程中各种影响条件,不仅在磁性材料的

湿法合成方面有一定意义,在铁氧体工艺的各项参数选择和改进,提高治理效率方面也具有理论指导意义。

T. Takada 和 M. Kiyama 对空气氧化铁氧体的生成条件及对生成物组成的影响进行了大量研究^[4,12,13],总结出pH值、R、M、温度对生成不同产物影响的关系图(图1),由图可见,铁氧体工艺参数的选择应控制在 Fe_3O_4 的

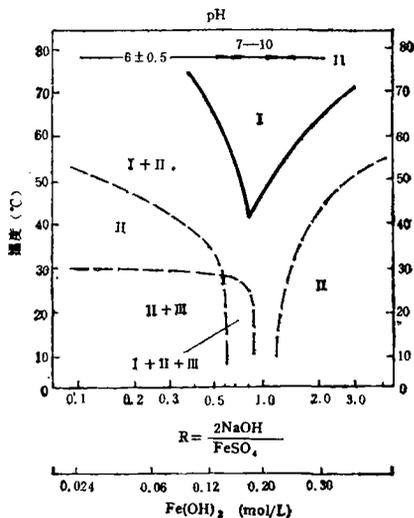


图1 pH、R、M、温度对不同类沉淀的影响
I. Fe_3O_4 ; II. $\alpha-FeOOH$; III. $\nu-FeOOH$

生成区才能获得强磁性的尖晶石型铁氧体。在 $pH > 10$ 情况下形成的铁氧体颗粒尺寸取决于:①随反应温度的升高而增大;②随铁氧体形成速度减小而增大;③随二价金属离子和碱浓度增大而增大。

pH值使最初沉淀物 $M_{x/3}Fe_{x/3}(OH)_2$ (M:二价金属离子)的x值发生变化^[13]。当 $1.4 \leq x \leq 2.4$ 时则可氧化生成具有铁磁性的铁氧体;而 $x \leq 1.3$ 时则生成非铁磁性产物。pH值还影响产物的粒度和形貌^[15]。另外,空气流速过大或小于100—400L/h则不利于 Fe_3O_4 的形成^[12];最初悬胶液中 Fe^{2+} 增多有利于 Fe_3O_4 的生成;用 $FeCl_2$ 、 $FeBr_2$ 或 FeI_2 代替 $FeSO_4$ 便于 Fe_3O_4 或 $\nu-FeOOH$ 在中性溶液中生成;用LiOH或KOH作为沉淀剂可改变 Fe_3O_4 的生成温度。

表 1 适于组成尖晶石结构的阳离子种类及其半径

金属离子	Li ⁺	Cu ⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Cd ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺
离子半径 (Å)	0.78	1.01	1.13	0.78	0.78	0.82	0.82	0.83	0.88	0.91	1.03	1.06	0.57
金属离子	Ga ³⁺	Cr ³⁺	V ³⁺	Fe ³⁺	Rh ³⁺	Ti ³⁺	Mn ³⁺	In ³⁺	Ge ⁴⁺	Mn ⁴⁺	V ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺
离子半径 (Å)	0.62	0.62	0.65	0.67	0.68	0.69	0.70	0.93	0.44	0.52	0.65	0.69	0.74

B. B. Yu 等^[16]在研究 OH^- - CO_3^{2-} 共沉淀剂用于 Mn-Zn 铁氧体生成的各种影响因素时发现, 反应过程的动力学决定了铁氧体沉淀粒子的大小. 由于 OH^- 较 CO_3^{2-} 的迁移速率快, 可通过极性水的电荷传递而位于金属离子的近点, 其扩散离开和被取代的几率较 CO_3^{2-} 为小, 所以在 OH^- 浓度高的溶液中形成的铁氧体粒子较在 CO_3^{2-} 含量高的溶液中形成的铁氧体粒子要小. 另外, 沉淀粒子的形貌则受到相平衡因素的控制. 一般来说, 沉淀颗粒形貌是受颗粒之间或颗粒与环境溶液之间的界面能大小控制的, 在不同 pH 和 $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ 不同时, 反应体系中离子的最初存在性质不同, 若 $\text{FeCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 共存, 因两者都是非晶态的, 是界面能的主要贡献者而使固液界面能具有各向同性, 最终得到球形颗粒. 同样, 由于 OH^- 的各向异性, 可使界面能形成一维或二维同性, 则分别得到针状或平板状颗粒形貌.

