

# 无机酸处理对褐煤腐殖酸含量及特性的影响

刘方春<sup>1</sup>, 邢尚军<sup>2</sup>, 刘春生<sup>1\*\*</sup>, 马海林<sup>2</sup>, 马丙尧<sup>2</sup>, 付连刚<sup>1</sup>

(1. 山东农业大学 资源与环境学院, 山东 泰安 271018; 2. 山东省林科院, 山东 济南 250014)

**摘要:** 研究了不同浓度的各种无机酸对褐煤中腐殖酸含量、CEC 及其光学性质变化规律的影响。试验结果表明:  $H_3PO_4$  和  $HCl$  处理能在一定程度上提高阳离子交换能力, 但对腐殖酸含量及光学性质基本无影响。一定强度的  $HNO_3$  能使腐殖酸含量增加 25% 以上, 阳离子交换能力有了很大程度提高, 且随硝酸强度的变化过程要明显滞后于腐殖酸含量的变化过程, 光学性质发生了很大变化。不同褐煤达到最佳处理效果的条件也不尽相同。

**关键词:** 褐煤; 腐殖酸; CEC;  $E_4/E_6$

**中图分类号:** S153.6+22

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-2242(2004)05-0031-04

## Effects of Inorganic Acid on Content and Properties of Humic Acid in Brown Coal

LIU Fang-chun<sup>1</sup>, XING Shang-jun<sup>2</sup>, LIU Chun-sheng<sup>1\*\*</sup>, MA Hai-lin<sup>2</sup>, MA Bin-yao<sup>2</sup>, FU Lian-gang<sup>1</sup>

(1. College of Resource and Environment, Shandong Agricultural University, Taian 271018;

2. Shandong Academy of Forestry, Jinan 250014)

**Abstract:** The effects of various kinds of inorganic acids on the content, cation exchange capacity and optics nature of humic acid in brown coal were studied. The content and the optics nature were not affected by phosphoric acid and hydrochloric acid treatment, but can be increased the exchange capacity to some extent. The content of humic acid can be increased by 25 per by suitable for intensity nitric acid, The cation exchange capacity can be greatly increased and the optics characteristic was greatly changed. The best condition would be different to different brown coal.

**Key words:** humic acid; brown coal; cation exchange capacity;  $E_4/E_6$

腐殖酸是一种无定形的高分子有机物, 而褐煤则是腐殖酸的重要来源之一, 到目前为止, 我国已探明的褐煤保有储量就达 1 300 多亿 t。近年来, 腐殖酸作为一种肥料基质的使用越来越受到人们的重视<sup>[1~2]</sup>, 而褐煤中腐殖酸的含量、离子交换能力、分子量及其芳构化程度直接影响到产品的质量。近年来有很多关于硝基腐殖酸的研究报道<sup>[3]</sup>, 但是关于其反应过程中腐殖酸的含量、阳离子交换能力、光学性质变化规律的研究很少, 以及各种无机酸的综合研究也鲜有报道。而这些无机酸及其离子对腐殖酸的性质及其利用价值都有很大的影响。为此, 本研究以山西两种完全不同的褐煤为供试原料, 研究了在不同的试验条件下各种无机酸对褐煤腐殖酸含量及性质的影响。以期腐殖酸的合理利用提供理论依据, 为腐殖酸肥料的生产和应用提供参考数据。

## 1 材料与方法

表 1 供试褐煤基本理化性质

| 编号   | HA (%) | 有机质 (%) | pH  | 颜色  | CEC (mmol/g) | $E_4/E_6$ |
|------|--------|---------|-----|-----|--------------|-----------|
| 褐煤 1 | 46.5   | 80.1    | 4.9 | 黑褐色 | 3.34         | 2.9       |
| 褐煤 2 | 31.2   | 61.5    | 4.6 | 棕褐色 | 3.15         | 2.75      |

### 1.1 试验材料

本实验以山西省灵石县良杜乡 2 种完全不同的褐煤为供试原料, 其基本理化性状如表 1 所示。

### 1.2 腐殖酸处理的试验方法

称取一定质量过 60 目筛的褐煤样品于小烧杯中, 分别加入浓度为 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40% 和 50% 与体积为 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100 ml 的  $HCl$ ,  $H_3PO_4$  和  $HNO_3$ , 搅拌反应 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 90, 120 min 后离心, 蒸馏水反复洗涤至洗液为中性, 80℃ 以下真空烘干, 待测。重复 3 次。

