



## 矿物源腐植酸在铁离子废水中的应用

郭晓峰 安小萌 徐靖琳 王玉恒\*

东北大学秦皇岛分校 秦皇岛 066000

**摘要:** 在工业生产时会产生大量含铁离子的废水,传统处理铁离子废水的方法效率低下并容易造成二次污染,增加水体处理费用。腐植酸是一种在自然界中广泛存在的物质,它易与金属阳离子结合,形成络合物沉淀,以便去除金属离子。因此,能利用腐植酸与铁离子络合能力处理含铁离子废水。本实验发现,矿物源腐植酸对铁离子废水处理最佳条件为投加 0.28 g/L 氢氧化钠和 0.06 g/L 的矿物源腐植酸,絮凝时间 15 min、絮凝强度 80 r/min,并且投加量条件相对于絮凝条件对该混凝反应的影响更大。

**关键词:** 腐植酸 铁离子废水 水处理

中图分类号: TQ314.1 文章编号: 1671-9212(2021)04-0027-05

文献标识码: A DOI: 10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2021.04.005

Application of Mineral Humic Acid in Iron Ion Wastewater

Guo Xiaofeng, An Xiaomeng, Xu Jinglin, Wang Yuheng\*

Northeast University at Qinhuangdao, Qinhuangdao, 066000

**Abstract:** A large amount of wastewater containing iron ions is produced in industrial production. The traditional treatment methods are inefficient and easy to cause secondary pollution that increases the cost of water treatment. As a substance widely existed in nature, humic acid can combine with metal cation to form complex precipitate to remove metal ions. Therefore, the complexing ability of humic acid and iron ions can be used to treat wastewater containing iron ions. The results showed that the optimum conditions of mineral humic acid on iron ion wastewater were adding 0.28 g/L sodium hydroxide and 0.06 g/L mineral humic acid, flocculating time 15 min and flocculating intensity 80 r/min. The dosage condition had more influence on the coagulation reaction than the flocculation.

**Key words:** humic acid; iron ion wastewater; water treatment

铁作为一种重要的元素,在冶金工业中广泛使用,产生的铁离子废水对环境和人有很大的影响<sup>[1]</sup>。在生态环境方面,尽管铁离子不像汞、镉、铜等离子危害大,但是大量的铁离子堆积容易形成黑臭水体,加大治理难度<sup>[2]</sup>;对于人体方面,铁离子在传递氧和参与人体代谢活动中起重要作用,是人体许多生理过程中不可缺少的物质,但是,过多铁离子会引起智力下降及生理疾病,比如高铁血红蛋白血

症就是因为人体内不可代谢的三价铁离子过多引起的。

传统处理铁离子方法是先曝气、后投加碱,这种方法产生的泥量大且不稳定、出水 pH 略高,需要回调,而通过腐植酸作为助凝剂,协助氢氧化钠去除铁离子,使得去除效果提高,并且符合《电镀污染物排放标准》(GB 21900-2008)中总铁 $\leq 5$  mg/L 及 pH (6 ~ 9) 的标准。

[收稿日期] 2020-09-07

[作者简介] 郭晓峰,男,1998年生,本科生,主要研究方向为微污染水及污水处理, E-mail: guoxiaofeng1128@foxmail.com。\* 通讯作者: 王玉恒,男,讲师, E-mail: sun\_wangyh@sina.com。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原理

腐植酸含有多种活性官能团如羧基、羟基、氨基、烯醇基、甲氧基等, 这些丰富的官能团使得腐植酸具有物理吸附和化学吸附功能。因此, 腐植酸可以改良土壤结构, 吸附重金属和其他污染物等, 具有环境生态修复功能。有研究表明, 金属离子可以与腐植酸的羧基结合<sup>[3, 4]</sup>, 但是, 也有证据表明其他的含氧官能团也起到了重要作用<sup>[5]</sup>。所以, 腐植酸对金属离子的络合能力取决于含氧官能团的总量<sup>[6]</sup>。

