



腐植酸制品在环境保护中的应用

上海化工学院煤化工专业腐植酸小组

在毛主席的无产阶级革命路线指引下,全国各地出现了一个大力试验、推广腐植酸类肥料的群众运动。腐植酸已不仅用作肥料,同时在许多工农业部门也得到应用。在保护环境、处理三废方面的试验研究也得到重视。腐植酸是一种复杂的高分子芳香羟基羧酸,大量存在于泥炭、年青褐煤和风化煤中(称原生腐植酸)。用人工氧化方法从不含腐植酸的煤也可制得(称再生腐植酸)。另外用多酚、糖类物质可以制得人工合成的腐植酸。因为腐植酸是一种亲水的可逆胶体,可以凝聚,也可以胶溶,内表面大,吸附力强。其分子结构中存在含氧活性基团:如羧基和酚羟基,同时也含杂氮环,如吡啶、吡咯、吡咯等,所以它有离子交换性能和与金属离子形成螯合物的能力;另外还存在醌基和半醌基,具有一定的氧化还原能力。根据腐植酸具有的这些性质和国内外近年来的动向,我们认为腐植酸制品用于处理污水和废气,很有发展前途,值得进一步试验研究。本文重点讨论污水处理问题,关于废气净化问题只简要提一下。

一、腐植酸制品在工业污水处理中的应用

根据国内外大量报导,腐植酸制品可以用于处理许多工业部门的不同类型的污水,它的适用面比较广。例如可以净化含重金属离子和放射性物质的污水,还可处理含酚、含油污水,以及用于水的净化等方面。

(一)净化含重金属离子的污水

在电镀厂、化工厂、冶炼厂等许多工厂的污水中常含有汞、镉、铬、铅等重金属离子,对人体都具有较大的危害。其处理方法,过去通常采用化学沉淀法,但效果不太好。而用活性炭或合成离子交换剂吸附,效果虽好,但成本较高,不易推广。用于软化锅炉用

水的磺化煤和天然沸石,对碱土金属离子吸附能力较强,但对重金属离子吸附能力反而不高。为了更好地处理含重金属离子的污水,研制来源方便、价格低廉、性能良好的新吸附剂是一个重要的课题。最近几年来,用腐植酸制品作为这类污水的净化剂,国内有许多工厂、研究所和大专院校正在积极开展试验研究工作,并取得了初步的成果。国外,特别是日本也发表了不少专利和研究报告。太原燃料化学研究所、中国科学院地理研究所和南京土壤研究所等单位用风化煤和由风化煤制得的腐植酸作吸附剂,发现对含汞、镉、铅的污水净化率最高,多在97—99%以上,对含铜、锌离子的污水净化率在70—90%以上,对六价铬离子净化率较低。武汉冶金安全技术研究所用硝基腐植酸加羧甲基纤维素制成粒状离子交换剂,对 Cd^{2+} 吸附率在96%以上,对 Pb^{2+} 吸附率达99%,对 Hg^{2+} 吸附率在88%以上,个别达99%。日本用一种称为胡敏C的吸附剂(由硝基腐植酸加工制成),对 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 的净化率分别为96.8、99.5和99.4%。用一种硫代硝基腐植酸制品可以有效地除去污水中的有机汞,对1ppm、100毫升的甲基汞氯化物水溶液,加入0.1克上述制品,24小时后,溶液中残留的甲基汞氯化物只有5ppb。柴煤(一种年青褐煤)从碳酸镍的氨溶液 $[\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 氨溶液中吸附镍离子,其效率可达98.4%,而活性炭的效率只有55.1%。从这些报导可见,腐植酸制品用于净化含汞、镉、铅、镍这类重金属离子的污水效率都很高。

(二)净化含放射性物质的污水

这方面报导很多。泥炭的原生腐植酸能处理含低浓度放射性杂质的污水。它在中性溶液中除去 Sr^{89} 和 Cs^{137} — Ba^{137} ,净化率分别为98.4—99.3%和99.4—99.8%。它在酸性溶液($\text{pH} = 2$)中除去 Zr^{95} — Nb^{95} 、 Ce^{144} 及 Pr^{144} ,净化率分别为97.5—99.1%,99.2—99.6%及92—94%。一吨草炭的