### 1.3 腐殖酸、阳离子交换量、 $E_4/E_6$ 的测定

腐殖酸的测定采用  $Na_2P_2O_7$  混合碱液提取法, 首先用  $Na_2P_2O_7$  混合碱液浸提,  $K_2Cr_2O_7$  氧化, 然后用  $FeSO_4$  滴定。

CEC 的测定采用酸碱滴定法,用 NaOH 溶解,HCL 回滴<sup>[4]</sup>。

$E_4/E_6$  的测定采用比色法,首先按 10 : 1 的比例用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶解,离心(5 000 r/min)进行纯化,然后用 NaHCO<sub>3</sub> 溶解,分别于 465 nm 和 665 nm 波长处比色测定其吸光值,其比值即为  $E_4/E_6$  值<sup>[4]</sup>。

2 结果与讨论

2.1 各种酸处理对腐殖酸含量的影响

褐煤中的有效成分即为腐殖酸,因而腐殖酸含量的高低直接决定了其利用价值,各种酸及其离子对腐殖酸含量的影响,也决定腐殖酸复混肥以后的生产工艺。本实验用不同的酸处理对褐煤腐殖酸的影响差别不一。

2.1.1 HNO<sub>3</sub> 处理对褐煤中腐殖酸含量的影响

表 2 HNO<sub>3</sub> 的不同时间处理对腐殖酸含量的影响

(1)反应时间对腐殖酸含量的影响。固定煤酸比和 HNO<sub>3</sub> 浓度,在常温下,改变反应时间,试验结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,对于褐煤 1,在 0~30 min 内,HNO<sub>3</sub> 处理的腐殖酸含量逐渐增加,最高可达 68%。在第 40 min 时在 1%显著水平上开始显著减少。而以后随着反应时间的延长,腐殖酸的含量逐渐下降;而褐煤 2 在第 40 min 达到最大值,到 60 min 时腐殖酸含量开始显著减少。由此我们可以推断由于 HNO<sub>3</sub> 的强氧化性,当与褐煤混合时,与褐煤中的腐殖酸发生了极其复杂的反应,生成硝基腐殖酸<sup>[5~6]</sup>,且该反应为一快速反应,10 min 就能较大幅度的提高腐殖酸含量。但反应时间过长,则会氧化为低分子的非腐殖酸物质。从而又导致了腐殖酸含量的下降。

| 褐煤 1        |              |               |      | 褐煤 2        |              |               |      |
|-------------|--------------|---------------|------|-------------|--------------|---------------|------|
| 时间<br>(min) | HA 含量<br>(%) | 差异显著性<br>(5%) | (1%) | 时间<br>(min) | HA 含量<br>(%) | 差异显著性<br>(5%) | (1%) |
| 30          | 68           | a             | A    | 40          | 56.1         | a             | A    |
| 40          | 65.9         | b             | B    | 30          | 55.3         | a             | A    |
| 60          | 65.1         | b             | B    | 20          | 50.7         | b             | B    |
| 90          | 64.1         | c             | BC   | 60          | 50.6         | bc            | BC   |
| 120         | 63.9         | c             | BC   | 90          | 50.4         | bc            | BC   |
| 20          | 62.9         | d             | CD   | 120         | 49.4         | cd            | BC   |
| 15          | 61.8         | de            | D    | 15          | 49.2         | cd            | C    |
| 10          | 61.1         | e             | D    | 10          | 48.4         | d             | C    |
| 5           | 56.1         | f             | E    | 5           | 45.9         | e             | D    |
| 0           | 46.5         | g             | F    | 0           | 31.2         | f             | E    |