近年来对用碳酸盐作为沉淀剂进行了深入研究^[14, 16-18]. 这种方法的优点在于凝胶状的氢氧化物沉淀由于碳酸盐沉淀物的存在使最终产物的过滤和洗涤容易, 同时不降低产物活性. 产物形貌依赖于 $\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$ 、反应时间及搅拌方式和程度; $\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$ 值高使成核速率小于核的生长速率而使产物形貌粗糙, 颗粒度大; 试剂加入顺序不同也使颗粒度发生变化, 碱加到酸中得到的产物颗粒度大于酸加到碱中得到的产

物颗粒度; 反应时间长则产物可通过“沉淀 \rightleftharpoons 溶解”过程使颗粒度增大. 另外, $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ 使沉淀反应的表面能发生变化, 导致产物呈现一维、二维或三维形貌, 且碳酸盐的加入使产物晶格中阳离子分布也发生变化, 如在氢氧化物溶液中沉淀出的 Mn-Zn 铁氧体的磁矩为 42 emu/g, 而在含碳酸盐的溶液中沉淀出 Mn-Zn 铁氧体的磁矩为 30 emu/g.

污水中重金属可通过形成 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 尖晶石铁氧体而去除. x 值大小除受工艺参数影响外还受重金属离子的半径大小、价态及化学环境等因素影响. 一般可进入尖晶石铁氧体中的重金属离子受尖晶石铁氧体晶格常数的限制, 其离子半径在 0.6—1.0 Å 左右. 表 1 为适于组成尖晶石铁氧体的金属离子及其半径^[2]. 由表可见铁氧体工艺几乎可去除污水中的所有重金属离子.

实验表明^[19], ZnFe_2O_4 的生成条件和 Fe_3O_4 ^[12]、 CoFe_2O_4 、 MnFe_2O_4 ^[13] 的生成条件类似. 产物中 ZnFe_2O_4 含量随过量 NaOH 或金属硫酸盐浓度的降低而明显增加, 随氧化温度的升高而增加. 当 $R < 1$ ($R = \frac{2\text{NaOH}}{\text{FeSO}_4}$) 时

表 2 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

表 3 常见有机物对铁氧体生成的作用

影响	有机物种类	影响方式	消除影响方法
影响	EDTA, 氨三乙酸, 乙二胺, 乙酰丙酮, 二乙醇胺, PAN 氟化物, 铬黑 T, 磺基水杨酸, 二甲酚橙, 麝香草酚兰, 铬天青 S, 硫氰酸盐, 柠檬酸, 葡萄糖酸, 明胶	阻碍铁氧体的生成和产物分离	预先加高锰酸钾或次氯酸钠加热分解
不影响	乙二酸, 酒石酸, 二乙基二硫代氨基甲酸盐, 氯胺 T		

