

碳酸氢铵-氨水联合活化新疆风化煤制备腐植酸铵的研究

王春涛^{1,2} 徐勤政¹ 马瑞成^{1,2} 赵自航^{1,2} 吕红晓¹ 李伟^{1,2}

1 史丹利农业集团股份有限公司 临沂 276700

2 山东省绿色肥料技术创新中心 临沭 276700

摘要: 为了探讨碳酸氢铵-氨水联合活化法制备腐植酸铵工艺特点, 本研究以新疆风化煤为原料, 氨水和碳酸氢铵为活化剂, 通过对活化条件进行单因素试验、正交试验确定了最佳的活化工艺。结果表明: 活化温度 80 ℃、投氨量 20%、碳化度 60%、水煤比 2 (g/g) 时, 活化率最高, 腐植酸铵水溶性腐植酸含量 17.62%。

关键词: 碳酸氢铵; 氨水; 腐植酸铵; 水溶性腐植酸

中图分类号: TQ314.1 文章编号: 1671-9212(2024)02-0058-06

文献标识码: A DOI: 10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2024.02.009

Study on the Preparation of Ammonium Humate from Xinjiang Weathered Coal with Combined Activation of Ammonium Bicarbonate and Ammonia Water

Wang Chuntao^{1,2}, Xu Qinzheng¹, Ma Ruicheng^{1,2}, Zhao Zihang^{1,2}, Lv Hongxiao¹, Li Wei^{1,2}

1 Stanley Agricultural Group Co. Ltd., Linshu, 276700

2 Shandong Provincial Green Fertilizer Technology Innovation Center, Linshu, 276700

Abstract: In order to explore the process characteristics of preparing ammonium humate using ammonium bicarbonate and ammonia water, in this study, weathered coal with low free humic acid content from Xinjiang was used as raw material, ammonia water and ammonium bicarbonate as activators, and the optimal activation process was determined by single factor experiments and orthogonal experiments. The results showed that the activation rate was highest at an activation temperature of 80 ℃, an ammonia dosage of 20%, a carbonization degree of 60%, and a water coal ratio of 2 (g/g). The content of water-soluble humic acid in ammonium humate was 17.62%.

Key words: ammonium bicarbonate; ammonia water; ammonium humate; water soluble humic acid

腐植酸铵肥料具有原料成本低, 延长供氮周期, 提高氮肥肥效的特点^[1, 2]。有研究发现, 腐植酸中的游离腐植酸易被钙镁离子结合形成腐植酸钙、腐植酸镁, 且钙镁含量越高, 游离腐植酸含量越低^[3, 4], 较难实现一步氨化。为了提高活化效率, 常用酸洗法或加入活化剂的方法增加游离腐植酸含量, 王改玲等^[5]利用硝酸作为活化剂, 游离腐植

酸含量由 14.0% 提高到 38.7%。闫嘉欣^[3]利用磷酸一铵、王学江等^[6]利用碳酸钠作为活化剂, 也取得了比较理想的活化效果。

利用含碳酸氢铵的碳化氨水可提高风化煤中腐植酸的活化效果, 但碳化氨水中的碳化度较难准确掌握^[7, 8]。本研究利用碳酸氢铵和氨水进行复配, 可准确把握氨水的碳化度, 从而得到较为稳定的活

[基金项目] 2022 年度山东省科技示范工程“智慧型土壤健康产品配置体系构建与集成示范”(项目编号 2022SFGC0303)。

[收稿日期] 2023-06-27

[作者简介] 王春涛, 男, 1988 年生, 化工工程师, 主要从事微生物肥料及腐植酸生物技术研究, E-mail: 454710566@qq.com。



化产品。

由于不同地区的风化煤性质不同，活化条件会有一定差别，需要针对性研究。本研究以新疆风化煤为原料，以碳酸氢铵和氨水为活化剂，研究活化后腐植酸铵中水溶性腐植酸含量，为新疆风化煤制备腐植酸铵提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