表 3 不同浓度的 HNO<sub>3</sub> 处理对腐殖酸含量的影响

(2)HNO<sub>3</sub> 浓度对腐殖酸含量的影响。固定煤酸比为 0.5(纯酸),改变酸的浓度,搅拌 30 min,试验结果如表 3 所示。由表 3 中我们可以看出,对于褐煤 1,当 HNO<sub>3</sub> 浓度达到 25%,腐殖酸含量可达 70.4%。而超过 30%,则其含量显著减少,腐殖酸含量又有所下降。而褐煤 2 在 HNO<sub>3</sub> 浓度为 30%时腐殖酸含量最高,而超过 40%其含量才开始显著减少。两种不同褐煤腐殖酸含量的变化规律基本一致,均是先升高而后

| 褐煤 1      |              |               |      | 褐煤 2      |              |               |      |
|-----------|--------------|---------------|------|-----------|--------------|---------------|------|
| 浓度<br>(%) | HA 含量<br>(%) | 差异显著性<br>(5%) | (1%) | 浓度<br>(%) | HA 含量<br>(%) | 差异显著性<br>(5%) | (1%) |
| 25        | 70.4         | a             | A    | 30        | 56.7         | a             | A    |
| 30        | 65.5         | b             | AB   | 40        | 56.7         | a             | A    |
| 40        | 65.2         | b             | B    | 25        | 53.7         | b             | B    |
| 50        | 62.4         | c             | BC   | 50        | 53.2         | bc            | BC   |
| 20        | 61.1         | cd            | C    | 60        | 51.8         | cd            | BC   |
| 60        | 60.4         | cd            | C    | 20        | 51.3         | d             | CD   |
| 15        | 59.9         | cd            | C    | 15        | 49.4         | e             | DE   |
| 10        | 59.8         | cd            | C    | 10        | 47.7         | f             | DE   |
| 5         | 58.5         | d             | C    | 5         | 47.2         | f             | F    |
| 0         | 46.5         | e             | D    | 0         | 31.2         | g             | G    |

又降低。其原因可能是 HNO<sub>3</sub> 浓度过高,其氧化过于剧烈,这样不但会破坏褐煤的内部结构,还会由于含水过少不能均匀的湿润样品,从而使褐煤中腐殖酸含量又有所降低。另外,褐煤 2 较褐煤 1 需更高的浓度,可能是褐煤 2 中腐殖酸含量较低所致。(3)煤酸比对腐殖酸含量的影响。固定 HNO<sub>3</sub> 浓度为 30%,改变煤酸比,搅拌反应 30 min,测定其腐殖酸含量。褐煤 1 的试验结果如图 1 所示。腐殖酸含量的变化规律同随浓度及时间的变化规律基本相似。在 HNO<sub>3</sub> 处理中,其煤酸比在等于 0.8 时,腐殖酸含量最高达 71%,而再增加煤的量,腐殖酸含量又逐渐下降,褐煤 2 在煤酸比为 0.5 时达到最大。这说明适当的 HNO<sub>3</sub> 用量能增加腐殖酸的含量,其量过少,反应不完全,量过多,则反应加深,破坏了腐殖酸的分子结构,导致了含量又有所降低。但是其反应机理及其具体的反应过程有待于进一步实验加以研究和探讨。

2.1.2 HCL、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 处理对褐煤中腐殖酸含量的影响

用与 HNO<sub>3</sub> 同样的试验方法,研究 HCL、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的反应时间、酸浓度及煤酸比对褐煤中腐殖酸含量的影响。其中煤酸比影响的试验结果如图 1 所示,结果表明:改变试验条件,对腐殖酸含量基本没有影响。这是由这 2 种酸的基本性质所决定的,由于这 2 种酸不具备一定的氧化性,它们在同褐煤混合时,仅仅是初步除去了一些易溶于酸和易溶于水的杂质,而不能使一些非腐殖酸物质