表4 铁氧体工艺处理含重金属污水应用情况

项目	污水种类	处理的重金属种类及处理程度	工艺参数
空气氧化法	实验室废水	Cu<0.5*(9500)**，Ni<0.5(20300)，Sn<10(4000)，Pb<0.1(6800)，Cr ⁺⁺ <0.1(2000)，Cd<0.1(1800)，Hg 未检出(3000)	
	排烟废水	As<0.05(0.09-0.15)，Cd<0.01(0.13-0.2)，总Cr<0.05(0.5-1.2)，Hg<0.005(0.005-0.01)，Pb<0.05(1.4-2.65)，Cu<0.3(2.12-4.02)，Fe<0.5(3.15-4.2)，Zn<0.5(10-15)，Mn<0.5(9-15)	
	化肥厂触媒生产废水	Cr ⁶⁺ 0.03，Ni ²⁺ 0.64，Zn ²⁺ 0.07，Co ²⁺ 0.04，Cu ²⁺ 0.03 (处理前各种金属离子含量均为100)	反应3min，处理量20L/次；投料比CrO ₃ /FeSO ₄ ·7H ₂ O=1:16，通空气量为1.2-6.0L/L(废水)
	酸洗废液和电镀废液	Cr ⁶⁺ 未检出(5014)，Cu ²⁺ 未检出(30)，Ca ²⁺ 未检出(0.24)，Zn ²⁺ 0.4(20)，pH7.5(5)	Fe/Cr=6.4-101，反应pH7.5，温度60℃，氧化时间10min
	选矿废水	SiO ₂ ，Fe ²⁺ 等	室温反应，Fe ²⁺ /Fe ³⁺ =1:1-2
	钢铁厂废水	As(160-180)，Pb(5-20)，Cd(0.7-4.0)，去除率平均为87-99%	反应温度38-42℃
	电镀废水	Cr ⁶⁺ ，Cr ³⁺ ，Na ₂ SO ₄	Fe ²⁺ /Cr ³⁺ =5-50，pH10±1，反应温度70℃
	化肥厂触媒生产废水	Cr ⁶⁺ 未检出，Ni ²⁺ 0.03，Zn ²⁺ 0.02，Co ²⁺ 0.03，Cu ²⁺ 0.04 (处理前各种金属离子含量均为100)	投料比：CrO ₃ /FeSO ₄ ·7H ₂ O=1:16，机械搅拌10min，处理水量20L/次
	实验室废水	Cu<0.1(4.8)，Zn<1(20)，Pb<0.1(5)，Sb0.05(5)，Mn<0.1，Mo<0.5，Cr≥0.5，Ni<0.5，Cd<0.01，Co>1，V0.1，As<0.04	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ =1:2，反应pH10，[Fe ²⁺]/[M]=20
	含亚铁矿山废水	Fe ²⁺ 等	pH>7，Fe ²⁺ /Fe ³⁺ =1-2
中和法	垃圾处理厂废水	Cd0.02(20.8)，Zn0.015(2400)，Pb 未检出(4.28)，Mn 未检出(7.80)，Fe 未检出(0.05)，Cu 未检出(0.04)，Hg 未检出(<0.0005)	

GT-铁氧体法	重金属污水	Cd<0.1(100), Zn0.1(500), Ni0.2(100), Mn0.4(100), Cu0.1(100), Pb0.1(100), Cr ⁶⁺ 0.5(100), As0.1(50), Fe0.5(5000)	处理水量 50kg/次, 投料比: Fe/Pb = 20:1, Fe/Zn = 5:1, 反应 pH9—14, GT 塔还原时间 5—15 min
印刷厂含铅锌废水		Pb 未检出 (20—100), Zn 未检出—0.39(4000—62500)	水流速 1.6/h, 直流电耗: 1.10 kW · h/t 污水, 氧化温度 50°C, 陈化时间 12 小时至几天
电解-铁氧体法	含铬电镀废水	Cr ⁶⁺ 未检出 (19), Zn ²⁺ 0.056(0.94), Ni ²⁺ 未检出 (3.3), Cu 未检出 (0.02) pH8.4(6.9), 电导率 $2.7 \times 10^3 (3.0 \times 10^3) \mu\Omega/cm$	FeSO ₄ · 7H ₂ O 投料比: 总盐份/FeSO ₄ · 7H ₂ O > 1:25, pH8—10, 空气氧化时间 20min, 反应温度 85°C, 陈化时间 0.5h
离子交换-铁氧体法	电镀废水	各种重金属离子未检出 (100—20000)	Cr ⁶⁺ :C _总 ≥ 1:1, 温度 70—100°C, pH 7.5—8.5, 沉渣用油酸包裹, 煤油分散制成磁流体
铁氧体-磁流体法	印染废水	As<0.05(0.35), Cd<0.004(0.024), Cr<0.004(12), Pb<0.04(0.092) Cu<0.036(0.048), CN ⁻ 0.08(0.2), F ⁻ 0.24(2.1), 硫化物<0.1(139.1), 酚<0.004(0.012), 有机磷 0(0), 苯胺 0(0.10), COD164.39(5853.16), 悬浮物 0(6130), pH7.3(79.0)	投料比: 2Fe ²⁺ /Cd ²⁺ = 5.0, 2OH ⁻ /(Cd ²⁺ + Fe ²⁺) = 1.1, 中和时间 0—6min, 温度 60°C, 鼓气时间 15min
铁氧体-HGMS法	含镉废水	Cd	

