

废水处理的 新材料 新方法

——腐植酸树脂的研制及应用

王 兰 巴 音 著

中国环境科学出版社

废水处理的新材料新方法

——腐植酸树脂的研制及应用

王兰 巴音 著

中国环境科学出版社

1991

内 容 简 介

腐植酸类物质作为一种天然净化剂用于处理工业废水,效果显著,本书着重阐述腐植酸类物质的性质及用途,利用腐植酸类物质处理工业废水的概况,利用风化煤、褐煤处理含镉废水, FH 腐植酸树脂的研制及其吸附特性、试验方法与测定方法,影响因素和反应机理, FH 树脂吸附重金属离子反应动力学和热力学特性,利用 FH 腐植酸树脂和其他制剂处理重金属废水的实例等八部分。

本书可供污水处理工程技术人员以及环境科学科研、教学和学生参考。

废水处理的新材料新方法

——腐植酸树脂的研制及应用

王 兰、巴 音 著

责任编辑 陈菁华

中国环境科学出版社出版

北京崇文区北岗子街8号

兴源印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

1991年3月第 一 版 开本 787×1092 1/32

1991年3月第一次印刷 印张 8

印数 1—4100 册 字数 179 千字

ISBN 7-80010-815-5/X·448

定价: 4.20 元

前 言

水是人类赖以生存的重要物质，随着经济的发展，一方面人类生活和生产用水的需求剧增，水的供需矛盾日益突出，另一方面水体污染现象不断扩大和加剧，致使水资源短缺日趋严重，这就迫使世界各国竞相采取措施，防止水污染，保护水资源。

半个世纪以来，由于水污染控制技术发展缓慢，废水排放量迅速增加，水污染所导致的对生态环境的影响和破坏，已直接或间接影响到人类健康。据估计，世界上每4个病人中就有一个是因水污染而致病，因此，废水处理技术的研究和推广受到了世界各国的重视。然而，过去沿用的一些废水处理技术大多在处理效果和经济性方面存在不少问题，因此寻求新的处理技术显得十分必要和紧迫。

腐植酸类物质作为一种天然净化剂用于处理工业废水，是70年代初兴起的。由于它材料来源广泛，价格低廉，净化效果好，特别是对于重金属废水处理具有更显著的效果，因而受到广泛重视。中国科学院地理研究所自1974年起从事利用腐植酸类物质处理重金属废水的研究，经过十余年的试验研究，研制成功FH腐植酸树脂。该树脂与国内外同类产品比较，在粘结剂的选择、合成方法、产品剂型方面都有大的改进，具有吸附容量大，净化效果好，抗钙镁离子干扰和选择性吸附能力强，湿强度高和使用寿命长的优点，利用它处理多种重金属废水均取得显著效果。FH腐植酸树脂的研 制

和应用为我国重金属废水处理提供了新材料新方法。

本书系根据作者十余年来从事该项研究和应用的第一手资料编写而成，主要包括 FH 腐植酸树脂的制造方法及性能，反应条件与机理，使用技术和应用实例，以及该领域国内外研究动态等。为使读者了解腐植酸的来源、性质及用途，在这方面也作了简单介绍，最后附有腐植酸类物质处理重金属废水的基础数据，供读者研究和应用时参考。鉴于水平所限，书稿中疏漏及不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

本项研究成果的取得和本书的出版，受到有关各方的大力支持和热情关怀；研究中的中间试验工作得到张开仁同志和王宁华同志的密切协作，地理所化学地理研究室实验室的同志协助测定了部分样品。在此一并致谢！