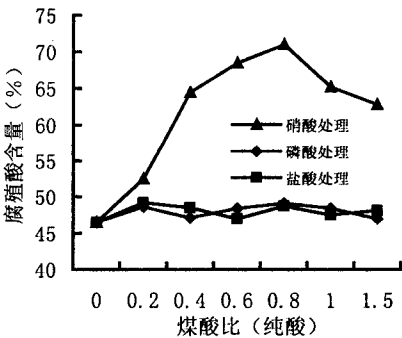


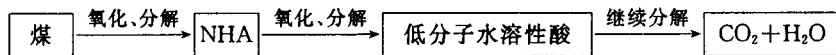
图 1 褐煤 1 煤酸比对腐殖酸含量的影响

转化为腐殖酸。所以他们对腐殖酸的含量影响不明显。

## 2.2 不同的无机酸对腐殖酸阳离子交换量的影响

利用褐煤中的腐殖酸,无论是作为肥料基质,还是作为土壤改良剂,其重要的要求之一就是要有最大的交换容量,交换容量本身是用能进行交换的官能团的数量表示的。而褐煤中含有多种活性基团,其中包括 $-\text{COOH}$ , $-\text{OH}$ , $-\text{SO}_3\text{H}$ , $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 等。正是由于这些官能团的存在使腐殖酸具备了一定的阳离子交换性能,阳离子交换能力的大小也是衡量原料好坏的指标之一。图2,3就是褐煤经3种不同酸处理后,CEC随时间和酸浓度的变化规律。

由图我们可以看出,在用 $\text{HNO}_3$ 的处理中,随着时间的延长和浓度的增加,其阳离子交换量均是先增加而后降低,分别在第60 min和40%时达到最大。这说明腐殖酸在与硝酸的反应过程中其酸性阳离子基团先是不断增加的,而随着反应的不加深入,又不断地减少。表2同图2作比较,我们不难发现,CEC的变化同腐殖酸含量的变化过程相似,但并不同步,达到最高点的时间并不一致。表3和图3中也可以看出,达到最高点的浓度也不相同。CEC达到最高点的时间相对较长,浓度也相对较大。由褐煤2也可得出同样的结论。我们推断这一现象的原因可能是在腐殖酸与 $\text{HNO}_3$ 的反应过程中先是生成了硝基腐殖酸<sup>[5~6]</sup>,而后随着反应的不加深入,又生成了一些具有离子交换性能的非腐殖酸物质—低分子水溶性酸。根据这一现象我们可以推断 $\text{HNO}_3$ 同腐殖酸反应历程为:



在用 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{HCl}$ 的处理中,10 min内阳离子交换能力有较大幅度提高,而以后并不随着酸浓度和反应时间的变化而变化,这主要是因为 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{HCl}$ 没有氧化性能,用这2种酸处理后,使一些不溶性的腐殖酸钙、腐殖酸镁在很短的时间内转变为可溶性的腐殖酸,从而提高了其阳离子交换性能。而酸一旦饱和,改变反应时间及酸浓度对则对其没有任何影响。各种酸在与褐煤反应时腐殖酸分子结构有没有发生大的变化,可通过反应过程中腐殖酸的光学性质的变化来加以说明和验证。

## 2.3 各种酸处理对腐殖酸分子光学性质的影响

暗色是腐殖酸物质最重要的特征之一,而其颜色又取决于他们的分子结构,特别是其中所含的发光基团。腐殖酸物质的形成本质就是颜色逐渐变暗的过程。颜色深则说明腐殖化程度高,其分子结构趋向于复杂。 $E_4$ 和 $E_6$ 是指在指定浓度下,腐殖酸在可见光区的吸光值,都可用来反映腐殖酸的分子量和分子复杂程度。其比值的