吸附能力约为 1000 个化学当量,这就足够保留百万居里的铯和钡。

富含腐植酸的草炭,对单种阳离子的富集因数为 10^3-10^4 。实验证明核分裂物,大部分可用草炭制品来固定。对于饱和和分裂物的草炭,可以灰化,而把其灰分存放在混凝土块中。同时发现腐植酸与 IRC-50 树脂相反,它对低浓度金属离子显示出高选择性。如 1 克氧气氧化所得的腐植酸可收集 600 毫升 0.001N 浓度溶液中的全部 Co^{60} ;其阳离子交换能力几乎不受 NaCl 和 CaCl_2 的影响。这表明腐植酸还可用于收集海水中的放射性金属离子。

(三)净化含酚污水和含油污水

这方面的报导虽不如以上两方面多,但值得重视。据报导将一种称为“卡普新”的制品(含游离腐植酸 77.22%)加到含酚污水中,其中的腐植酸先变为腐植酸盐,以后再吸酚,其吸附量可达自身重量的 60%。在半工业试验中,成功地除去污水中几乎全部的粗分散性有机杂质,脱酚效率以可溶性酚浓度的降低计算为 80%。在生化脱酚中,腐植酸聚合物可用作活性污泥的有效絮凝剂。某些硝基腐植酸吸附剂可用于处理含油污水,如 3 克此类吸附剂加到 400 毫升含 1 克重质燃料油的盐水中,能除去 98.9% 的重质油。

(四)用于水的净化

褐煤腐植酸可用作水净化的细菌吸附剂,如 5 克腐植酸加到 100 毫升含 3.4×10^5 大肠菌/毫升的水中,搅动 18 小时后过滤,所得水仅含有 60 大肠杆菌。腐植酸与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 结合用于水的净化时,有利于凝聚、脱色和脱氨,还可用于软化锅炉水。硝基腐植酸及其盐类可作为养殖池的环境调整剂,促进植物性浮游生物的繁殖,改善水质。

鉴于我国腐植酸的天然资源十分丰富,分布极为广泛,如果对其进行简单加工就能净化多种工业污水,那就大有发展前途。

二、腐植酸与重金属离子的作用机理和影响因素

前面已经讲过腐植酸可用于净化多种类型的工业污水,而主要是用于处理含重金属离子的污水,所以我们只讨论腐植酸与重金属离子的作用机理,其中也涉及到一些腐植酸的一般性质。为了研究如何用简便方法把腐植酸加工成优良的吸附剂,比较深

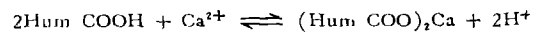
入地讨论腐植酸与重金属离子之间的作用机理和影响因素是很有必要的。

(一)腐植酸与金属离子间的作用

其作用是多方面的,包括离子交换、螯合、表面吸附、凝聚和胶溶等。也有人概括为离子交换、螯合和类似于活性炭的吸附,起主要作用的是前二者,其吸附作用服从朗格缪尔等温吸附公式。现在我们对这几个方面一一加以讨论。

1. 离子交换作用

腐植酸分子中具有羧基 ($-\text{COOH}$),可以与金属离子产生交换作用,如



显而易见,离子交换容量与羧基含量有关,各种腐植酸酸性基团含量见表 1。

表 1 各种腐植酸酸性基团含量

腐植酸来源	羧基 (毫克当量/克)	酚羟基 (毫克当量/升)
黑龙江泥炭	1.97	3.81
广东泥炭	2.89	3.97
内蒙褐煤	2.85	3.70
吉林褐煤	2.35	4.13
大同风化烟煤	4.53	2.36
抚顺氧化烟煤	3.48	4.32
内蒙褐煤硝基腐植酸	4.31	4.76

可见一般经过风化或人工氧化所得到的腐植酸(特别是硝基腐植酸)羧基含量较高。由上述反应方程式可见,离子交换结果产生 H^+ ,使溶液酸度增加,对交换反应不利,加上腐植酸分子间有氢键作用及腐植酸在溶液中膨润不够等原因,故单纯腐植酸的交换性能不太好。用 NaCl 和 NaOH 溶液处理,使 20% 左右的 $-\text{COOH}$ 变成 $-\text{COONa}$ 或用其他硷金属、碱土金属的盐水溶液处理,可以加快交换速度,提高交换量。