* 处理后水体中浓度数值 (ppm) 和其他指标;

** 处理前水体中浓度数值 (ppm) 和其他指标。

得不到单一的 $ZnFe_2O_4$ 产物,这是由于 $Zn(OH)_2$ 是两性化合物,使 Zn^{2+} 又部分复溶。 $R > 1$ 时在 $ZnFe_2O_4$ 的生成温度范围内可获得单一产物。在多种重金属离子共存时^[20],在pH7—12和65℃—80℃条件下,所有 Ti^{4+} 和 Zn^{2+} 可以进入铁氧体晶格中,形成 $TiFe_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$ 产物;而 Mg^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的共沉淀处理程度则有限,当 Mg^{2+} 未水解时(pH = 8.0),不能进入铁氧体晶格;进入 Cr^{3+} 的铁氧体($Cr_{0.42}Fe_{2.58}O_{4.00}$)的生成以 $SO_4^{2-}/Cr^{3+} = 1.0$ 时为最佳生成条件;另外在上述条件下还可生成 $Pb_{0.19}Fe_{2.75}O_{4.00}$ 铁氧体。水体中 Ni^{2+} 小于3000ppm时在 $Ni/Fe = 0.51$ 条件下可生成 $NiFe_2O_4$ 产物,这个比值几乎和 $NiFe_2O_4$ 的化学计量值相当,若水体中 Ni^{2+} 浓度高于3000ppm,则可形成 $Na_2Ni(SO_4)_2$ 产物。对 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的情况,形成尖晶石型铁氧体所允许的最大极限浓度分别为1500ppm和1000ppm,相应的Cr/Fe分别为0.29和0.19,此条件对应产物为 $Fe^{2+}Fe_{1.35}Cr_{0.65}O_4$ 和 $Fe^{2+}Fe_{1.3}Cr_{0.7}O_4$ 的尖晶石铁氧体^[21]。表2为复合氧化物 $M_xFe_{3-x}O_4$ 的x值大小的数值范围。

一般情况下共沉淀获得的复合氧化物的磁性大小受NaOH含量大小的影响。另外,反应温度升高则产物磁性增加,50℃时对产物进行陈化对磁性大小无帮助,但高于60℃则可提高产物磁性。

水体中存在的有机物,尤其是有机螯合体和强配位阴离子,影响铁氧体产物的生成和过滤。如钴可和氨等络合剂生成非常稳定的络合物而不易去除。表3列出了一些常见有机物对铁氧体生成的影响情况。另外水体中大量的硅酸盐可使沉淀时间延长。

