

# 一种水溶性腐植酸有机肥的制备及产物性质研究

张水花<sup>1</sup>, 李本鸿<sup>2</sup>, 段琼琼<sup>1</sup>

(1. 曲靖师范学院化学与环境科学学院, 云南 曲靖 655011;

2. 曲靖师范学院图书馆, 云南 曲靖 655011)

**摘要:** 为提高矿源水溶性腐植酸的提取率及产品品质, 以云南褐煤及辣椒为试材, 研究纳米氧化锌催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧解褐煤生产水溶性腐植酸有机肥的影响因素及氧解产物水溶性腐植酸有机肥的生化活性。结果表明: 纳米氧化锌催化氧解褐煤能显著提高水溶性腐植酸的提取率, 对水溶性腐植酸提取率影响最大的因素是煤与氧化剂用量比, 其次是氧化降解温度, 氧化剂浓度影响最小; 优化工艺为: 氧化剂 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 与煤用量比 0.55, 催化剂用量为 0.8%, 降解温度 45℃, 降解时间 180 min, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 20%, 在此条件下水溶性腐植酸提取率达 39.42%。理化性质研究显示: 催化氧解产物中元素碳、元素氢含量降低, 氧化钾含量增加, 活性基团含量增加; 生物活性研究显示催化氧解产物能够显著提高辣椒幼苗的株高及叶绿素含量。

**关键词:** 褐煤; 纳米氧化锌; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧解; 水溶性腐植酸; 工艺; 活性

目前, 我国种植区普遍存在土壤板结、酸化、有机质严重缺乏的问题, 腐植酸作为土壤“家族”的核心成员, 更是土壤优质有机质的来源基地, 因其结构中含有大量活性基团而具有促进作物生长、增强作物产量、改良土壤等功效备受消费者青睐, 有着巨大的需求空间<sup>[1-7]</sup>。分子量较小的水溶性腐植酸是腐植酸中黄腐酸含量高、活性基团含量高、渗透性好、生化活性高的组分, 决定着腐植酸类产品的质量<sup>[8]</sup>。矿源腐植酸是动植物残体经土壤微生物长时间作用而形成的大分子有机物, 广泛存在于自然界的低阶煤(褐煤、风化煤、泥炭)中, 矿源腐植酸类有机物虽然作为腐植酸肥料原料十分理想, 但直接从低阶煤中提取的腐植酸普遍存在水溶性腐植酸含量低、活性基团含量低、易凝析、渗透性较差等缺陷, 影响其利用率及应用范围。因此, 在以低阶煤为原料的腐植酸有机肥制备过程中常采用一些技术对其进行活化来提高水溶性腐植酸及腐植酸中活性基团的含量。目前, 常用的活化技术有机械活化、化学氧化及生物降解 3 种, 其中化学氧化法具有

快速、高效、所得产物质量好等优点更利于工业化生产。常用的化学氧化法有硝酸氧解、硫酸磺化、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧解。硝酸氧解能显著提高腐植酸提取率和产品质量<sup>[9-10]</sup>, 但因在氧解过程用到的硝酸对环境不友好限制了其技术推广应用。硫酸磺化也能提高水溶性腐植酸的提取率, 但该方法处理所得腐植酸的相对分子量并没有降低。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 能有效将大分子有机物氧解为小分子有机物, 提高水溶性腐植酸的提取率, 加之其还原产物为水, 无二次污染, 因此, 近年来备受研究者关注<sup>[11-12]</sup>。

纳米氧化锌是一种粒径介于 1 ~ 100 nm 的新材料, 具有比表面积较大、尺寸效应小、微观量子效应显著等特点, 从而使其在催化、光、电等方面具有一些特殊性能和用途。纳米氧化锌光催化的原理是利用其产生的电子和空穴来参加氧化-还原反应, 当光照能量大于或等于能隙能量时, 电子从价带 VB 激发到导带 CB, 而留下了一个空穴, 激发态的导带电子和价带空穴能够重新结合消除输入的能量和热, 电子在材料的表面被捕捉, 价态电子跃迁到导带, 价带的空穴把周围环境中的羟基电子抢夺过来使羟基变成自由基可作为强氧化剂降解或者协同降解大分子有机物, 被广泛应用于水处理领域<sup>[13-16]</sup>。目前, 纳米氧化锌用于催化降解低阶煤生产腐植酸的研究尚未见报道, 本文在课题组过去 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧解提取腐植酸实验研究<sup>[17]</sup>的基础上, 探索采用纳米氧化锌催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧解褐煤制水溶性腐植酸的可行性, 研