作 者

1989.7

目 录

第一章	腐植酸类物质的性质及用途	(1)
第一节	腐植酸的来源和性质	(1)
第二节	腐植酸类物质的用途	(10)
第二章	利用腐植酸类物质处理工业废水的概况	(22)
第一节	重金属废水的危害与治理	(22)
第二节	国内利用腐植酸类物质处理废水概况	(30)
第三节	国外利用腐植酸类物质处理工业废水概况	(38)
第三章	利用风化煤、褐煤处理含镉废水	(50)
第一节	基础条件实验	(50)
第二节	工业化试验	(64)
第四章	FH 腐植酸树脂的研制及其吸附特性	(72)
第一节	FH 腐植酸树脂的研制	(72)
第二节	FH 腐植酸树脂理化性能与吸附特性	(84)
第五章	试验方法和测定方法	(104)
第一节	利用 FH 腐植酸树脂处理重金属废水小试方法	(104)
第二节	测定方法	(106)
第六章	影响因素和反应机理	(123)
第一节	影响因素	(123)
第二节	反应机理	(136)
第七章	FH 树脂吸附重金属离子反应动力学和热力学特性 (以吸 Ni^{2+} 为例)	(141)
第一节	FH 树脂吸 Ni^{2+} 反应的动力学性质	(142)
第二节	FH 树脂吸 Ni^{2+} 反应的热力学性质	(149)

第八章	利用 FH 腐植酸树脂和其他制剂处理重金属废水的实例	(163)
第一节	利用 FH 树脂处理汞电解漂洗水	(163)
第二节	利用 FH 树脂处理镀镍漂洗水	(180)
第三节	利用 FH 树脂处理含铜、镍冶炼废水	(189)
第四节	粒状风化煤净化剂处理重金属废水简介	(194)
附录	腐植酸类物质处理重金属废水基础数据	(213)

第一章 腐植酸类物质的 性质及用途

第一节 腐植酸的来源和性质

一、腐植酸的来源

腐植酸是一种广泛分布于自然界的有机高分子化合物，它存在于土壤、河湖海沉积物以及风化煤、褐煤、泥炭中。由于腐植酸的来源不同，它们的组分、结构和分子量有很大差异，至今没有将其结构完整地确定下来。

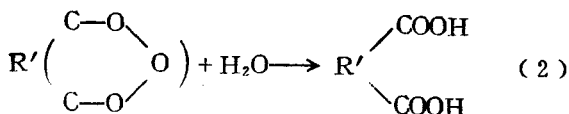
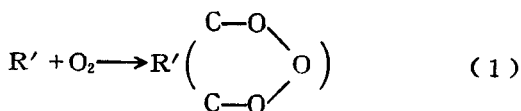
腐植酸是自然界有机质的一部分。通常将有机质分为低分子量的有机质如碳水化合物、蛋白质、肽类、氨基酸、脂肪等，这类化合物容易被细菌微生物分解，在土壤和河湖海沉积物中残留量很低，这类较简单的有机化合物称为非腐植质物质。另一类有机化合物则结构复杂，分子量范围从几百到几千甚至几十万，它们构成土壤和水体中有机质的主要成分，这种无定形、暗褐色的亲水酸性有机物称为腐植质物质 (Humic Substances)，腐植质对自然的作用有较高的稳定性。

腐植酸类物质按其在碱和酸中的溶解度又可分为三种组分：(1) 腐植酸 (又称胡敏酸 Humic acid: HA)，这是一部分可溶于稀碱溶液而在酸中沉淀析出的有机酸；(2) 黄腐酸 (又称富里酸 Fulvic acid: FA)，这是一类即可溶于酸

又可溶于碱的有机酸，它的分子量较腐植酸低而单位重量的含氧官能团却比较高；（3）腐植素 Humin，在酸和碱溶液中均不能提取出来的有机质。腐植素在结构上和化学性质上与腐植酸相似，只是由于它与土壤和水中的粘土矿物结合紧密而不易溶出。腐植酸物质的这三类组分的共同特征是具有相似结构，有抵抗微生物降解的能力；能与金属离子及其水合氧化物形成稳定的可溶性的有机盐类或不溶性的有机络合物；它们可与粘土矿物及其他有机化合物相互作用，所有这一切都使这类分布广泛的有机质具有明显的环境效应，对人类的生态环境造成一定的影响，而人类也正是利用它们的这些性质将其改造加工综合利用，使其为人类服务。