表 2 硝基腐植酸制品对不同类金属离子的吸附选择性

(离子交换剂 1 克/水 1 升)

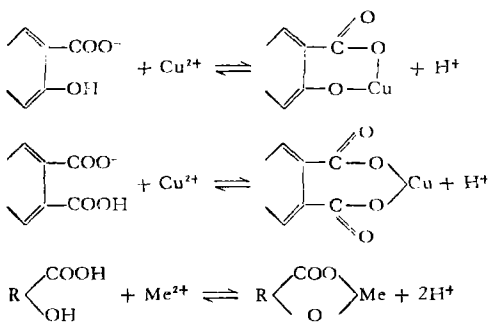
金属离子浓度 (ppm)						
	Fe	Cu	Zn	Cd	Ca	Mg
未处理水	~2	0.16	1.42	1.13	230	28
处理后的水	≤ 0.03	≤ 0.03	≤ 0.03	≤ 0.03	~230	—

离子交换速度与金属离子的大小也有密切关系,对同价离子来说,一般离子半径愈大,吸附愈容易,如 $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。所以,腐植酸具有选择吸附能力(见表 2)。

由表 2 可见,在有大量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 存在时,并不影响微量重金属离子的吸附。

2. 螯合作用

腐植酸与一些金属离子不但按上面的方式形成盐,还可通过其分子侧链上的含氧官能团和二价以上的金属离子形成螯合物。一般认为在金属离子浓度高时,以交换作用为主,而在低浓度时则以螯合作用为主。腐植酸中能起螯合作用的基团主要是 $-\text{COOH}$ 和 酚 $-\text{OH}$,可能还有 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{NH}_2$,在羧基的邻位有 酚 $-\text{OH}$ 或两个羧基相邻时,对螯合特别有利。螯合物的形成方式可用下式表示:



这种螯合物的稳定常数随金属离子不同和溶液 pH 不同而变化(见表 3)。土壤腐植酸与二价金属离子形成的螯合物在 $\text{pH} = 5.5$ 时,其稳定性顺序如下。

表 3 不同 pH 时,土壤棕腐酸与部分金属离子螯合物的稳定常数

金 属 离 子			
pH	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
5.5	5.86	5.42	4.82
4	3.43	2.75	3.59

另外这种螯合物的稳定性与腐植酸的组分也有关系。一般来说,腐植酸组分的分子量愈小,稳定

表 4 形成不溶螯合物的最适宜 pH

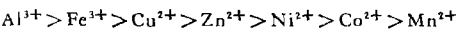
金属离子	腐植酸组分	
	黑 腐 酸	黄 腐 酸
Cu^{2+}	2.5—3.5	6
Fe^{3+} , Al^{3+}	3—4	5—6

性愈大,即黄腐酸 $>$ 棕腐酸 $>$ 黑腐酸。它们形成不溶螯合物的最适宜 pH 也各不相同,黑腐酸需要酸性条件,黄腐酸则在近中性的条件下适宜(见表 4)。

3. 絮凝和胶溶

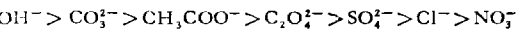
植酸腐是一种亲水的可逆胶体,可以絮凝,也可以胶溶。掌握这方面的性质不管对腐植酸的提取还是它的进一步加工都很重要。

我们如在腐植酸钠溶液中加入无机酸,到 $\text{pH} = 3$ 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^+ 被洗去,就会逐渐出现胶溶现象。一般大约 4—5 开始就有胶溶现象产生。除了 H^+ 能使腐植酸絮凝外,金属离子也有同样作用。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。不过这一规则对三价离子不适用,因为三价离子在溶液中一般不是以简单阳离子形式存在。比较金属离子的絮凝能力与其相应的氢氧化物溶解度,可以发现相应关系,即氢氧化物溶解度愈低,这种金属离子的絮凝能力也就愈大:



金属离子对腐植酸的絮凝作用不但与净化污水中的重金属离子有关,而且可促进活性污泥及选矿污水中的尾砂沉降。

能使腐植酸胶溶主要的是阴离子,部分阴离子胶溶能力顺序如下:



我们加入的试剂,如果阳离子的絮凝作用大于阴离子的胶溶作用,就表现为絮凝。相反,如果阳离子的絮凝作用小于阴离子的胶溶作用,就表现为胶溶。

腐植酸在用于处理工业污水时,易产生胶溶而造成损失,这是一个主要缺点,需要在加工中予以解决。

4. 物理吸附

有人认为,腐植酸粒子是由联结成链状的微小球体所构成,在低 pH 下通过氢键形成葡萄串状的聚集体。也有人认为腐植酸是大小不同的接近球形的聚集体,外表像海绵。尽管这两种说法有分歧,但总的来说,腐植酸具有多孔隙的疏松的海绵状结构,这一点是一致的。据 BET 法测定一种腐植酸的表面积为 337—340 米²/克。因为比表面大,所以具有较大的吸附能力。

其吸附能力还与表面对水的膨润性大小有关,直接从褐煤提取的腐植酸和用碱熔法制取的腐植酸

吸附的镉不如硝基腐植酸多。其原因主要是这两种腐植酸在水中较难膨润,故金属离子不易扩散到内部,若有部分 $-\text{COOH}$ 变为 $-\text{COONa}$,情况就会好一些。膨润性大小与腐植酸结构中核的大小、侧链多少、排列方式、含氧官能团的数量和 $-\text{COOH}$ 是否与 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等交换有关。

上面我们讨论了腐植酸与金属离子间可能产生的作用,这几个方面是相互联系,不可分割的。总的来说,主要是离子交换和螯合作用。在金属离子浓度高时,以离子交换为主;在金属离子浓度低时,则以螯合作用为主。

(二)腐植酸吸附重金属离子的影响因素

关于这个问题现在资料不太多,需要进一步研究,因此我们的讨论必定很肤浅。

1.不同的腐植酸制品具有不同的吸附能力。

对腐植酸本身来说,经人工氧化所得到的腐植酸比天然腐植酸的吸附能力大。有人发现,人工氧化腐植酸中,硝基腐植酸的离子交换性能较好,而氧气氧化所得腐植酸螯合能力较强,腐植酸的碱金属和碱土金属盐比腐植酸的吸附性能好(见表5、6)。

表5 几种腐植酸对镉离子的吸附

煤样	腐植酸制备 方法与收率		腐植酸酸性基团		腐植酸处理后 镉的浓度 ($\times 5000M$)	镉吸附	
			总酸性基	羧基		毫克当量/克	%
高松	硝酸氧化	82.2	5.71	4.76	0.068	0.373	93.2
三池		81.5	4.61	3.83	0.157	0.337	84.3
端岛		83.2	4.27	3.58	0.161	0.336	83.9
高松	空气氧化	86.7	8.13	6.14	0.091	0.364	90.9
三池		85.5	7.58	5.50	0.072	0.371	92.8
端岛		96.0	7.63	6.02	0.130	0.348	87.0
三池	氢氧化钾熔融	9.6	—	—	0.990	0.004	1.1
大野	天然	28.2	5.41	3.08	0.530	0.188	47.0

腐植酸盐为什么比腐植酸吸附性能好呢?其原因是:腐植酸分子间有氢键,在水中膨润性小,离子交换后产生 H^+ ,改变了溶液的 pH ,而把腐植酸变为盐类后就可克服上述缺点。

对腐植酸制品来说,其吸附性能除与上面的因素有关外,还与添加剂种类、数量和加工方法等有关。这个问题后面还要详细介绍。

2.金属离子的种类和浓度

关于金属离子种类的影响前面已经谈过,一般讲对 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 这些重金属离子的吸附能力都比较好,彼此间差别不太大。

表6 腐植酸钾盐对镉离子的吸附

煤样	腐植酸制法	钾交换量 (meg/g)	腐植酸盐处理后 镉的浓度 ($\times 5000m$)	镉的吸附	
				毫克当量/升	%
三池	硝酸氧化	0.482	0.0099	0.396	99.0
端岛		0.473	0.011	0.396	98.9
三池	空气氧化	0.192	0.054	0.378	94.6
		0.620	0.0018	0.399	99.8
端岛		0.148	0.071	0.372	92.9
		0.616	0.0023	0.399	99.8
三池	KOH熔融	—	0.960	0.016	4.0
大野	天然	0.296	0.180	0.328	82.0