原料：新疆风化煤，市售，粉碎过 60 目筛，自然风干，备用。总腐植酸(T)、游离腐植酸(F)、钙镁等成分含量如表 1 所示。

表 1 新疆风化煤的成分含量

Tab.1 Composition content of weathered coal from Xinjiang						%
成分	总腐植酸	游离腐植酸	F/T	氧化钙	氧化镁	黄腐酸
含量	40.4	28.6	70.8	2.8	0.3	0

试剂：氨水(分析纯)，西陇科学股份有限公司；碳酸氢铵(分析纯)，西陇科学股份有限公司；六偏磷酸钠(分析纯)，天津市华盛化学试剂有限公司；硫酸(分析纯)，莱阳市康德化工有限公司；重铬酸钾(分析纯)，天津市科密欧化学试剂有限公司；硫酸亚铁(分析纯)，天津市恒兴化学试剂制造有限公司。

仪器：60 目分样筛，上海市沪江仪器纱筛厂；HH-6 恒温水浴锅，金坛市杰瑞尔电器有限公司；DHG-9140A 烘箱，中仪国科科技有限公司；DZF-6020 真空干燥箱，上海精宏实验设备有限公司；PHS-3C pH 计，上海雷磁仪器厂。

1.2 试验方法

1.2.1 氨水或碳酸氢铵活化制备腐植酸铵

称取粉碎过 60 目筛新疆风化煤煤样 50 g，置于 500 mL 高型玻璃烧杯内，分别按 5%、10%、15%、20%、25%、30% 投氨量加入碳酸氢铵(以 NH_3 计，21.5%)或氨水(以 NH_3 计，25%)，按水煤比 1 (g/g) 加入 50 mL 水，利用玻璃搅拌器充分混合均匀，置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅内反应 120 min，反应过程中每 10 min 搅拌 1 次，反应结束后，置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干至水分 10% 左右，获得腐植酸铵样品。用水抽提 - 容量法测定腐植酸铵中水溶性腐植酸含量。碳酸氢铵处理组需要按 1‰ 比例加入消泡剂(六偏磷酸钠)。

1.2.2 碳酸氢铵 - 氨水联合活化制备腐植酸铵

为了研究投氨量、碳化度、活化温度、水煤比对活化后的腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响，开

展单因素试验。具体方法为：称取粉碎过 60 目筛新疆风化煤煤样 50 g，置于 500 mL 高型玻璃烧杯内，称取一定量的不同碳化度的活化剂(碳酸氢铵，氨水按比例混合而成)，按不同水煤比加入一定量的水，利用玻璃搅拌器充分混合均匀，置于不同温度下反应 120 min，过程中每 10 min 搅拌 1 次，反应结束后，置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干至水分 10% 左右，获得腐植酸铵样品。用水抽提 - 容量法测定腐植酸铵中水溶性腐植酸含量。

1.2.3 正交试验

在单因素的基础上进行正交试验设计，通过分析腐植酸铵中的水溶性腐植酸含量，确定最佳的活化条件。

1.3 检测方法

投氨量：活化剂总氨质量(以 NH_3 计) / 风化煤质量 $\times 100\%$ ；碳酸氢铵含氨量 21.5%，氨水含氨量 25%。

碳化度：活化剂中总碳质量(以 CO_2 计) / 总氨质量(以 NH_3 计) $\times 100\%$ ；碳酸氢铵 CO_2 含量 55.7%^[7]。

水溶性腐植酸含量：参照热水浸提 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 容量法测定^[9]，代表腐植酸活化程度，测定结果以干基计。

pH：参照 NY 525—2021^[10] 中的方法进行测定。

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2020 进行数据整理，采用 Graphpad Prism 6.02 完成作图，采用 SPSS 20.0 进行方差分析和相关性分析。