工业上利用的腐植酸多数是用碱溶酸析的方法从风化煤、褐煤和泥炭中提取出来的。

1. 风化煤腐植酸的形成 煤在空气中堆放较久或离地表很近的煤层（露头煤）受到大气因素（包括空气中的氧、地下水和地面上温度变化等化学作用和物理作用）的综合影响，煤的物理性质和化学性质发生了一系列的变化，使煤质失去光泽、色变暗，大块碎裂成小块，煤的这种轻度氧化称为风化。有人提出了煤氧化的模式（R' 为煤的基本结构单元）：



煤在风化过程中，随着氧化、温度升高，其结构中的—COOH

分解放出 CO_2 、 CO 和 H_2O ，促进煤质进一步粉碎，从而加速了氧化过程。此外，煤中的黄铁矿 (FeS_2) 受到雨水的淋浸和空气的作用，可以被氧化成硫酸铁或氢氧化铁，在这些氧化过程中放出热量，并使煤块裂开，增加新的断裂面，促进其表面进一步氧化。

风化和未受风化的煤在化学组成、物理化学性质方面有很大差异，风化煤较未风化的煤含碳、含氢量减少而氧的含量增加；煤质的强度和硬度减少；煤的着火点降低，热值减少；在碱溶液中溶解度增加，说明腐植酸的含量增加。根据这一特点，通常可以用一简便的方法目测风化煤中腐植酸的含量，即用稀的氢氧化钠溶液浸泡煤粉，当溶液出现浓茶色说明含有腐植酸，色越深、溶液越粘稠腐植酸含量越高。

2. 泥炭腐植酸的形成 泥炭形成于沼泽中，生成时代自第四纪的更新世到现代。泥炭在地表过度潮湿和通气不良的沼泽环境中，在缺氧、低温的条件下，微生物分解缓慢，大量死亡的植物残体堆积后，形成黑褐色、暗棕色的沉积物，这类沉积物就称之为泥炭。

泥炭由三部分物质组成：植物残体、黑色腐植物质和矿物质。前两者是有机组分，一般约占其总量的 35~90%，其中包括纤维素、半纤维素、木质素、沥青和腐植酸等。腐植酸的含量一般约占 20~30%。

泥炭腐植酸和风化煤腐植酸在成因上有很大差异，泥炭腐植酸是在低温缺氧的条件下微生物新陈代谢的过程中产生的，而风化煤腐植酸则是在高温氧化过程中产生的。虽然这两种腐植酸成因不同，但它们的结构和化学组织都有许多相似之处，只不过分子量的大小不同而已。

二、腐植酸的化学组成、结构和性质

1. 腐植酸的化学组成 通过对腐植酸 (HA 和 FA) 的元素分析表明 (表 1-1, 1-2), 腐植酸是由 C、H、O、N、S 等元素组成。不同类型的腐植酸元素组成有较大差异, 如腐植酸 (HA) 的含 C 量高于黄腐酸 (FA), 而含 O 量却低于黄腐酸, 说明黄腐酸的氧化程度比腐植酸高; 不同来源同类型的腐植酸元素含量比较接近; 表中 C/H 原子比值反映了腐植酸和黄腐酸的芳香度, C/H 值高的, 其芳香度亦高, 同种来源的腐植酸的芳香度明显高于黄腐酸。风化煤腐植酸的芳香度大于泥炭和褐煤腐植酸的芳香度。

2. 腐植酸的结构表征 一般认为腐植酸是一组芳香结构的、性质相似的酸性物质的复杂混合物。它的大小约由 10 个分子大小的微结构单元组成。每个结构单元又是由核、桥键、活性基团组成。

(1) 核: 主要由 5 员或 6 员的均环或杂环, 如苯环、萘、蒽、醌、吡咯、呋喃、吡啶、咪唑等相互组合而成。

(2) 桥键: 有联接核的单桥键或双键, 如: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{N}-$, $-\text{NH}-$, $=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, 和 $-\text{S}-$ 等, 其中最普遍的是 $-\text{O}-$, 和 $-\text{CH}_2-$ 。