收稿日期: 2020-07-09; 录用日期: 2020-11-10

基金项目: 云南省科技厅研究基金项目(2017FD143); 2020 年国家级大学生创业训练资助项目(202010684053)。

作者简介: 张水花(1980-), 女, 云南曲靖人, 副教授, 硕士研究生, 主要研究方向为年青煤及其资源利用。E-mail: z\_shh@163.com。

究了纳米氧化锌用量、 $H_2O_2$  用量、 $H_2O_2$  浓度、降解时间、降解温度对水溶性腐植酸溶出率的影响,对光催化降解褐煤前后所制备水溶性腐植酸进行了活性基团含量、氧化钾含量、碳、氢元素含量的测定及对比分析,研究其对辣椒生长的影响,旨在为褐煤制备矿源水溶性腐植酸有机肥提供新方法和理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 水溶性腐植酸有机肥的制备

研究样品为云南曲靖褐煤,性质见表1。水溶性腐植酸有机肥的制备过程如下:准确称取100 g(精确到0.01 g)粒径小于0.178 mm的煤样和一定量的催化剂纳米氧化锌放入烧杯中,将烧杯置于预先加热至一定温度的水浴中,在紫外光(波长253.7 nm,功率40W)照射下,不断搅拌分次加入一定浓度一定量的 $H_2O_2$ 溶液,待催化降解反应完成后用氢氧化钾将混悬液体系的pH值调为6.0并静置60 min,离心分层,上清液经抽滤,在50℃旋蒸干燥得水溶性腐植酸有机肥,称重并计算产率。

表1 原料煤的性质 (%)

样品名称	水分	灰分	总腐植酸	水溶性腐植酸 有机肥提取率
曲靖褐煤	15.23	17.18	39.07	6.31

原煤中水溶性腐植酸有机肥的提取:准确称取100 g(精确到0.01 g)粒径小于0.178 mm的煤样和蒸馏水于烧杯中,将烧杯置于预先加热至一定温度的水浴中,用氢氧化钾将混悬液体系的pH值调为6.0并静置60 min,离心分离,上清液经抽滤,滤液在50℃旋蒸干燥得水溶性腐植酸有机肥,称重并计算产率。

### 1.2 试验方法

在单因素试验的基础上,采用正交试验 $L_{16}(4^5)$ 设计方法优化黄腐酸的制备工艺,试验因素及水平见表2。

表2  $H_2O_2$  氧化降解褐煤的因素及水平

水平	$H_2O_2$ 与煤 质量比	催化剂与煤 质量比 (%)	催化降 解温度 (℃)	氧化剂 浓度 (%)	催化降 解时间 (min)
1	0.40	0.4	35	10	120
2	0.45	0.6	40	15	150
3	0.50	0.8	45	20	180
4	0.55	1.0	50	25	210

### 1.3 水溶性腐植酸有机肥盆栽试验情况

供试土壤为砂壤土,理化性质:pH(水土质量比5:1)6.82、有机质38.43 g/kg、全氮0.58 g/kg、有效磷59.2 mg/kg、速效钾80 mg/kg。

设计方法:本研究盆栽试验设3个处理,分别为未优化提取物(CK1)、 $H_2O_2$  氧解提取物(CK2)、催化氧解提取物(T)。每个处理重复4次,将5 kg沙土和2 g平衡型硝基肥(20-20-20)混合均匀至于盆钵中,移栽入辣椒幼苗,每个处理4盆,每盆移栽1株辣椒幼苗,苗高(17±0.5) cm。缓苗1周后,分别冲施水溶性腐植酸有机肥,8 d冲施1次,共冲施3次,冲施第3次5 d后测辣椒植株的株高与叶绿素含量。

### 1.4 水溶性腐植酸有机肥元素、氧化钾含量测定

所有样品的碳、氢元素含量采用碳氢元素分析仪(varioMAX型)测定。氧化钾含量测定参照文献[18]中的方法。

### 1.5 水溶性腐植酸有机肥的理化性质测定

样品处理:用蒸馏水将适量的水溶性腐植酸有机肥样品溶解,用3.0 mol/L的盐酸调节pH值<1.0,减压蒸干备用,所得样品用于活性基团含量测定。

参考文献[18]中Wright和Schnitzer提出的氢氧化钡法测定总酸性基含量,羧基含量采用醋酸钙法,酚羟基含量=总酸性基含量-羧基含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 正交试验结果及分析