腐植酸中的含氧官能团影响土壤中污染物质转化、迁移和降解过程<sup>[7]</sup>。因此, 腐植酸可应用于金属或有机污染的土地修复。而腐植酸应用于土壤修复周期比较长<sup>[8]</sup>。本实验采用混凝的方式来减少腐植酸修复环境的运行周期。

选用混凝方式的原因是, 腐植酸络合能力强,

易与水中的无机盐、总磷等结合<sup>[9]</sup>, 导致水体发黑、发臭。在使用腐植酸时, 应当减少腐植酸本身对水体的危害, 而混凝技术能快速去除水体的浊度、有机混合物等<sup>[10]</sup>。氢氧化铁具有优异的凝结和吸附能力<sup>[11]</sup>, 所以, 处理高浓度铁离子废水时可以投入少量的碱, 可以有效减少腐植酸投加时对水体的污染。

综上所述, 向高浓度铁离子废水中投加腐植酸, 一方面, 减少碱液的使用; 另一方面, 提高铁离子的去除率, 达到节约成本的目的。

### 1.2 实验材料

#### 1.2.1 腐植酸来源

实验采用的矿物源腐植酸来源于泥炭, 采用焦磷酸钠溶液提取腐植酸, 参考《矿物源总腐植酸含量的测定》(GB/T 34766-2017), 测得总腐植酸含量为 24.23%。

#### 1.2.2 实验试剂和仪器

所用实验试剂及仪器如表 1 所示。

表 1 实验试剂及仪器

Tab.1 Laboratory reagents and apparatus

名称	生产厂家	备注
TS6 型混凝搅拌仪	武汉恒岭公司	—
雷磁 PHSJ-4F	上海精科	—
岛津 UV-1700	日本岛津	—
分析天平	上海精科	—
六水合三氯化铁	阿拉丁	分析纯
乙酸	阿拉丁	分析纯
乙酸钠	阿拉丁	分析纯
盐酸羟胺	阿拉丁	分析纯
氢氧化钠	阿拉丁	分析纯
浓盐酸	国药	分析纯
邻二氮菲	科密欧	分析纯

### 1.3 实验步骤

实验排放参考 GB 21900-2008《电镀污染物排放标准》中的总铁  $\leq 5$  mg/L 及 pH (6 ~ 9)。

(1) 取 2.42 g 的六水合三氯化铁配置成 1 L 的溶液, 得到约为 100 mg/L 的  $Fe^{3+}$  废水。取 3 g 腐植酸转移到 1 L 容量瓶, 定容, 得到含腐植酸的

溶液。取 4 g 氢氧化钠配置成 100 mL 的溶液, 得到浓度 1 mol/L 氢氧化钠。

(2) 取 200 mL 100 mg/L 铁离子废水和一定量的腐植酸溶液, 投加少量氢氧化钠溶液, 将模拟废水在混凝杯中稀释至 1 L, 此时铁离子浓度约为 100 mg/L。



(3) 将投加好的废水放置于 TS6 型电动混凝搅拌器上, 设置水力条件 [测定投加量因素时, 采用凝聚阶段 200 r/min 转 30 s, 絮凝阶段 80 r/min 转 15 min, 静沉阶段 20 min, 测定水力条件时, 改变絮凝阶段的絮凝时间 (10、15、20、25、30 min) 和搅拌强度 (20、40、60、80、100 r/min)] 进行混凝操作。

(4) 用雷磁 PHSJ-4F 测量出水 pH, 采用邻二氮菲分光光度法对水中剩余铁离子及铁离子母液进行测量, 以此计算铁离子去除率。

其中, 邻二氮菲分光光度法如下。

(1) 标线绘制。

准确称取 0.7020 g 硫酸亚铁铵, 溶于 1+1 硫酸 50 mL 中, 转移至 1000 mL 容量瓶中, 加水至标线, 摇匀, 制备浓度 0.1 mg/mL 硫酸亚铁铵溶液; 10 g 盐酸羟胺溶于 100 mL 水制备 10% 盐酸羟胺溶液; 0.3750 g 邻二氮菲于烧杯中, 加少量蒸馏水和浓盐酸, 溶解后, 移至 250 mL 容量瓶中, 加蒸馏水定容, 得到 0.15% 邻二氮菲溶液; 称取 136 g 醋酸钠, 加水使之溶解, 加入 120 mL 冰醋酸, 加水稀释至 500 mL, 得到 pH 为 5 的乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液。