(3) 活性基团: 核都带有一个或多个活性基团 (官能团), 从官能团的测定表明, 腐植酸的主要官能团是羧基 (COOH)、酚羟基 (酚 OH)、醇羟基 (醇 OH)、醌羰基 (醌 $\text{C}=\text{O}$)、酮羰基 (酮 $\text{C}=\text{O}$) 和甲氧基 (OCH_3), 见表 1-1, 1-2。

各种来源的腐植酸和黄腐酸的主要组分是有机酸及其衍生物。芳香酸是煤类腐植酸的主要组分, 煤类腐植酸和黄腐

表 1-1 土壤 HA 和 FA 的元素组成和官能团组成*

土壤类型	样 品	元 素 组 成 (%)				C/H 原子比	官能团含量 (meq/g)					
		C	H	N	O+S		COOH	酚 OH	羧 OH	酯 C=O	酮 OCH	
黑土 Black Soil	黑龙江嫩江 HA	58.36	3.97	3.80	33.87	1.23	4.38	3.87	3.06	1.53	1.18	0.95
	黑龙江嫩江 FA	50.60	3.96	3.30	42.18	1.07						
红壤 Red earth	江西进贤 HA(R)	51.79	6.16	5.47	36.58	0.79	3.55	2.31	4.26	1.03	0.90	—
	江西进贤 FA	45.80	5.59	1.60	47.01	0.63	8.25	2.08	5.81	0.58	2.54	—
	广东广州 HA	50.67	6.17	4.49	39.17	0.68	4.02	2.84	4.21	1.05	0.99	0.34
	广东广州 FA	46.59	5.82	2.33	45.21	0.67	8.46	2.57	5.15	0.54	1.43	0.39
水稻土 Paddy Soil	吉林延吉 HA	57.97	4.25	3.52	34.29	1.13	4.40	2.98	2.24	1.20	2.06	0.32
	江苏吴县 HA	56.70	5.42	4.63	33.25	0.88	3.28	2.36	2.62	0.95	1.64	0.64
	江西进贤 HA(P)	51.14	6.52	5.00	37.37	0.65	2.90	3.08	3.57	1.18	0.75	—

* 引自彭福泉等《土壤学报》1985.22(1) 64.

表 1-2 煤炭 HA 和 FA 的元素组成和官能团组成*

种 类	样 品	元 素 组 成 (%)						C/H 原子比	官能团含量 (meq/g)					
		C	H	O	N	S	COOH		酚OH	醇OH	羧 C=O	酮 C=O	酯 OCH ₃	
泥 炭	廉江 HA	62.66	5.07	27.58	1.21	1.36	1.02	3.95	2.62	1.26	1.8	2.3	0.23	
	泉州 HA	59.84	5.29	29.11	1.82	0.97	0.94	3.04	2.67	1.59	1.3	1.4	1.93	
	敦化 HA	61.00	5.92	27.14	2.43	0.54	0.85	3.56	2.49	2.46	0.94	1.4	0.90	
	湛江 FA	45.74	4.52	45.53	0.92	2.06	0.84	6.39	2.08	3.47	0.70	0.9	0.26	
	昆明 FA	42.28	3.84	41.77	2.95	1.84	0.91	7.80	2.60	0.56	0.78	1.8	0.12	
褐 煤	茂名 HA	60.40	4.25	25.05	2.64	2.02	1.18	3.71	2.61	0.09	1.8	1.5	0	
	昭通 HA	58.51	4.21	29.90	1.89	1.30	1.16	4.23	3.29	0.57	1.6	1.4	0.29	
风 化 煤	北京 HA	66.09	2.87	26.00	1.70	0.57	1.92	4.30	1.88	0.48	2.90	0.9	0	
	孝义 HA	66.45	3.00	24.33	1.58	0.85	1.85	4.04	1.88	0.02	2.70	0.5	0	
	吐鲁番 HA	61.93	2.59	32.15	0.94	0.32	1.99	5.61	1.75	0.26	3.1	1.5	0	
	吐鲁番 FA	50.70	3.15	42.68	1.59	0.58	1.34	9.10	1.60	0.20	1.4	2.6	0	
	巩县 FA	55.23	2.32	38.35	0.75	2.15	1.98	7.96	1.43	0.10	2.4	3.7	0.04	

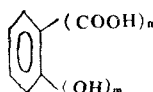
* 引自刘康德等《燃料化学学报》1980.8(1)1.