铁氧体工艺中的氧化方式除空气氧化外, $NaNO_2$ 的氧化、双氧水的氧化及活性炭、蔗糖的作用也是一个值得深入研究的课题。少量蔗糖与 SO_4^{2-} 共存不仅可以改变反应条件,使反应温度在40—65℃情况下进行,而且可完全抑制使 $\alpha-FeOOH$ 的生成,得到 Fe_3O_4 单一产物^[22]。活性炭可加快 Fe^{2+} 的氧化速度,甚至

pH < 2, 室温条件下氧化速度也非常快,并且活性炭可重复使用多次而不失活性^[23]。

另外,胡宗烈^[23]、许孙曲^[24]、朱伟勇等^[25]分别对铁氧体工艺的沉渣生成条件从理论上进行了推论,所得结果和实际情况较为接近。

三、铁氧体工艺的实际应用概况

自铁氧体处理重金属污水工艺问世后,国内外用该法对多种实际水体进行了处理研究。处理的重金属种类几乎覆盖全部重金属,去除程度因实际水体及工艺操作情况不同变化较大,含单一重金属污水处理多可达到各国污水排放标准,而多种重金属离子共存水体,所确定的工艺参数对各种重金属铁氧体的生成条件不具普遍性,使处理程度有别,个别离子可能达不到污水排放标准。关于铁氧体工艺处理重金属污水的实际应用情况列于表4。

实际污水处理,考虑到各种物质的干扰,或其他物质的排放控制,需对污水进行前后处理。如有机物的氧化加热分解,泥沙杂草的去除等,对铁氧体工艺处理后的排放水进行铁氧体的固液分离方式有过滤、磁分离、离心、自然沉降等。排放水中未达标物质还可串联其他工艺加以净化。但从经济角度加以分析,采取合理、经济、效率高、效果好的最优方案。

铁氧体工艺所得的沉渣具有强磁性、含水量大、粒度细等特性,组成上还夹杂一定量的泥沙、有机物、微生物等杂质。由于沉渣属工艺废弃物,对其综合利用不仅具有社会效益还有经济价值。因此,近年来关于铁氧体沉渣的综合利用的报道渐多,但多处于小试阶段。表5列了铁氧体沉渣的利用情况及产品性能。

四、结 束 语

综上所述,目前铁氧体工艺虽然在一些领域得到了应用,但应用面还不大,总体上仍处于研究和探讨阶段,尤其在基础理论研究方面较为缺乏。就铁氧体处理重金属污水工艺中磁性沉渣的生成机理和生成条件加以探讨,对推动和完善这一新工艺将起促进作用。关于这方面

表 5 铁氧体工艺沉渣利用情况

利用方式	项 目	产 品 性 能 指 标
	R _{1k} 电视机偏转磁芯材料	用沉渣代换 10% 以下的铁红, 产品实际电感为 0.3—0.4MH, 超过标准电感 0.2MH
	磁流体	单分子层油液包覆, 煤油为分散介质, 磁流体的密度: 4.31—5.59g/cm ³ 磁场强度为 1750Oe 时视比重达 7.5g/cm ³ , 磁场强度为 2400Oe 时视比重达 8.9g/cm ³ , 放置半年未见分离。油液包覆, 煤油分散介质
	B ₁₀₀ 型 CO 中温变换催化剂	产品最佳性能: 烧失重 8.30%, 活性 92.34%, 强度 285kg/cm ² , 堆比重 1.52g/ml, CO 转化率 91.58—94.51%, 比表面积 74.86m ² /g, 孔隙率 38.60%
	导磁体	导磁体组分 Fe ₂ O ₃ 的 2% 用沉渣代换, 产品性能为: 导磁率 1600—1650, 比损耗因素 101—108, 温度系数 2300—2700, 最高工作温度 155℃, 用于高频表面淬火其硬化层达 1.8—2mm
	磁性标志物	沉渣与有机或无机粘合剂配制而成, 用于交通控制系统, 地下建筑识别系统和盲人专行道导引系统等。产品性能: 承受压 1000kg/cm ² (有机粘合剂), 50—100kg/cm ² (无机粘合剂), 导磁率 1MHz (沉渣含量 < 50%), 磁矩 35emu/g (沉渣含量 50%)
	电磁波吸收材料	产品组成: 铁氧体浆料 308, 氧化铁 40, 滑石粉 3, CaCO ₃ 100, 环氧树脂 100* 208, 固化剂 11.2, 分散剂 2, 水 142 份, 产品可吸收 9GHz 电磁波 组成: 铁氧体沉渣 (< 100%) 和适量填料 1mm 厚的环氧树脂涂层 (铁氧体含量 55%) 可吸收 10—12GHz 的电磁波, 吸收率为 75%