分别取硫酸亚铁氨溶液 0、2、4、6、8、10 mL 于 6 只 50 mL 比色管中, 加水至约 25 mL 分别依次加入 1 mL 10% 盐酸羟胺溶液, 稍摇动; 加入 2.0 mL 0.15% 邻二氮菲溶液及 5 mL 乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液, 加水稀释至刻度, 充分摇匀。放置 10 min 后于 510 nm 处, 用比色皿, 以试剂空白作参比, 测其吸光度, 以吸光度为纵坐标, 铁离子浓度为横坐标, 绘制标准曲线 (图 1)。

(2) 水样中铁离子浓度测定。

取水样 50 mL 于 150 mL 锥形瓶中, 加入盐酸调节 pH < 3, 加热煮沸 10 min, 冷却后移入 50 mL 比色管中, 加 10% 盐酸羟胺溶液 1 mL, 摇匀, 1 min 后再加 0.15% 邻二氮菲溶液 2 mL, 及 5 mL 乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液后用水稀释至刻度。放置 10 min 后, 于 510 nm 处测定吸光度, 以标准曲线作参比, 计算铁离子浓度。

通过吸光度查询标准曲线得到水样中铁离子浓度, 计算铁离子去除率  $w(\text{Fe}^{3+})$ , 计算公式如下:

$$w(\text{Fe}^{3+}) = \frac{f(c_1 - c_0)}{c} \times 100\%$$

式中:  $c_1$ ——水样中铁离子浓度, mg/L;

$c_0$ ——试剂空白液中铁离子浓度, mg/L;

$c$ ——原液浓度, mg/L;

$f$ ——稀释倍数, 本实验取 5。

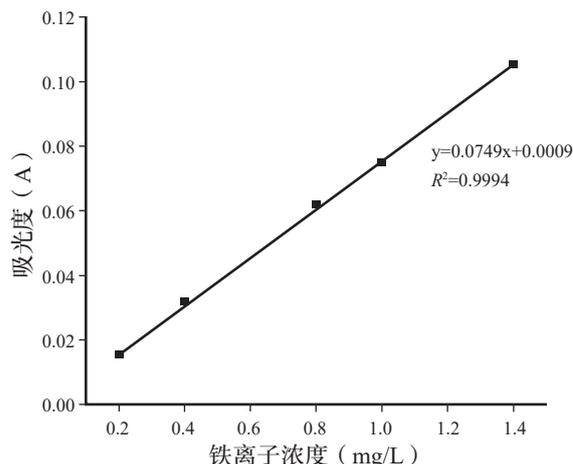


图 1 铁离子浓度标准曲线

Fig.1 Standard curve of iron ion concentration

## 2 结果与分析

### 2.1 投加量对腐植酸去除铁离子效果的影响

#### 2.1.1 碱投加量对腐植酸去除铁离子效果的影响

与铁离子络合时, 腐植酸中起作用的主要结构是羧基<sup>[12, 13]</sup>。在弱酸的条件下, 腐植酸的羧基比较活跃, 容易与铁离子络合; 在中性条件下, 腐植酸和铁离子间的作用力是微弱的范德华力。由此可见, pH 对腐植酸络合效应影响最大。