金属离子浓度大小对吸附机理和性能有很大关系。有人认为,在金属离子浓度低时,硝基腐植酸与 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子主要形成螯合物,其饱和吸附容量的顺序与金属离子半径大小顺序相反,即 $\text{Ca}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ 。但吸附强度恰好颠倒过来, $\text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 。这与典型的络合剂 EDTA 对 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 形成的螯合物的稳定性顺序一样。

在高浓度范围,上述三种金属离子的饱和和吸附量几乎相同,而吸附强度 $\text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 。这表明吸附主要是由于 $-\text{COOH}$ 的离子交换作用。

3.吸附时溶液的 pH

根据腐植酸的性质,一般要求在偏酸性的条件下进行吸附。腐植酸如果未经任何处理,只能在 $\text{pH} 3-5$ 的条件下使用。有些制品经加工处理后,适用范围可扩大到 $\text{pH} 3-10$ 。 pH 下降会使离子交换反向进行; pH 过高,超过了允许范围会造成腐植酸的损失。有人认为,吸附时溶液最佳 pH 为 $5-7$,而以 6 为最好。

4.吸附温度和平衡时间

有人发现硝基腐植酸与活性炭不同,在一定范围内,随浓度升高,吸附量增加,这是化学吸附的特征。

如用乙酸钙水溶液测定腐植酸的羧基含量时,吸附平衡时间在室温下要 24 小时,而在沸水浴下一

般只要 2 小时。有人试验, 硝基腐植酸对重金属离子, 当其浓度为 10^{-4} 克离子/升时, 达到吸附平衡均需 4 小时。对重金属离子的吸附速度, 强酸性离子交换树脂比弱酸性离子交换树脂大, 而人工氧化所得腐植酸与强酸性离子交换树脂接近, 天然腐植酸与弱酸性离子交换树脂接近。

5. 再生方法

最后附带提一下腐植酸吸附了重金属离子后的再生方法问题。关于这方面的报导不多, 一般用 NaCl 水溶液或稀盐酸。有人试验对吸附了镉的硝基腐植酸加入 100 毫升再生剂, 室温下振荡一小时进行再生。用 1N HCl 时, 随着再生次数增加, 硝基腐植酸的吸附性能有些下降, 而用 1M NaCl 水溶液或用 1N HCl 和 1M NaCl 水溶液进行两段再生时, 第一次再生后吸附性能反而增加, 经 6 次反复处理, 吸附性能基本不变。从再生剂中可设法回收贵重的重金属。

(三) 与活性炭和离子交换树脂吸附性能比较

前面已经说过, 腐植酸制品除了具有活性炭的物理吸附性能外, 它还有化学吸附性能。有人比较了硝基腐植酸、活性炭和硫代硝基腐植酸吸附 CH_3HgCl 的吸附能力。 CH_3HgCl 的初浓度为 1ppm, 吸附剂 0.1 克/ CH_3HgCl 溶液 100 毫升, 振荡时间 24 小时, 吸附后的溶液中残留的 CH_3HgCl 浓度, 对硝基腐植酸为 55 ppb, 对活性炭为 50 ppb, 对硫代硝基腐植酸为 5 ppb。可见对这种有机汞氯化物、硫代硝基腐植酸的吸附性能大大优于活性炭。

有人曾对硝基腐植酸与弱酸型阳离子交换树脂 CG 50 (羧酸型) 和强酸型离子交换树脂 CG-120 (磺酸型) 进行比较后发现, 在溶液的 pH 值较低时, CG 50 较难吸附重金属离子, 硝基腐植酸的吸附性能与 CG-120 接近。在 $\text{pH} > 3.5$ 时, 它具有与 CG-120 相同的离子交换性能。据分析是由于硝基腐植酸中的 $-\text{NO}_2$ 和酚 $-\text{OH}$, 增强了 $-\text{COOH}$ 的酸性。而不同的是在金属离子浓度很低的情况下, 它具有与重金属离子选择吸附形成螯合物的能力, 硝基腐植酸的饱和吸附容量约为 4.4 毫克当量/克, 与离子交换树脂大致相同。

三、用于净化污水的腐植酸类制品种类和加工方法

前面已经介绍了腐植酸用于净化污水的优点和

特点。从腐植酸本身来说主要不足之处: 一是在中性、碱性溶液中易胶溶损失, 二是机械强度小, 三是未经处理的天然腐植酸吸附性能较差。所以如何用简便易行的方法, 将腐植酸原料制成适用于工业规模的优质吸附剂, 这是各方面关心的问题, 也是能否推广、发展的关键。我们准备介绍现有的腐植酸制品品种, 结合讨论加工方法。