的研究, 今后应主要集中在最初粒子的磁能作用机制及选择催化剂和催化作用机理; 重金属离子的存在形态和聚合度对沉渣生成的影响等方面。在铁氧体工艺的实际应用方面应加强与其它现有工艺的组合, 以弥补各自不足, 提高污水处理效率; 就各种工艺参数对磁性沉渣形貌、粒度及磁性能的影响加以研究, 以促进和扩大磁性铁氧体沉渣的综合利用。另外, 在工艺设计上应考虑降低能耗, 缩短处理周期, 简化操作程序等方面; 考虑沉渣过滤方式, 提高过滤效率; 降低处理水中盐分 (Na₂SO₄ 等) 含量及去除和回收利用, 以及水体中有机物、硅酸盐等杂物的前后处理等。

铁氧体处理含重金属污水工艺具有独特的优点, 若在上述方面加以研究并取得进展, 相信它定能在污水处理领域占有重要地位, 为净化环境造福人类作出贡献。

参 考 文 献

- 辻俊郎. 电子材料, 1973, (9): 70
- 曾桓兴. 环境科学, 1983, 4(4): 66
- 高田幸路. 化学装置, 1977, 19(8): 91
- Takada T, Kiyama M. *Ferrites, P. I. C. F.*, Kyoto Japan, 1970:69
- 徐殿梁等. 环境科学, 1985, 6(3): 34
- Uchino, Kazuhiro et al., *Yoshi to Haishi*, 1982, 24(5):549
- 王殿魁. 电镀与环保, 1983, (1): 7
- Saito Isamw. *Japan Kokai*, 7426, 657.
- Sumitomo Heavy Industries Ltd. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, 8187, 492
- 余定基. 现代化, (10), 47(1989)
- 都有为等. 应用科学学报, 1985, 3(3): 267
- Kiyama M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1974, 47(7): 1646
- Kiyama M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, 51(1): 134
- Hany Robbins. *Ferrites, P. I. C. F.*, Kyoto Japan, 1980:7
- Sato T et al. *Ferrites, P. I. C. F.*, Kyoto Japan, 1970:72
- Bu-Fan B. Yu, Goldman A. *Ferrites, P. I. C. F.*, Kyoto Japan, 1980:68
- Goldman A et al. *J. Phys. (Paris) Colloq.*, 1977, C1—297
- Goldman A et al. *U. S. Patent*, 1978, 407392
- Kiyama M, Takada T. *Ferrites, P. I. C. F.*, Kyoto Japan, 1980:11
- Tamaura Y et al. *Ferrites, P. I. C. F.*, Kyoto Japan, 1980:15
- Kim B K et al. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1988 (3): 351
- Tamaura Y et al. *Water Res.*, 1979, 13(1): 21
- 胡宗烈. 环境污染与防治, 1989, 11(2): 12
- 许孙曲. 环境科学, 1984, 5(5): 2
- 朱伟勇等. 东北工学院学报, 1981, (1): 15

neous Desulfurization and Denitrification of Wet Flue Gas. Dixin Shen (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp. 47—56

A number of processes currently undergoing development for simultaneous removal of SO₂ and NO_x are based on either the oxidation of relatively insoluble NO to more soluble NO₂ or the employment of a water-soluble ferrous-chelating compound, which can react with NO to form complexes, as catalyst to aid in the absorption of the insoluble NO. Or, NO_x in solution can be reduced by the absorbed SO₂ to form molecular N₂, N₂O, or reduced nitrogen compounds such as NOH(SO₃⁻)₂, NH₂SO₃⁻ and NH₄⁺, while SO₂ is oxidized to sulfate. The kinetics and mechanisms of the reactions involved in these processes, the formation and disappearance of reaction intermediates in the processes are discussed.