实验废水中铁离子浓度采用 100 mg/L, pH 出水符合《电镀污染物排放标准》(GB 21900-2008)。图 2、图 3 是投加氢氧化钠和腐植酸及纯投加氢氧化钠情况。图 2 看出, 腐植酸性能随 1 mol/L 氢氧化钠投加量的增加不断增加, 对于铁离子废水的去除率先上升, 后下降, 在 1 mol/L 的氢氧化钠投加量为 7.0 mL 时达到最高, 此时的出水 pH 也符合电镀废水排放标准。反观图 3, 单纯投加氢氧化钠对铁离子的去除效果趋势与图 2 类似, 在投加量 7.5 mL 前, 铁离子形成的氢氧化铁胶体对铁离子进行吸附,

形成较大的聚合物；在 7.5 mL 时形成氢氧化铁沉淀，去除率达到最大；在投加量 7.5 mL 后逐渐开始形成可溶的六羟基合铁酸盐，导致去除率下降。

由此可得，1 mol/L 氢氧化钠在投加量 7.5 mL 条件下，去除铁离子效果最好。而腐植酸作为助凝剂，能提高氢氧化钠处理铁离子废水的 pH 适用范围和腐植酸铁络合体系的稳定性、减少 12.5% 的碱的使用。

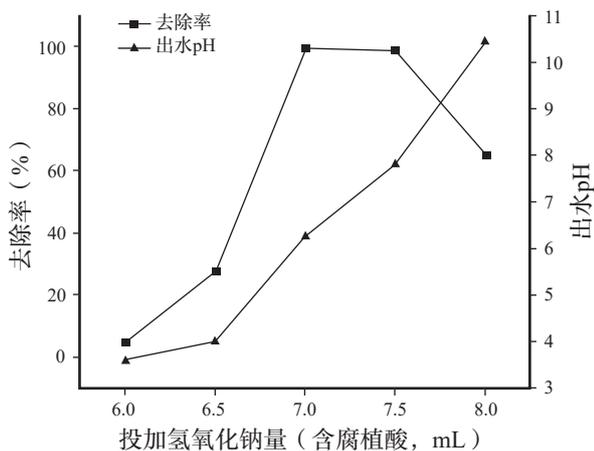


图2 投加腐植酸与氢氧化钠对铁离子去除效果的影响

Fig.2 Effects of adding humic acid and sodium hydroxide on iron ions removal

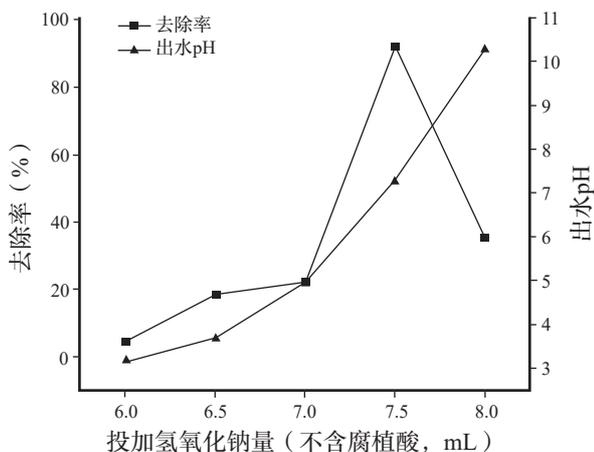


图3 仅投加氢氧化钠对铁离子去除效果的影响

Fig.3 Effects of adding sodium hydroxide only on iron ions removal

### 2.1.2 腐植酸投加量对去除铁离子效果的影响

在络合反应中，络合剂的投加量会影响到络合反应的效果。腐植酸中的羧基和羟基与金属离

子发生络合反应，若随着腐植酸投加量的增加，那么腐植酸的有效结合占比就会提高，所以腐植酸的投加量也是影响高浓度铁离子废水去除效果的重要因素。

图4是在投加 7.5 mL 1 mol/L 氢氧化钠的条件下，研究腐植酸投加量对铁离子去除效果，从中看出，腐植酸溶液投加量在 15 mL 内，铁离子去除率随投加量的增加大幅度地提高，直至络合饱和，主要限制因素是腐植酸投加量；在 20 mL 时达到最大投加量，此时腐植酸投加量已不是限制因素；在投加量 20 ~ 60 mL 时，腐植酸的投加量对铁离子的去除效果已不明显，但 pH 逐渐上升，腐植酸逐渐脱离最佳络合 pH，性能下降；在超过 60 mL 时，腐植酸对铁离子的去除效果明显下降，原因是脱离了腐植酸的最佳 pH，腐植酸的去质子化程度减弱，导致络合性能下降。