氧化剂用量、催化剂用量、催化降解温度、氧化剂浓度、催化降解时间都会影响水溶性腐植酸的提取率。表3中的极差表明对黄腐酸产率影响最大的是 $H_2O_2$ 与煤的质量比, $H_2O_2$ 浓度影响最小,各因素影响程度顺序是 $H_2O_2$ 与煤的质量比>催化降解温度>催化剂与煤的质量比>催化降解时间>氧化剂浓度。由表4的方差分析可以看出:氧化剂( $H_2O_2$ )用量、催化剂用量及催化降解温度对水溶性腐植酸的提取率都有显著影响,参考正交试验结果,优化工艺条件为: $H_2O_2$ 与煤用量比0.55,催化剂用量为0.8%,催化降解温度45℃,降解时间180 min,氧化剂( $H_2O_2$ )浓度为20%。按照优化工艺条件进行3次试验,黄腐酸的产率分别为39.87%、39.12%、39.28%,平均产率为39.42%。

表 3 正交试验结果

处理编号	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 与煤质量比	催化剂与煤质量比 (%)	催化降解温度 (°C)	氧化剂浓度 (%)	催化降解时间 (min)	产率 (%)
1	0.40	0.4	35	10	120	23.85
2	0.40	0.6	40	15	150	30.46
3	0.40	0.8	45	20	180	34.74
4	0.40	1.0	50	25	210	27.77
5	0.45	0.4	40	20	210	33.58
6	0.45	0.6	35	25	180	29.45
7	0.45	0.8	50	10	150	31.77
8	0.45	1.0	45	15	120	34.85
9	0.50	0.4	45	25	150	35.25
10	0.50	0.6	50	20	120	30.97
11	0.50	0.8	35	15	210	34.48
12	0.50	1.0	40	10	180	39.27
13	0.55	0.4	50	15	180	31.89
14	0.55	0.6	45	10	210	38.47
15	0.55	0.8	40	25	120	38.89
16	0.55	1.0	35	20	150	37.23
均值 1	29.205	31.143	31.252	33.340	32.140	
均值 2	32.413	32.337	35.550	32.920	33.678	
均值 3	34.992	34.970	35.828	34.130	33.838	
均值 4	36.620	34.780	30.600	32.840	33.575	
极差	7.415	3.827	5.228	1.290	1.698	

表 4 方差分析

方差来源	偏差平方和	自由度	均方	F 值	显著性
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 与煤质量比	125.774	3	30.054	9.28	*
催化剂与煤质量比	42.241	3	10.093	9.28	*
催化降解温度	91.731	3	21.919	9.28	*
氧化剂浓度	4.185	3	1	9.28	
降解时间	7.41	3	1.771	9.28	
误差	4.18	3			

注：因素氧化剂浓度影响较小，作为方差分析的误差处理；F<sub>0.05</sub>(3, 3) = 9.28；\* 表示差异达 5% 的显著水平。

## 2.2 纳米氧化锌催化剂对水溶性腐植酸有机肥提取率的影响

由于纳米氧化锌电子结构所具有的特点，使其受光时生成化学活泼性很强的超氧化物阴离子自由基和羟基自由基攻击褐煤中有机大分子物质，与双氧水协同降解和催化降解有机大分子。表 5 中数据显示，与原煤直接提取相比，水溶性腐植酸有机肥的提取率增加了 33.11%，褐煤经纳米氧化锌催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧解后能显著提高水溶性腐植酸有机肥的提取率，催化剂纳米氧化锌加入后水溶性腐植酸的提取率增加显著，较不加入增加了 9% 以上，说明纳米氧化性催化剂的使用大大提高了水溶性腐植酸的提取率。

表 5 催化剂对水溶性腐植酸提取率的影响

编号	氧化剂	催化剂	提取率 (%)	增加量 (%)
CK1	空白	空白	6.31 ± 0.10c	—
CK2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	空白	30.40 ± 0.16b	24.09 ± 0.50b
T	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	氧化锌	39.42 ± 0.15a	33.11 ± 0.48a

