

氢氧化钠溶液浓度对煤中游离腐植酸含量测定的影响

郭振军 刘艳婷 于瑞英 余俊奕 刘 平

新疆黑色生态科技股份有限公司 乌鲁木齐 831400

摘 要: 用 0.2%、0.5%、1.0% 浓度氢氧化钠溶液对不同产地来源的风化煤和褐煤进行抽提, 检测游离腐植酸含量, 验证氢氧化钠溶液浓度对煤中游离腐植酸含量测定的影响。结果表明, 就风化煤而言, 1.0% 浓度氢氧化钠溶液作为抽提剂测定结果, 基本上低于 0.2% 和 0.5% 浓度的结果; 就褐煤而言, 用不同浓度氢氧化钠溶液抽提测定结果相差不大。

关键词: 风化煤; 褐煤; 游离腐植酸; 碱浓度

中图分类号: TQ314.1, O656 文章编号: 1671-9212(2024)05-0046-04

文献标识码: A DOI: 10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2024.05.007

Effects of NaOH Solution Concentration on the Determination of Free Humic Acid Content in Coal

Guo Zhenjun, Liu Yanting, Yu Ruiying, Yu Junyi, Liu Ping

Xinjiang Black Ecological Science and Technology Co. Ltd., Urumqi, 831400

Abstract: The weathered coal and lignite from different origins were extracted with 0.2%, 0.5% and 1.0% NaOH solutions to detect the content of free humic acid and to verify the effects of NaOH solution concentration on the determination of free humic acid content in coal. The results showed that the results of 1.0% NaOH solution as the extraction agent were lower than those of 0.2% and 0.5% for weathered coal. The results of the extraction with different concentrations of NaOH solution were not different for lignite.

Key words: weathered coal; lignite; free humic acid; alkali concentration

矿物源腐植酸的提取主要以风化煤和褐煤作为原料^[1~3], 其中游离腐植酸含量决定着腐植酸原料的品质。对风化煤和褐煤中游离腐植酸含量的测定, 目前应用较多的是用氢氧化钠溶液从煤样中抽提腐植酸; 再在强酸性溶液中, 用重铬酸钾将腐植酸的碳氧化成二氧化碳, 根据重铬酸钾消耗量和腐植酸含碳比, 计算腐植酸的产率^[4], 方法中所用的氢氧化钠溶液浓度为 1.0%。笔者在实际工作中发现, 按照此方法使用 1.0% 浓度氢氧化钠溶液测定的原料游离腐植酸含量, 与生产出的产品的腐植酸含量不对应, 总是偏低。这可能是由于所用氢氧化钠溶液浓度偏高, 在抽提过程中腐植酸发生“盐析”, 致使最终测定的结果偏低。成绍鑫^[5]在研

究中也提到, 测定煤样中腐植酸含量时, 如提取液中存在大量阴离子, 使溶液中离子强度提高, 会导致腐植酸“盐析”, 实际降低了腐植酸的提取率。因此, 为了验证氢氧化钠溶液浓度对不同产地的风化煤和褐煤中游离腐植酸含量测定的影响, 特开展本实验。

1 材料和方法

1.1 实验时间、地点

2023 年 5 月开始整理、搜集风化煤和褐煤样品, 2023 年 9 月开始对搜集样品进行检测, 实验地点为新疆黑色生态科技股份有限公司技术研发

[收稿日期] 2023-11-22

[作者简介] 郭振军, 男, 1978 年生, 副总工程师, 主要从事腐植酸技术研究工作, E-mail: 294886275@qq.com。



处实验室。

1.2 实验材料

实验用风化煤 14 个样品、褐煤 9 个样品，具体煤样来源和煤种情况见表 1。

1.3 实验试剂

氢氧化钠（分析纯，市售），硫酸（分析纯，市售），硫酸亚铁铵、重铬酸钾（分析纯，市售），

邻菲罗啉（分析纯，市售）。

1.4 实验方法

按照 GB/T 11957—2001《煤中腐植酸产率测定方法》^[4] 中的 4.4.2 煤中游离腐植酸的测定方法，分别使用 0.2%、0.5%、1.0% 浓度氢氧化钠溶液作为抽提剂，对表 1 中 23 个煤样的游离腐植酸含量平行测定 3 次，计算结果以干基计。

表 1 实验用风化煤、褐煤
Tab.1 Weathered coal and lignite for experiments

编号	煤样来源	煤种
1	新疆阜康	风化煤
2	新疆奇台	风化煤
3	新疆北塔山	风化煤
4	新疆托克逊	风化煤
5	新疆鄯善	风化煤
6	新疆吐鲁番	风化煤
7	新疆巴里坤	风化煤
8	新疆白土窑	风化煤
9	新疆龙泉煤矿	风化煤
10	内蒙鄂尔多斯	风化煤
11	内蒙霍林河	风化煤
12	宁夏渡口	风化煤
13	甘肃鑫胜	风化煤
14	山西七星矿	风化煤
15	新疆哈密	褐煤
16	云南昭通	褐煤
17	云南弥勒	褐煤
18	云南寻甸	褐煤
19	云南峨山	褐煤
20	黑龙江大兴安岭	褐煤
21	黑龙江宝清	褐煤
22	黑龙江十八站	褐煤
23	内蒙霍林格勒	褐煤