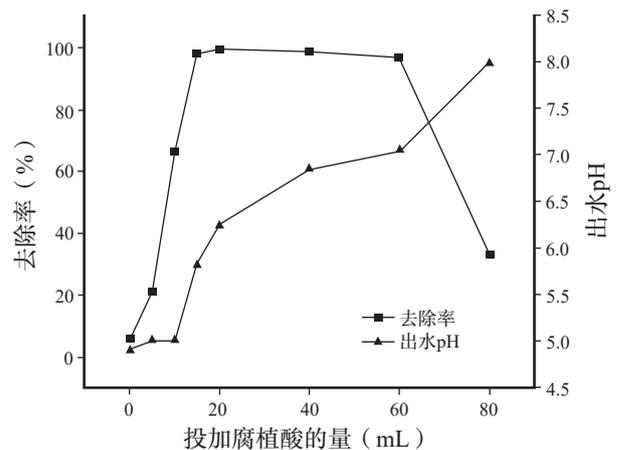


图4 腐植酸投加量对铁离子去除效果的影响

Fig.4 Effects of humic acid dosage on iron ions removal

### 2.2 水力条件对腐植酸去除铁离子效果的影响

本实验采用混凝的思想，混凝分为凝聚、絮凝、沉降 3 个阶段。凝聚阶段是试剂注入与铁离子废水快速混合形成细小矾花的过程；絮凝阶段是矾花成长变粗，形成表面清晰层的过程，也是混凝最主要的过程，絮凝时间和强度对絮体特性有显著影响，影响混凝的实际效果；沉降阶段是絮凝物沉淀，出现明显的分层的过程。实验中，腐植酸作为助凝剂在絮凝阶段起作用，因此，絮凝时间和强度也是重



要影响因素。

### 2.2.1 絮凝时间对腐植酸去除铁离子效果的影响

投加所配的腐植酸溶液 60 mL 和 1 mol/L 氢氧化钠 7.5 mL 的条件下, 改变絮凝时间, 得到图 5。从图中可以看出, 絮凝时间对出水 pH 影响较大, 随着絮凝时间的增长, 出水 pH 明显下降, 这是因为腐植酸铁络合体系已经形成, 持续的搅拌打碎该体系, 三价铁离子部分游离, 结合更多的氢氧根。当选择 15 min 絮凝时间时, 腐植酸的助凝效果发挥得最好。