酸含有较少的 N 元素和醇 OH 及 OCH_3 。各种类型的腐植酸普遍存在苯的衍生物。一般认为，脂肪酸、苯羧酸、酚酸以及它们的衍生物是腐植酸的主要组分和结构单元。苯环结构普遍存在于各种来源的腐植酸中。

腐植酸的分子量几百到几十万，一般多在几千范围内。不同来源的腐植酸分子量及其分布没有规律性，总的来说，腐植酸的分子量大于黄腐酸的分子量。

根据近期腐植酸结构研究，将腐植酸和黄腐酸中小分子量级分 ($M < 500$) 的结构，概括为以下类型：

① 苯羧酸和酚酸



② 脂肪族羧酸 $\text{R}(\text{COOH})_n$

② 脂肪烃 (主要是饱和脂肪烃) RH

④ 萘羧酸和萘酚酸



以上结构式中， n 和 m 为正整数或零，R 为脂肪基团。

3. 腐植酸的理化性质 腐植酸是一种亲水性可逆胶体，比重在 1.330~1.448 之间，其颜色和比重随煤化程度的加深而增加。通常腐植酸多呈黑色或棕色胶体状态，随着条件的改变，可以胶溶和絮凝。它所处状态及状态转换，可随介质所处 pH 值而定。如往腐植酸钠盐溶液（碱性）中徐徐加入无机酸时，到 $\text{pH} \sim 3$ 左右，就会看到有絮状的腐植酸沉淀析出。这种腐植酸，在过滤并用水洗涤时，随着 H^+ 离子不断洗除，当着 pH 值升至 4~5 以后，就会逐渐出现胶溶

现象。除了 H^+ 离子能使腐植酸絮凝外，金属离子也有同样的作用，有人称之为盐析作用。如果往腐植酸钠盐溶液中，不断加入两价以上金属盐时，可发现有腐植酸金属盐的沉淀析出。这一现象在自然界极为常见，如在北方的中性或微碱性的河流水中，⁷ 不曾看见或者极少看见有腐植酸的溶出现象，就是因为河水中常含有大量的钙、镁、铁等金属离子，可与腐植酸形成相应的金属盐类，而阻止了腐植酸的溶出。腐植酸与金属离子之间的这一作用，对于河水或土壤有毒金属的自然净化，起着十分重要的作用。金属离子的絮凝能力与其价数有关，三价离子 $>$ 二价离子 $>$ 一价离子。相同价数的离子与其半径有关，离子半径大，絮凝能力也大。比较金属离子的絮凝能力与其相应的氢氧化物的溶解度，可以发现它们之间的相应关系，即氢氧化物的溶解度越低，这种金属离子的絮凝能力也越大。腐植酸在絮凝过程中对金属离子产生吸附，包括盐析和捕集作用两个方面。但产生这两种作用的反应是不同的，前者为化学过程，后者为物理过程。

研究证明，腐植酸是由微小的球形微粒构成，各微粒间以链状形式联结，形成与葡萄串相类似的团聚体。在酸性基质中各微粒间的团聚作用是通过氢键进行的。腐植酸微粒直径变动于 $80 \sim 100 \text{ \AA}$ 之间。由于腐植酸具有疏松“海绵状”结构，使其产生巨大的表面积 ($330 \sim 340 \text{ m}^2/\text{g}$) 和表面能，构成了物理吸附的应力基础。