2 结果与分析

23 个煤样的游离腐植酸含量测定结果见表 2。可以看出，测定煤样中只有 9 号、16 号、18 号 3 个

煤样，氢氧化钠溶液浓度为 1.0% 时，测定的游离腐植酸含量为最高，占总样品数数的 13.04%；1 号、6 号、8 号、12 号、15 号、17 号、19 号、21 号 8 个煤样，氢氧化钠溶液浓度为 0.5% 时，测定的游离



腐植酸含量为最高, 占总样品数的 34.78%; 2 号、3 号、4 号、5 号、7 号、10 号、11 号、13 号、14 号、20 号、22 号、23 号 12 个煤样, 氢氧化钠溶液浓度为 0.2% 时, 测定的游离腐植酸含量为最高, 占总样品数的 52.17%。对于 14 个风化煤样品, 仅 9 号煤样, 氢氧化钠溶液浓度为 1.0% 时, 测定的游离腐植酸含量为最高, 占总样品数的 7.14%; 1 号、6 号、8 号、12 号 4 个煤样, 氢氧化钠溶液浓度为 0.5% 时, 测定的游离腐植酸含量为最高, 占总样品数的 28.57%; 2 号、3 号、4 号、5 号、7 号、10 号、11 号、

13 号、14 号 9 个煤样, 氢氧化钠溶液浓度为 0.2% 时, 测定的游离腐植酸含量为最高, 占总样品数的 64.29%。对于 9 个褐煤样品, 16 号、18 号煤样 2 个煤样, 氢氧化钠溶液浓度为 1.0% 时, 测定的游离腐植酸含量为最高, 占总样品数的 22.22%; 15 号、17 号、19 号、21 号 4 个煤样, 氢氧化钠溶液浓度为 0.5% 时, 测定的游离腐植酸含量为最高, 占总样品数的 44.44%; 20 号、22 号、23 号 3 个煤样, 氢氧化钠溶液浓度为 0.2% 时, 测定的游离腐植酸含量为最高, 占总样品数的 33.33%。

表 2 不同浓度氢氧化钠溶液测定游离腐植酸含量
Tab.2 Determination of free humic acid content by different concentrations of NaOH solutions %

编号	煤样来源	0.2% 氢氧化钠溶液		0.5% 氢氧化钠溶液		1.0% 氢氧化钠溶液		0.5% 与 0.2% 绝对差值	0.5% 与 1.0% 绝对差值	0.2% 与 1.0% 绝对差值
		游离腐植酸含量	SD	游离腐植酸含量	SD	游离腐植酸含量	SD			
1	新疆阜康	69.78	0.47	71.93	0.65	71.18	0.60	2.15	0.75	1.40
2	新疆奇台	73.19	1.43	71.12	1.02	66.50	1.39	2.07	4.62	6.69
3	新疆北塔山	75.29	1.33	73.95	0.84	68.51	1.08	1.34	5.44	6.78
4	新疆托克逊	62.54	1.34	62.30	1.23	60.77	1.30	0.24	1.53	1.77
5	新疆鄯善	65.01	1.19	63.40	1.43	60.90	1.84	1.61	2.50	4.11
6	新疆吐鲁番	46.78	0.94	47.40	0.85	45.14	1.27	0.62	2.26	1.64
7	新疆巴里坤	68.49	1.23	64.93	0.76	58.43	1.14	3.56	6.50	10.06
8	新疆白土窑	67.29	0.90	67.68	0.97	66.65	0.93	0.39	1.03	0.64
9	新疆龙泉煤矿	48.36	1.21	50.83	0.39	51.13	1.13	2.47	0.30	2.77
10	内蒙鄂尔多斯	50.66	1.41	50.61	0.36	45.18	0.56	0.05	5.43	5.48
11	内蒙霍林河	56.38	1.15	55.56	1.00	53.61	0.67	0.82	1.95	2.77
12	宁夏渡口	56.89	1.15	58.56	0.60	56.30	0.98	1.67	2.26	0.59
13	甘肃鑫胜	60.97	0.70	59.43	0.83	56.83	0.41	1.54	2.60	4.14
14	山西七星矿	60.27	1.26	59.11	0.73	57.64	0.69	1.16	1.47	2.63
15	新疆哈密	50.35	0.67	52.75	0.13	52.62	0.50	2.40	0.13	2.27
16	云南昭通	39.41	0.61	40.10	1.07	41.16	0.32	0.69	1.06	1.75
17	云南弥勒	44.46	0.49	47.76	0.86	47.60	0.33	3.30	0.16	3.14
18	云南寻甸	29.41	0.69	31.01	0.80	31.76	0.73	1.60	0.75	2.35
19	云南峨山	61.90	0.45	64.22	0.30	64.05	0.86	2.32	0.17	2.15
20	黑龙江大兴安岭	48.84	0.71	47.77	0.40	45.97	0.62	1.07	1.80	2.87
21	黑龙江宝清	44.36	0.42	47.46	0.73	46.96	0.70	3.10	0.50	2.60