(一) 直接使用天然的富含腐植酸的泥炭、褐煤或风化煤

如前面已经提到草炭可直接用于消除原子能工厂含有放射性金属的污水, 分解程度 50% 的低地泥炭在 10 分钟内可以吸附 80—90% 的 Co^{60} , 1 吨草炭的吸附能力约为 1000 个化学当量。最近国外报导, 用泥炭直接处理染色污水 (水: 泥炭 = 100:1) 有较好的效果。除去率各为: 色度 99.6%, 浊度 100%, COD 98.7%, BOD 95%, TOD 87.8%, 悬浊物 98.1%, 重金属几乎被除去 99% 以上。

用粒径 5 毫米的褐煤处理, 以盐酸调整到 pH 为 4 的含 36 ppm Cr^{6+} (总的铬离子浓度为 40 ppm) 的染料、皮革、电镀等工业污水 (原溶液 pH 为 6), 可将 Cr^{6+} 和其它镉离子全部除去。褐煤粉与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混合物一起可以使含油污水中的油分从 4% 下降到 0.01%。用柴煤可用于吸附污水中的 Ni^{2+} , 性能超过活性炭。

因为原生腐植酸活性不高, 以少量无机酸或碱进行预处理, 可以提高吸附能力。如用 NaOH 水溶液同时加入一些 Ca^{2+} 处理褐煤后性能有改善。对 1000 ppm 次甲基蓝溶液处理一小时, 原煤吸附次甲基蓝为 18 毫克/克, 而处理过的煤吸附量为 95 毫克/克。由于预处理时加入了 Ca^{2+} , 制品浸在 pH 8.5 的溶液中, 经数星期也未发现腐植酸的胶溶。如能直接使用泥炭、褐煤或风化煤, 这是最方便、最经济的方法, 应该尽量推广这一类制品。假如采用向大量污水投入一定量上述煤粉让其吸附后自然沉降的办法, 看来直接使用问题不大。如果需要具有一定粒度和机械强度的吸附剂, 还须作适当加工。

(二) 对褐煤、烟煤采用人工氧化法制取再生腐植酸

前面讲到, 不管硝酸氧化还是空气氧化, 所得再生腐植酸的吸附性能都比原生腐植酸好。人工氧化的目的: 一是提高煤中腐植酸含量, 二是改善腐植酸的质量。日本多用硝酸氧化法, 所得硝基腐植酸一般还要再加工。因为褐煤经硝酸氧化后变为粉状

的氧化煤,加工后才能使用。有一日本专利介绍用粒度1—3m/m的年青褐煤与浓度10%以下的硝酸进行反应,所得产品<0.5毫米的细粒只占1.6%,故可直接作吸附剂使用。

还有一种先干馏后氧化的方法。将煤粉加入粘合剂造粒,在500°或500℃以下干馏,得到粒状半焦,再用HNO₃氧化,所得氧化物用1M CaCl₂处理,最后在N₂气流中200—250℃加热处理。制品特点耐碱,在弱碱水溶液中不着色,吸附容量大约在2.5毫克当量/克左右。

我们认为最好选择腐植酸含量最高的煤作原料,避免采用人工氧化方法。据日本资料,在硝酸氧化后还要从氧化煤中提取硝基腐植酸,然后再进行加工,这样就更加复杂。也有人认为褐煤用硫酸进行缓和氧化比用HNO₃处理所得效果更好。

(三)热加工所得腐植酸或硝基腐植酸制品

因为普通腐植酸,只能在pH3—5.5的狭小范围内使用,经过脱水缩合热处理就可制成不溶于弱碱水溶液的阳离子交换剂。如一种硝基腐植酸(羧基3.65毫克当量/克)在N₂气流中200℃加热一小时,所得产品与Ca²⁺的交换容量为1.01毫克当量/克。在300℃加热一小时,所得产品与Ca²⁺的交换容量大为下降,只有0.06毫克当量/克。二者在0.1N NaOH中都不溶解。如果将腐植酸先制成钙盐,然后进行热处理,所得产品性能更好。如一种硝基腐植酸先用CaCl₂溶液处理,以及在N₂气流中分别在300℃和400℃加热一小时,再用2N盐酸洗涤,两种产品都不溶于0.01N NaOH溶液。加热温度300℃较适合,产品与Ca²⁺交换容量只有0.8毫克当量/克。另一专利介绍,硝基腐植酸在N₂气流下,170—180℃加热一小时,可制得不溶性产品。