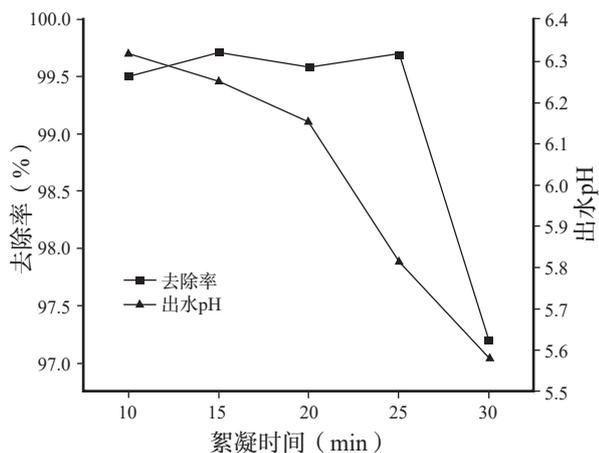


图 5 絮凝时间对腐植酸去除铁离子效果的影响

Fig.5 Effects of flocculation time on iron ions removal by humic acid

### 2.2.2 絮凝强度对腐植酸去除铁离子效果的影响

絮凝强度影响矾花形态, 影响腐植酸处理效果。投加所配的腐植酸溶液 60 mL、1 mol/L 氢氧化钠 7.5 mL 和 15 min 的絮凝时间条件下, 改变絮凝强度, 得到图 6。从图中可以看出, 絮凝强度 60 r/min 是一个节点, 在小于 60 r/min 时, 由于机械强度不够, 铁离子更倾向产生松散的氢氧化铁为主的矾花, 腐植酸的助凝效果不明显; 大于 60 r/min 时, 腐植酸发挥良好的助凝能力, 产生腐植酸铁络合体系, 形成细小状态的矾花。选择 80 r/min 的絮凝强度能很好地发挥腐植酸的性能。

### 2.3 最优条件选取

考虑腐植酸处理铁离子废水的经济性、高效性, 对于每升高浓度铁离子废水投加 0.28 g 氢氧化钠、0.06 g 腐植酸、15 min 絮凝时间和 80 r/min 絮

凝强度, 铁离子的去除率能达到 99%, 且出水时 pH 略高于 6, 符合《电镀污染物排放标准》(GB 21900-2008) 的排放标准, 可直接排放, 实现环境、经济效益双赢。

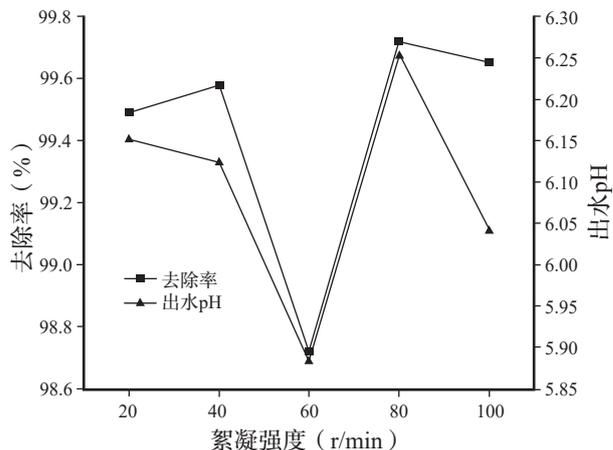


图 6 絮凝强度对腐植酸去除铁离子效果的影响

Fig.6 Effects of flocculation intensity on iron ions removal by humic acid

## 3 结论与讨论

(1) 在本实验中, 腐植酸作为助凝剂, 提高混凝性能、稳定铁盐混凝体系结构、减少碱的使用, 所处理的 100 mg/L 的铁离子废水最终出水能满足《电镀污染物排放标准》(GB 21900-2008) 中总铁  $\leq 5$  mg/L 及 pH (6 ~ 9) 的标准。

(2) 矿物源腐植酸处理 100 mg/L 铁离子废水的最佳参数为: 投加腐植酸溶液 60 mL、1 mol/L 氢氧化钠 7.5 mL、絮凝时间 15 min、絮凝强度 80 r/min。

腐植酸常作为水中污染物被去除, 本实验采用混凝方式, 实现了腐植酸作为助凝剂在处理高浓度铁离子废水中取得效益。在今后的实验中, 可以对水中铜、镉、铬等污染危害严重的金属离子的去除进行进一步研究。

## 参考文献

- [1] 曹宁. 含铁(III)模拟废水的沉淀浮选净化研究[D]. 郑州大学硕士学位论文, 2018.
- [2] 曹亚锋. 硅藻土的改性及其在含铁(下转第 42 页)



朝天椒表观性状进行了观测，未探究深层机理。另外，本研究仅进行了等养分的对比试验，在国家化肥负增长的号召下，可进一步深入研究腐植酸复合肥的减肥增效机理及减肥措施下的最佳施用量。

### 参考文献

[1] 郭元元, 宋焕忠, 车江旅, 等. 广西朝天椒标准化栽培技术[J]. 中国瓜菜, 2017, 30(11): 50 ~ 52.

[2] 张涛, 韩娅楠, 张强, 等. 河南省朝天椒产业现状及发展对策[J]. 中国瓜菜, 2020, 33(1): 65 ~ 68.