2 结果与分析

2.1 氨水或碳酸氢铵活化对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响

2.1.1 氨水对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响

按 1.2.1 的方法进行处理, 试验结果如图 1 所示, 随着投氨量的增加, 腐植酸铵水溶性腐植酸呈上升趋势。投氨量 20% 时, 腐植酸铵水溶性腐植酸含量为 6.23%。当投氨量超过 20% 时, 上升趋势趋于平缓, 20% 投氨量与 25%、30% 投氨量处理对比差异不显著。

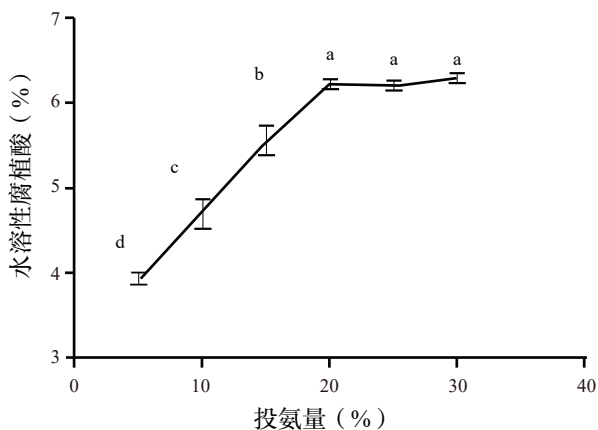


图 1 氨水活化的投氨量对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响

Fig.1 Effects of ammonia dosage in ammonia water activation on the content of water-soluble humic acid in ammonium humate

2.1.2 碳酸氢铵对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响

按 1.2.1 的方法进行处理, 试验结果如图 2 所示, 随着投氨量的增加, 水溶性腐植酸呈先增加后降低的趋势。投氨量 15% 时, 腐植酸铵水溶性腐植酸含量最大为 9.82%, 显著高于其他处理。当投氨量低于 15% 时, 腐植酸铵水溶性腐植酸含量显著上升; 当投氨量高于 15% 时, 腐植酸铵水溶性腐植酸含量不再增加, 出现显著下降的趋势。

2.2 碳酸氢铵-氨水联合活化对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响

2.2.1 碳化度对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响

固定水煤比 1 (g/g), 活化温度 80 °C, 投氨

量 10%, 反应时间 120 min, 考察不同碳化度 (20%、40%、60%、80%、100%、120%) 对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响。由图 3 可知, 腐植酸铵水溶性腐植酸呈先增加后降低的趋势, 当碳化度 80% 时, 腐植酸铵水溶性腐植酸含量最大为 12.87%, 随着碳化度的继续增加, 腐植酸铵水溶性腐植酸的含量显著下降。

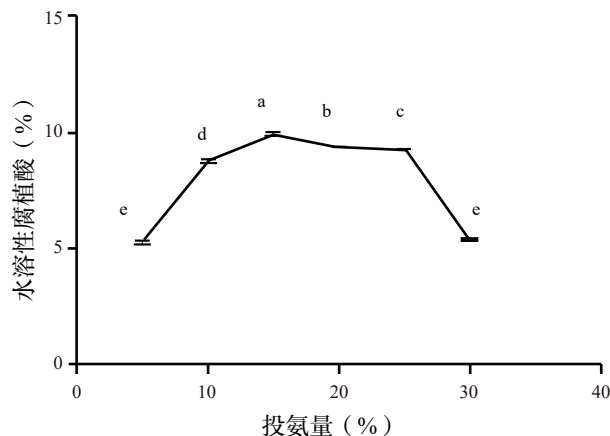


图 2 碳酸氢铵活化的投氨量对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响

Fig.2 Effects of ammonium bicarbonate activation dosage on the content of water-soluble humic acid in ammonium humate