表 2 续

编号	煤样来源	0.2% 氢氧化钠 溶液		0.5% 氢氧化钠 溶液		1.0% 氢氧化钠 溶液		0.5% 与 0.2% 绝 对差值	0.5% 与 1.0% 绝 对差值	0.2% 与 1.0% 绝 对差值
		游离腐植 酸含量	SD	游离腐植 酸含量	SD	游离腐植 酸含量	SD			
22	黑龙江十八站	49.42	0.69	48.37	0.77	47.86	0.37	1.05	0.51	1.56
23	内蒙霍林格勒	47.82	0.48	46.67	0.73	46.75	0.35	1.15	0.08	1.07
平均值		55.56		55.78		54.07		1.58	1.90	3.10

由表 2 可知，氢氧化钠溶液浓度为 0.2%、0.5%、1.0% 时所检测煤样的游离腐植酸含量中，风化煤平均值分别为 61.56%、61.20%、58.48%，褐煤平均值分别为 46.22%、47.35%、47.19%，总体平均值分别为 55.56%、55.78%、54.07%。氢氧化钠溶液浓度为 0.5% 时，测定的游离腐植酸含量平均值最高；氢氧化钠溶液浓度为 1.0% 时，测定的游离腐植酸含量平均值最低。氢氧化钠溶液浓度为 0.5% 与 0.2% 时，测定的游离腐植酸含量风化煤绝对差值最大为 3.56%，平均绝对差值为 1.41%；褐煤绝对差值最大为 3.30%，平均绝对差值为 1.85%；总体平均绝对差值为 1.58%。氢氧化钠溶液浓度为 0.5% 与 1.0% 时，测定的游离腐植酸含量风化煤绝对差值最大为 6.50%，平均绝对差值为 2.76%；褐煤绝对差值最大为 1.80%，平均绝对差值为 0.57%；总体平均绝对差值为 1.90%。氢氧化钠溶液浓度为 0.2% 与 1.0% 时，测定的游离腐植酸含量风化煤绝对差值最大为 10.06%，平均绝对差值为 3.68%；褐煤绝对差值最大为 3.14%，平均绝对差值为 2.20%；总体平均绝对差值为 3.10%。从绝对差值可以看出，风化煤的是 0.2% 与 0.5% 的小于 0.2% 与 1.0% 以及 0.5% 与 1.0% 的；褐煤的是 0.5% 与 1.0% 的小于 0.2% 与 0.5% 以及 0.2% 与 1.0% 的。综上，1.0% 氢氧化钠溶液测定游离腐植酸含量，因碱液浓度过高会使腐植酸“盐析”，使得游离腐植酸测定结果偏低。

3 结论

(1) 对于风化煤而言，1.0% 浓度氢氧化钠溶

液作为抽提剂测定游离腐植酸含量，92.86% 的样品低于 0.2% 和 0.5% 浓度氢氧化钠溶液作为抽提剂的结果。

(2) 对于褐煤而言，用不同浓度氢氧化钠溶液抽提测定游离腐植酸含量相差不大。

(3) 在检测过程中，风化煤中的游离腐植酸相对褐煤中的游离腐植酸，受碱液浓度影响比较大。

综上所述，按照《煤中腐植酸产率测定方法》^[4] 中的 4.4.2 煤中游离腐植酸的测定方法，测定煤中游离腐植酸含量时，使用 0.5% 浓度氢氧化钠溶液作为抽提剂，测定煤样游离腐植酸含量是比较合适的；使用 1.0% 浓度氢氧化钠溶液抽提腐植酸，可能会因为氢氧化钠浓度造成腐植酸的“盐析”导致游离腐植酸的测定结果偏低，但具体原因有待在后续的实验中进一步论证。

参考文献

[1] 侯晓婵, 张强, 杨治平. 不同来源风化煤腐植酸化学特征与生物活性研究 [J]. 土壤通报, 2022, 53 (3): 540 ~ 547.

[2] 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.

[3] 张田录, 袁恺, 戚继球. 天宝红沙梁煤矿风化煤腐植酸提取工艺研究 [J]. 中国煤炭, 2023, 49 (4): 57 ~ 63.

[4] 全国煤炭标准化技术委员会. 煤中腐植酸产率测定方法: GB/T11957—2001[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.

[5] 成绍鑫. 对腐植酸类标准中一些概念的质疑与建议 [J]. 腐植酸, 2013 (5): 1 ~ 8.