[3] 梁芳芳, 张冰, 袁俊水, 等. 簇生朝天椒新品种望天红3号[J]. 中国蔬菜, 2017(2): 99 ~ 100.

[4] 梁芳芳, 陈锐, 梁改荣, 等. 簇生朝天椒品种“粮源椒8号”的选育[J]. 中国瓜菜, 2020, 33(12): 106 ~ 108.

[5] 高艳, 欧阳建勋, 谢定, 等. 辣椒素的提取及其应用研究进展[J]. 食品与机械, 2011, 27(1): 162 ~ 165.

[6] 张焕丽, 郭晋太, 李晓慧. 极端天气对朝天椒生产的影响及应对措施[J]. 中国瓜菜, 2012, 25(1): 64 ~ 65.

[7] 王丽. 腐植酸在植物保护领域的应用探讨[J]. 中国农业信息, 2016(12): 120, 132.

[8] 王乐, 康建宏, 梁熠, 等. 控释/普通尿素配施对春玉米籽粒灌浆特性及产量的影响[J]. 核农学报, 2018, 32(10): 2054 ~ 2061.

[9] 梅颖, 丁嘉宁, 梁利宝. 腐植酸复合肥对石灰性土壤化学及生物性状的影响[J]. 腐植酸, 2021(2): 44 ~ 47, 52.

[10] 张洪江, 刘志涛, 王永红, 等. 含腐植酸复合肥料对水稻生长及镉吸收的影响[J]. 腐植酸, 2019(3): 48 ~ 53.

[11] 杨志福. 腐植酸类物质在农业生产中应用的试验研究、示范推广的阶段性总结[J]. 江西腐植酸, 1986(3): 7 ~ 58.

[12] 孙志梅. 腐植酸复合肥对辣椒产量、养分利用的影响与机理[D]. 河北农业大学硕士学位论文, 2001.



(上接第31页)废水处理中的应用[D]. 中南林业科技大学硕士学位论文, 2010.

[3] Boguta P, D'Orazio V, Senesi N, et al. Insight into the interaction mechanism of iron ions with soil humic acids. The effect of the pH and chemical properties of humic acids[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 245: 367 ~ 374.

[4] Jeong C Y, Young S D, Marshall S J. Competitive adsorption of heavy metals in humic substances by a simple ligand model[J]. Soil Science Society of America Journal, 2007, 71(2): 515 ~ 528.

[5] Pehlivan E, Arslan G. Uptake of metal ions on humic acids[J]. Energy Sources, 2006, 28(12): 1099 ~ 1112.

[6] Boguta P, D'Orazio V, Sokołowska Z, et al. Effects of selected chemical and physicochemical properties of humic acids from peat soils on their interaction mechanisms with copper ions at various pHs[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2016, 168: 119 ~ 126.

[7] 于静, 罗助强. 探究腐殖质在工业污染场地土壤修

复中的应用[J]. 中国战略新兴产业, 2018(40): 118.

[8] 徐正国, 唐秋萍, 王颖. 腐殖质在工业污染场地土壤修复中的应用综述[J]. 土壤通报, 2016, 47(4): 1016 ~ 1022.

[9] 方宇翔, 孙力平, 于佳, 等. 混凝-大孔树脂联用对黑臭水体致浊有机物的去除[J]. 天津城建大学学报, 2019, 25(6): 448 ~ 454.

[10] 吕淼. 磁介体强化混凝处理城市河道水的试验研究[D]. 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2016.

[11] Sherman M P, John G D, Thomas E M. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported nanoscale zero-valent iron[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34: 2564 ~ 2569.

[12] Hatcher P G, Maciel Gary E, Dennis L W. Aliphatic structure of humic acids; a clue to their origin[J]. Organic Geochemistry, 1981, 3(1 ~ 2): 43 ~ 48.

[13] 郑志勇. 铁氧化物及其腐殖质复合体对六价铬的吸附研究[D]. 湖南大学硕士学位论文, 2016.