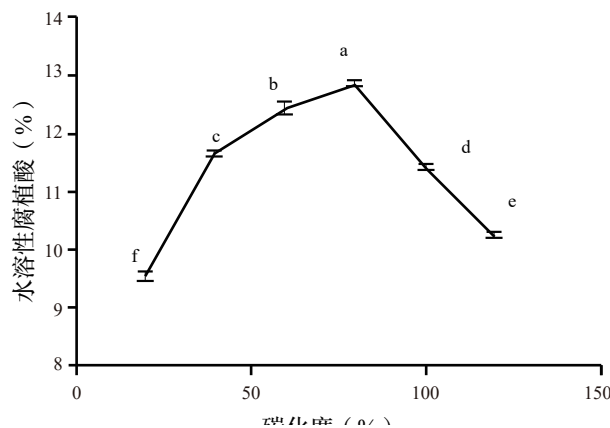


图 3 碳酸氢铵-氨水联合活化的碳化度对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响

Fig.3 Effects of carbonization degree of combined activation of ammonium bicarbonate and ammonia water on content of water-soluble humic acid in ammonium humate

2.2.2 投氨量对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响

固定水煤比 1 (g/g), 活化温度 80 °C, 碳化



度 80%，反应时间 120 min，考察不同投氨量（5%、10%、15%、20%、25%、30%）对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响。由图 4 可知，腐植酸铵水溶性腐植酸含量随着投氨量的增加，先增加后趋向平稳，投氨量 15% 时，腐植酸铵水溶性腐植酸含量为 15.48%，与 20%、25%、30% 投氨量差异不显著。

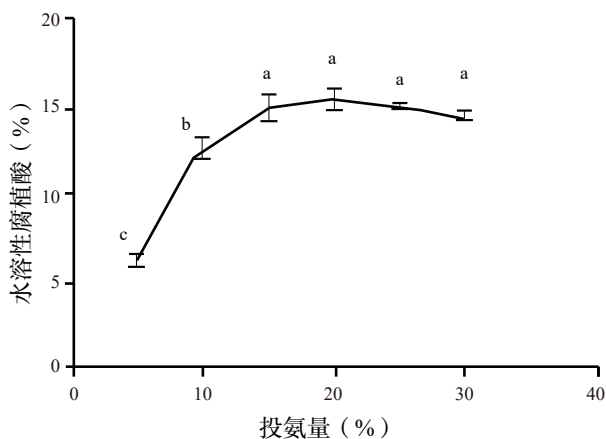


图 4 碳酸氢铵-氨水联合活化的投氨量对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响

Fig.4 Effects of ammonia dosage of combined activation of ammonium bicarbonate and ammonia water on the content of water-soluble humic acid in ammonium humate

2.2.3 活化温度对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响

固定水煤比 1 (g/g)，投氨量 10%，碳化度 80%，反应时间 120 min，考察不同活化温度（20、40、60、80、100 °C）对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响。由图 5 可知，腐植酸铵水溶性腐植酸含量随活化温度的升高，出现先增加后降低的趋势，80 °C 活化条件下，腐植酸铵水溶性腐植酸含量最高为 14.37%，随着活化温度的继续升高，腐植酸铵水溶性腐植酸含量显著下降。

2.2.4 水煤比对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响

固定投氨量 10%，碳化度 80%，活化温度 80 °C，反应时间 120 min，考察 0.2、0.6、1、2、3 (g/g) 不同水煤比对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响。由图 6 可知，随着水煤比的增加，腐植酸铵水溶性腐植酸含量先升高后趋于稳定，水煤比 2 (g/g) 时，达到最大为 14.45%。

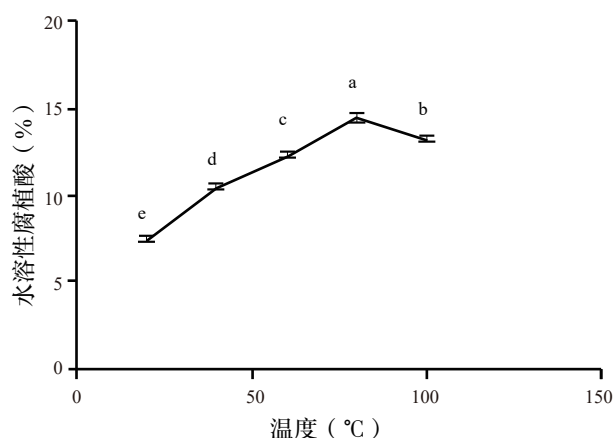


图 5 碳酸氢铵-氨水联合活化的活化温度对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响

Fig.5 Effects of activation temperature of combined activation of ammonium bicarbonate and ammonia water on the content of water-soluble humic acid in ammonium humate