Key Words desulfurization, denitrification, ferrous chelating reagents

The Application of Delphi Rule in the Study of Strategic Countermeasures in Provincial and District Environmental Programme and Analysis of Its Outcome. Cao Lei (Provincial Bureau of Environment Protection of Gansu): *Chin. J. Environ. Sci.* 13(2), 1992, pp.56—59

A draft programme for the provincial environmental protection of Gansu was formulated by using the Delphi Rule. Nearly one hundred experts and environment management officials were involved in the programme drafting process in which eleven categories of problems, including environmental problems in the province, the relative weights of the constituting factors of the macroscopic territorial environmental problems, the focal points of environmental protection strategy, the feasibility and weight of effectiveness of environmental protection control approaches, the relative importance of strategic countermeasures and steps of the environmental programme, and the proportion and direction of investment in environmental protection etc. in the next 5, 10 and 30 years, were integrately evaluated and predicted. More than 2000 fundamental data were obtained during the process. The data underwent statistical treatment and computer aided auxiliary judgement and a series of principal conclusions concerning the state of probability distribution were thus obtained. This provides the scientific basis for the strategic decision making process of Gansu provincial environmental programme.

Key Words: Delphi Rule, environmental programme, environmental protection.

Progress and Outlook on Removing Heavy Metals from Waste Water by Ferrite Process. Ding Ming, Zeng Huanxing (Department of Materials Science and Engineering, The University of Science and Technology of China): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.59—67

Theoretical researches on the mechanism and condition of the formation of ferrite sediments, development and practical application of technological process and present situation of comprehensive utilization of ferrite sediments in recent years were reviewed. It was indicated that carrying out profound studies on formation mechanism of ferrites and composition, structure and property of ferrite sediments will promote the application of the process in treatment of heavy metal containing waste water.

Key Words: ferrite, waste water treatment, heavy metals.

Estimation of Losses Caused by Water Pollution in the Taihu Area of Jiangsu Province. Ge Jiqi (Nanjing Agricultural University): *Chin. J. Environ. Sci.* 13(2), 1992, pp.68—72

This paper reports the methods and results of the estimation of economical losses by water pollution in the Taihu area of Jiangsu province. The losses totaled 1008 million yuan during the period from 1985 to 1988 which accounted for 3.12 percent of average GNP.

Key Words: water pollution losses, Taihu area of Jiangsu.

Rapid Determination of Benzo (a) Pyrene with Synchronous Fluorimetric Scanning in Defined Range of Dual-Wavelengths. Weixi Yao, Tao Xiong, Wenxian Cui, Xiaobai Xu (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.73—76

A rapid method for the determination of Bap using the synchronous fluorescence spectroscopic scanning in defined range of dualwavelengths (SFDW) was developed. No pre-separation for the samples under analysis is needed. The method proved to be simple, rapid and sensitive. The minimum detection limit of BaP is about 5×10^{-10} g and the linear range is over three orders of magnitude. The average relative deviation is less than $\pm 20\%$. The results obtained with this method are comparable with those obtained with high performance liquid chromatography (HPLC).

Key Words: synchronous fluorimetry, Benzo (a) pyrene, Carcinogens.

Measurement of ²²²Rn in Groundwater by Liquid Scintillation Method. Jiang Huixia, Zhao Yongcheng, Liu Qingfen (Institute of Radiation Medicine, Chinese Academy of Medical Sciences): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.76—79

A liquid scintillation counting method for determining ²²²Rn in groundwater is described in this paper. The method proved to be simple, rapid, sensitive and reliable. Only 10 mL of water sample is needed for the analysis. Sample preparation can be finished in less than one minute. The detection limit is about 0.82 BqL⁻¹. Sample counting can be done automatically. A commercial liquid scintillation counting system is effective enough for the procedure. It proved to be an ideal method for conducting large-scale survey on ²²²Rn le-