差热分析表明腐植酸中的羧基,产生的脱羧反应虽在200℃前就开始进行,但主要发生在200—250℃之间。此时在稀碱水溶液中,溶解度下降,吸附能力显著降低,酚羟基的分解温度大致在450℃左右。所以加热温度不应超过200℃。在氧气中比在氮气中更容易脱羧,在羧基变为羧酸盐后,稳定性有所提高,故允许加热温度也相应提高。经加热及处理后吸附容量会下降一些。但在重金属离子浓度很低的情况下,对吸附量并不发生显著影响。

(四)添加各种粘合剂,制成具有一定机械强度的离子交换剂

这一方面发表的资料不少,但实用性如何,还需试验研究。

1. 加入水溶性高分子物质作为粘合剂:如羧甲基纤维素、羧甲基淀粉、纤维质的葡萄糖酸钠、藻朊酸、果胶酸、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、木质素磺酸盐、纸浆废液等。目前日本生产的胡敏C离子交换剂,商品名“莫陆开来脱”就是硝基腐植酸中加入25%左右(重量)的羧甲基纤维素,再经热处理制成。其强度为0.5—1.2公斤,对Cd²⁺、Hg²⁺、Pb²⁺的吸附都在96%以上。但主要缺点是粘合剂使用量太大,制品成本很高。

用分子量500万以上的水溶性聚丙烯酰胺可以降低其用量,对100份重量的硝基腐植酸钠只要2—4份,先造粒,然后在150℃加热三小时,再在10%盐酸中浸三小时,最后经水洗、干燥制得具有压缩强度为80公斤/厘米²的粉吸附剂。将100毫升该吸附剂装在玻璃管中,含15ppm Ni²⁺的NiSO₄水溶液,以1升/时的速度通过玻璃管中, Ni²⁺除去率为93%。100份草炭中加入5—7份分子量为130万的水溶性聚丙烯酰胺,所得产品,离子交换容量为1.37—1.42毫克当量/克,粒子强度为91.93—126.15公斤/厘米²。

2. 为了提高产品耐压耐磨强度,增加对油分的吸附和对重金属离子的净化能力,还可以添加蛋白质和无机填料。所加蛋白质有石油蛋白、纸浆废液酵母、牛马猪的皮粉和毛等。这些蛋白质分子中有羧基、咪唑基、胺基及羟基,与金属离子也能发生离子交换或螯合作用,因而含有蛋白质的制品对金属离子的净化率并不比单独使用硝基腐植酸时差。单独使用硝基腐植酸时,若溶液中有大量Cl⁻,吸附Hg²⁺就比较困难,而加了蛋白质等物质所得制品就没有这个问题。为了进一步提高强度,还可以加入一定量的前述水溶性的高分子物质。另外还可以加入无机填料,如砂、岩石粉、玻璃粉、石英粉、粘土、滑石等,可增加制品的机械强度和比重,有利于除去污水中的油分。硝基腐植酸除加入蛋白质,水溶性高分子物质外,再加入重量20%的砂,所得制品,对污水中的油分除去率可达95%以上。

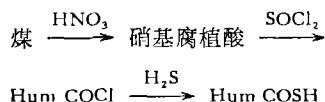
3. 加入合成树脂。用腐植酸、硝基腐植酸或它们的钠盐,添加丙酮-甲醛树脂,可制得性能良好的阳离子交换剂。含200ppm的Cd²⁺、Hg²⁺、Zn²⁺的水溶液通过后,重金属离子浓度可降到0.01ppm以下。

另外用风化煤或人工氧化煤所得腐植酸,以1:1.2糠醛及4—5% H₂SO₄在100℃下处理,经一

系列加工可制得能净化含有一价、二价金属离子污水的离子交换剂。它不溶于酸和碱，膨润性 1.6—1.9%，堆比重 0.6 克/厘米³。吸附容量对 0.1N NaOH 溶液为 5—6 毫克当量/克，对 0.1N CaCl₂ 溶液为 3—3.5 毫克当量/克。添加粘合剂对增加制品机械强度来说是一个有效措施，但添加量要少（最好是工业废液，成本低）。这一方面有待进一步试验。