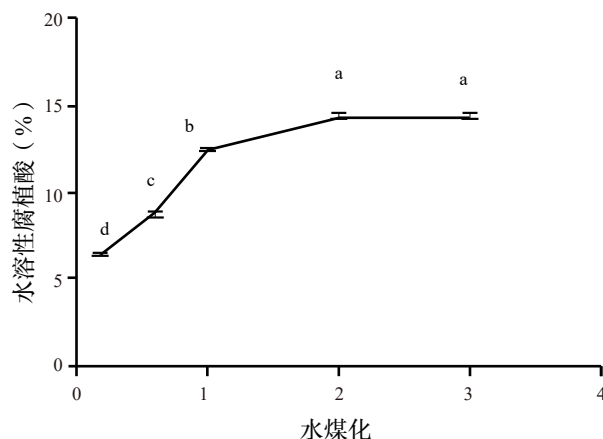


图 6 碳酸氢铵-氨水联合活化的水煤比对腐植酸铵水溶性腐植酸含量的影响

Fig.6 Effects of water coal ratio of combined activation of ammonium bicarbonate and ammonia water on the content of water-soluble humic acid in ammonium humate

2.3 碳酸氢铵-氨水联合活化正交试验及相关性分析

2.3.1 正交试验

依据单因素优化结果，设计 4 因素 3 水平 $L_9(3^4)$ 的正交试验，正交试验中各因素水平见表 2。活化时间 120 min，活化结束后，检测腐植酸铵中的水溶性腐植酸含量以及 pH，结果如表 3 所示，活化效率最高为处理 4，水溶性腐植酸含量为 15.78%（表 4）。极差分析发现，各因素对水溶性腐植酸影响为：



水煤比 > 碳化度 > 温度 > 投氮量。方差分析发现，水煤比和碳化度对结果影响显著（表 5）。

表 2 碳酸氢铵 - 氨水联合活化正交试验因素水平

Tab.2 Levels of factors in orthogonal test of combined activation of ammonium bicarbonate and ammonia water

水平	因素			
	温度（℃）	碳化度（%）	投氮量（%）	水煤比（g/g）
1	60	60	10	0.2
2	80	80	15	1
3	100	100	20	2

表 3 碳酸氢铵 - 氨水联合活化正交试验结果

Tab.3 Orthogonal test results of combined activation of ammonium bicarbonate and ammonia water

处理	水溶性腐植酸（%）	pH
1	8.88	8.17
2	8.20	8.10
3	9.47	7.97
4	15.78	7.77
5	11.08	8.03
6	9.08	7.93
7	12.89	7.82
8	14.83	7.77
9	6.81	8.12

表 4 正交结果分析

Tab.4 Analysis of orthogonal results

处理	因素				水溶性腐植酸（%）
	温度（A）	碳化度（B）	投氮量（C）	水煤比（D）	
1	1	1	1	1	8.88
2	1	2	2	2	8.20
3	1	3	3	3	9.47
4	2	1	2	3	15.78
5	2	2	3	1	11.08
6	2	3	1	2	9.08
7	3	1	3	2	12.89
8	3	2	1	3	14.83
9	3	3	2	1	6.81
均值 1	8.850	12.517	10.930	8.923	
均值 2	11.980	11.370	10.263	10.057	
均值 3	11.510	8.453	11.147	13.360	
极差	3.130	4.064	0.883	4.437	