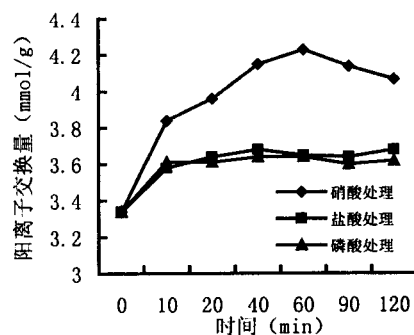


图2 时间对褐煤1中CEC的影响

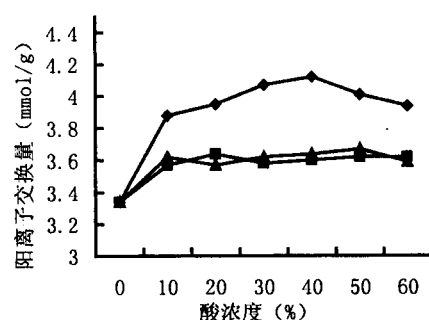


图3 酸浓度对褐煤1中CEC的影响

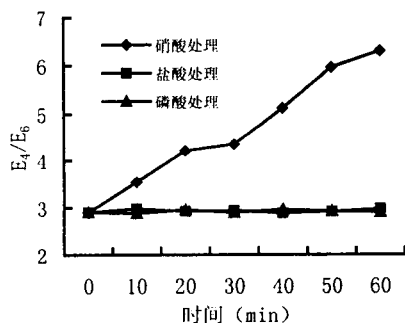


图4 时间对褐煤1E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>变化的影响

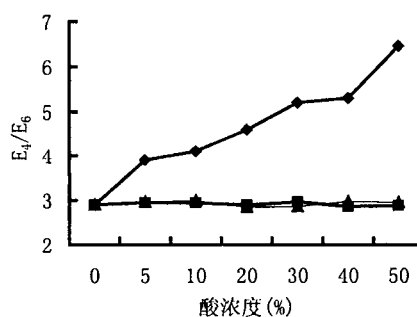


图5 酸浓度对褐煤1中E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>的影响

大小则可反应分子中芳香环的缩合度和复杂程度<sup>[7]</sup>。图4,5即为在3种不同酸的作用下,褐煤1中腐殖酸的 $E_4/E_6$ 值随时间和浓度的变化规律。很明显,在 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{HCl}$ 的处理中,各处理差异不明显,说明其分子结构、化学性质都没有大的变化。在褐煤2中也有同样的试验结论。但在 $\text{HNO}_3$ 的处理中,随着反应强度(时间和浓

度)的加深  $E_4/E_6$  值不断增大,说明其分子量在不断的变小,芳香环的缩合度和复杂程度越来越低。这是氧化降解所致。这与硝化反应的历程是一致的,随着反应的不断进行,生成了一些低分子的水溶性酸甚至是分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,从而导致随着反应强度的不断增加,分子量和分子缩合程度的不断降低。

### 3 结 论

$\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{HCl}$  对腐殖酸含量基本无影响,  $\text{HNO}_3$  能在很大程度上提高腐殖酸的含量,2种不同褐煤的腐殖酸含量分别增加了 24.5% 和 26.4%,随着反应强度的增加均呈先增加后降低的趋势,且对不同的褐煤达到最佳处理效果所需条件也不尽相同。

$\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{HCl}$  能使 CEC 提高 8.8%,且在 10 min 内达到最大值后不再变化,而  $\text{HNO}_3$  作用相对较强,能使其增加 23.4%,且随  $\text{HNO}_3$  强度的不断增加呈先增大后减小的趋势。

$\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{HCl}$  对腐殖酸的光学性质基本没有影响,而  $\text{HNO}_3$  却使其发生了很大的变化,随着  $\text{HNO}_3$  浓度的增加,腐殖酸的分子量不断减小,芳香环的缩合度和复杂程度不断降低。

在  $\text{HNO}_3$  作用下,CEC 和腐殖酸含量的变化总趋势相同,但过程并不吻合,CEC 达到最大值所需酸强度(浓度及时间)要明显滞后于腐殖酸含量达到最大值。

#### 参考文献:

- [1] 范春杰,刘懿善,孟庆春. 新型颗粒生物有机肥的生产工艺研究[J]. 齐齐哈尔大学学报,2002,18(3):22—24.
- [2] 李丽,武丽萍. 腐殖酸磷肥的开发及其作用机理研究进展[J]. 磷肥与复肥,1999(3):58—78.
- [3] 郑平主. 煤炭腐殖酸生产和应用[M]. 北京:化学工业出版社,1991.
- [4] 中科院山西煤炭化学研究所. 腐殖酸类产品及其原料的分析方法汇编[J]. 腐殖酸,1995(4):24—25.
- [5] 岳延盛,唐涂,窦富全. 泥炭中腐殖酸含量提高方法研究[J]. 腐殖酸,1993(2):25—28.
- [6] 西田清二,加腾信行,宫下功. 低碳化度的稀硝酸酸化机构[M]. 工业化学杂志,1966,69(12):67—72.
- [7] 赫婧,颜丽,杨凯,等. 不同来源腐殖酸的组成和性质的研究[J]. 土壤通报,2003(4):343—34.