（五）腐植酸与其它化学试剂反应，制成具有特殊性能的制品

氯化后进行硫化反应制成硫代硝基腐植酸就是一种。其方法如下：



特点是能有效地除去有机汞化合物，这是由于存在 —SH 基的结果。前面已经讲到它对 CH₃HgCl 的吸附，不但比硝基腐植酸好，也优于活性炭。另外它在碱中溶解度小，适用的 pH 范围为 2—10。硝基腐植酸与胍反应，可制得阴离子交换剂，能除去污水中重金属络合物阴离子，使用的 pH 范围为 2—10。

腐植酸用苯二胺等胺类处理，再与醛进行缩聚，可制得两性离子的交换剂。腐植酸与丙烯二胺或癸二胺作用，可制得一种阴离子交换剂。

四、腐植酸类制品在废气净化方面的应用

根据腐植酸具有的化学吸附和物理吸附性能，它不但可用于处理污水，同时也可以净化废气。最近开始有这一方面的专题报导。硝酸工厂的含氧化氮尾气对周围的环境带来严重污染，有些国家试验

用泥炭予以吸附，这既可解决污染问题，又可利用氧化氮的氧化作用提高泥炭中腐植酸含量和氮含量，作为肥料使用。用腐植酸钠或硝基腐植酸钠的碱性水溶液可以脱除煤气中的硫化氢，并可回收硫磺。浙江化工研究所，在开化化肥厂已完成中试，证明其效能相当于蒽醌二磺酸钠。腐植酸类物质或富含腐植酸的泥炭，还可用于脱除火力发电厂燃烧废气中的 SO₂ 和 NO_x。处理方式分干法、湿法两种。

干法处理：泥炭粉（含水分 50%）50 克放在长 300 毫米的 1 吋管中，在不同温度下以 1 升/分的速度通入烟道废气（含硫化物约 600 ppm）20 升，结果在 60℃ 以上，SO₂ 除去率可在 98% 以上。烟道废气含 NO_x 50 ppm，处理后 NO_x 几乎不能察觉。此法与活性炭吸附法比较，优点是价格低，对 SO₂ 吸收速度快，对装置的腐蚀性降低，使用过的吸附剂还可用于处理污水或作肥料。

湿法处理：将腐植酸或含腐植酸的泥炭制成胶体状分散性溶液或悬浮液作为吸收剂，溶液浓度以 10% 为宜，腐植酸浓度太高则有沉淀析出，太低则需大量溶液。小试中采用上述废气，对 SO₂ 除去率为 99.8%，对 NO_x 几乎完全脱去。工业上采用喷淋塔，从塔的下部通入废气，从塔顶喷淋含腐植酸的溶液。已饱和的腐植酸呈固态从溶液中析出，可用过滤法除去，另作它用。此法可以与其它常用方法，如石灰乳、氨水、NaOH 水溶液、MgO 或 MnO₂ 悬浮液等法结合，作为辅助方法，可能会得到明显的效果。

总之，腐植酸类制品，在污水处理和净化废气等方面都可能期望得到广泛应用。我国腐植酸资源十分丰富，我们要在毛主席革命路线指引下，在反击右倾翻案风的大好形势鼓舞下，以阶级斗争为纲，发扬“可上九天揽月，可下五洋捉鳖”的大无畏的革命精神，努力赶超世界先进水平，让腐植酸制品在保护环境方面充分发挥作用，闯出一条治理“三废”的新路。

（上接第 6 页）

年丰收的事实说明了，人类可以改造自然，创造一个更适宜的环境。只要把人民群众的创造力发挥出来，采取必要的措施，不仅不会破坏土壤肥力，而且可以使贫瘠的土地变成肥沃的土地，生产更多的粮食。

我国的经济还比较落后。我国在环境保护方面所做的工作也是很不够的。我国人民正在本世纪末全面实现农业、工业、国防和科学技术现代化的宏伟目标而努力。在发展中，如何正确处理发展和环境的关系，我们还缺乏经验，我们愿意学习世界各国在保护和改善环境方面的一切好经验。

谢谢主席先生。