表 5 方差分析表
Tab.5 Variance analysis table

因素	偏差平方和	自由度	<i>F</i>	<i>F</i> 临界值	显著性
温度	17.093	2	13.438	19.000	
碳化度	26.332	2	20.701	19.000	*
投氨量	1.272	2	1.000	19.000	
水煤比	31.880	2	25.063	19.000	*
误差	1.27	2			

注：* 表示因素水平的不同，平均数差异显著；不标记表示因素水平的不同，平均数差异不显著。

2.3.2 正交试验验证

根据正交表 4 的分析结果，选取各处理的最优水平 A₂B₁C₃D₃ 工艺进行活化，活化后，置于 50 ℃烘干至水分 10% 左右，获得腐植酸铵样品，并将正交表 4 中最好活化工艺进行重新验证（A₂B₁C₂D₃）。结果发现，活化后腐植酸铵水溶性腐植酸含量分别为 17.62%、15.76%。因此，最佳优化条件为反应温度 80 ℃，碳化度 60%，投氨量 20%，水煤比 2（g/g）。

3 结论与讨论

本研究以新疆风化煤为原料，以腐植酸铵中水溶性腐植酸含量评价活化效果。首先单独开展氨水和碳酸氢铵投氨量对风化煤活化的影响试验，结果发现，两者均不能起到很好的活化效果。随后开展碳酸氢铵和氨水联合活化风化煤的试验，以碳化度、投氨量、活化温度、水煤比为指标，利用单因素试验进行活化条件摸索，通过正交试验优化最佳活化工艺条件为活化温度 80 ℃，投氨量 20%，碳化度 60%，水煤比 2（g/g）。在该条件下，腐植酸铵水溶性腐植酸含量为 17.62%。

以碳酸氢铵作为活化剂，可使部分结合态腐植酸得到活化，并增加交换性钙镁，总酸性官能团、含氧官能团数量^[11]。

本研究中，在碳酸氢铵中加入氨水，促进了碳酸氢铵的 HCO₃⁻ 转化为 CO₃²⁻，将结合态腐植酸中的钙镁置换出来，提高了游离腐植酸含量，从而更有利于腐植酸铵的生成。

参考文献

[1] 周洋, 丁月华, 马洪涛. 同心县扬黄灌区腐植酸铵施用量对油葵的影响[J]. 甘肃农业科技, 2012（4）：32 ~ 33.

[2] 杭波, 杨晓军, 陈养平, 等. 无机肥料配合腐植酸铵、复硝酚钠对玉米生长的影响[J]. 腐植酸, 2012（5）：25 ~ 28.

[3] 闫嘉欣. 不同来源风化煤腐植酸活化提取与活性研究[D]. 山西大学硕士学位论文, 2020.

[4] Haworth R D. The chemical nature of humic acids[J]. Soil Science and Plant Nutrition[J]. 1971(111): 71 ~ 79.

[5] 王改玲, 代志峰, 高杰, 等. 硝酸活化对风化煤腐植酸的影响[J]. 山西农业科学, 2016, 44（1）：45 ~ 47, 52.

[6] 王学江, 袁蕊, 李峰, 等. 山西风化煤腐植酸活化研究[J]. 磷肥与复肥, 2017, 32（8）：10 ~ 12.

[7] 河南化学研究所腐植酸铵研究组. 干法氨化制腐植酸铵[J]. 河南化工, 1975（1）：61 ~ 67.

[8] 洛阳地区革委会腐肥办公室. 高钙镁风化煤碳化氨水法制腐植酸铵的研究[J]. 化肥工业, 1977（1）：45 ~ 50.

[9] 中国腐植酸工业协会. 腐植酸有机-无机复合肥料：T/CHAIA 2—2018[S]. 北京：中国标准出版社, 2018.

[10] 农业农村部种植业管理司. 有机肥料：NY 525—2021[S]. 北京：中国农业出版社, 2021.

[11] 王海龙. 邵通褐煤腐植酸提取及其微生物降解研究[D]. 昆明理工大学硕士学位论文, 2016.