腐植酸的吸附能力，除与其表面积和表面能有关外，还与腐植酸对水的膨润性大小有关，腐植酸的钠盐 ($R-\text{COO}-\text{Na}$) 或碱土金属盐 ($R-\text{COO}-\frac{1}{2}\text{Ca}$) 较腐植酸 ($R-\text{COOH}$) 本身有较高的膨润性能。随着膨润性能的加强，可使腐植酸

的活性基团更充分地裸露于水溶液中，增加了腐植酸与金属离子接触机率，进而提高了吸附效果。

腐植酸分子结构中所含的活性基团能与金属离子进行离子交换、络合或整合反应是利用腐植酸类物质处理重金属废水的理论基础。各种腐植酸由于来源不同，其分子结构中所含的活性基团性质和数量的差异，因而对重金属离子的吸附能力有很大差别（表1-3）。此外，腐植酸分子结构中存在的醌基和半醌基，使其具有氧化还原能力。

表 1-3 各种腐植酸对八种金属离子的饱和吸附量

Ni ²⁺			Cd ²⁺			Cu ²⁺		
HA	mg/g	mM/g	HA	mg/g	mM/g	HA	mg/g	mM/g
萍乡风化煤 HA	43.22	0.73	5	91.31	0.82	5	71.17	1.11
土壤 IIA	40.83	0.69	1	83.33	0.74	4	65.78	1.03
吐鲁番风化煤 HA	40.15	0.68	6	82.17	0.73	1	64.42	1.01
灵石硝基 HA	40.15	0.68	7	77.54	0.69	7	63.02	0.98
灵石风化煤 HA	34.33	0.58	4	75.26	0.67	6	62.03	0.97
吉林硝基 HA	15.14	0.26	8	32.38	0.29	8	34.50	0.54
德都泥炭 HA	14.12	0.24	3	26.98	0.24	3	21.44	0.34
延庆泥炭 HA	8.27	0.14	2	18.10	0.16	2	16.90	0.26

Pb ²⁺			Zn ²⁺		Hg ²⁺		
HA	mg/g	mM/g	mg/g	mM/g	Hg	mg/g	mM/g
5	265.77	1.28	46.60	0.71	5	304.43	1.52
7	249.70	1.21	45.06	0.69	7	296.88	1.48
4	249.10	1.20	40.76	0.62	4	285.86	1.43
1	232.33	1.12	40.63	0.62	6	286.59	1.43
6	225.01	1.07	39.51	0.60	1	267.48	1.34
8	105.86	0.51	17.71	0.27	8	136.72	0.68
2	68.81	0.33	14.16	0.22	3	136.72	0.68
3	68.33	0.33	9.96	0.15	2	119.40	0.60

续表

Cr ⁺⁺			Fe ⁺⁺					
HA	mg/g	mM/g	HA	mg/g	mM/g			
2	89.41	1.72	7	84.80	1.51			
3	88.40	1.70	4	73.18	1.31			
8	84.67	1.63	5	64.13	1.15			
6	82.46	1.59	6	57.06	1.02			
1	62.57	1.20	1	44.19	0.79			
4	61.55	1.18	3	11.37	0.20			
7	61.41	1.18	3	2.48	0.044			
5	40.34	0.78	2	0.50	0.0089			

* 引自 曹帆燕等《全国第三次腐植酸化学学术讨论会论文集》中国化学会1984, P449.

第二节 腐植酸类物质的用途

由于腐植酸具有上述理化性质,而且有多种来源,在自然界分布很广,因此它的用途也很广。目前无论国内、国外,腐植酸类物质在农、林、牧、渔、工矿、医疗、环保等方面都已经得到广泛应用。随着科学实验的发展和技术的进步,随着资源与环境问题对人类社会的压力日益加剧,腐植酸类物质的应用作为人类协调资源与环境关系的一种手段,在人类社会的生产和生活中将会越来越得到发展和深化。

一、在农业中的应用

腐植酸类物质在农业生产中的用途最为广泛,涉及到农、林、牧、渔各个部门。它作为土壤改良剂、农业肥料、