注：同列数据后不同小写字母表示处理间差异显著 (P < 0.05)。下同。

## 2.3 纳米催化水溶腐植酸有机肥理化指标分析

活性基团的种类、含量与物质的性质密切相关，表 6 中官能团含量测定结果显示，与对照组 CK1 相比，褐煤经催化氧解后提取物中总酸性基、羧基含量均显著提高，酚羟基含量略有增高，但不显著。另外，笔者在过去的研究中发现，采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化降解的一个缺点就是容易造成深度氧化，小分子组分中含有较多的如乙二酸、丙二酸活性较低的羧酸类物质<sup>[19]</sup>。表中数据显示，加入催化剂纳米氧化锌后所得产物水溶性腐植酸中总酸性基和羧基活性官能团含量低于对照组 CK2，酚羟基含量则相反。

本次试验所得的水溶性腐植酸有机肥主要有元素碳、元素氢、元素氧及试验过程中用于调节 pH 值所引入的元素钾。由表 6 可以看出：原煤中直接提取的腐植酸有机肥中元素碳、元素氢含量均显著高于氧化降解后提取的，氧化钾含量则相反，说明褐煤经催化降解后，活性基团尤其是含氧活性基团的含量增高。催化氧解产物中元素碳、氧化钾含量略低于氧解产物。

理化性质测定结果说明纳米氧化锌催化双氧水氧解具有化学氧解法的特点，能显著增加产物中活性基团含量。

表6 理化性质测定结果

样品	总酸性基 (mmol/g)	羧基 (mmol/g)	酚羟基 (mmol/g)	氧化钾 (%)	元素含量 (%)	
					碳	氢
CK1	6.56 ± 0.005c	3.84 ± 0.003c	2.76 ± 0.003a	15.34 ± 0.01c	48.11 ± 0.17a	4.46 ± 0.004a
CK2	8.33 ± 0.006a	6.32 ± 0.014a	2.01 ± 0.010b	37.30 ± 0.02a	33.24 ± 0.03c	3.42 ± 0.030b
T	7.72 ± 0.024b	4.89 ± 0.003b	2.83 ± 0.005a	35.84 ± 0.03b	34.35 ± 0.09b	3.45 ± 0.010b

#### 2.4 水溶性腐植酸有机肥对辣椒幼苗生长的影响

由表7可以看出,优化提取物水溶性腐植酸有机肥对辣椒具有促生长作用,与对照组CK1相比,显著提高了辣椒的株高、叶绿素含量,说明褐煤经催化氧化降解后所得水溶性腐植酸有机肥的生化活性更高。T组与对照组CK2相比,从数据看,尽管差异不显著,但对辣椒的株高、叶绿素含量确有增加,说明在试验范围内催化氧解产物的活性优于氧解产物活性。

表7 对辣椒生长的影响

编号	株高 (cm)	叶绿素含量
CK1	37.34 ± 0.24b	28.34 ± 0.15b
CK2	38.68 ± 0.29a	29.14 ± 0.01a
T	39.23 ± 0.36a	29.67 ± 0.08a

### 3 讨论

试验结果表明,纳米氧化锌催化 $H_2O_2$ 氧解褐煤能显著提高水溶性腐植酸的提取率(表5),其原因与试验中采用的光催化剂纳米氧化锌有关,纳米氧化锌在紫外光照的条件下具有的氧化能力,能协同 $H_2O_2$ 氧化断解高分子有机物部分化学键,促进物质转化为小分子有机物。氧化降解过程中氧化剂用量、催化剂用量、氧解温度、氧解时间等因素对水溶性腐植酸提取率均有不同程度的影响(表3、4)。与相关研究<sup>[20-21]</sup>结论一致,即反应物及反应条件均会影响提取率。

本研究中与对照组CK1相比,优化提取物水溶性腐植酸元素碳、元素氢含量降低,氧化钾、总酸性基、羧基含量增加,其原因是在氧解过程中随着一些旧化学键的断裂,新键形成的同时也增加了活性官能团。相关研究表明<sup>[20-21]</sup>褐煤经化学氧解活化后产物中活性基团含量增加。与对照组CK2相比,优化提取物中元素碳含量增加,氧化钾含量

降低,其原因可能与产物中含氧量高的基团如羧基含量较低有关。

本试验中,优化产物对辣椒幼苗的促生长作用显著优于原煤中直接提取物,其原因可能与催化氧解产物中的活性基团含量高有关。与对照组CK2相比,优化提取物对辣椒幼苗的促生长作用略好,结合表6中的活性基团测定结果与过去相关研究<sup>[22]</sup>,其原因可能与优化产物中含有较少的小分子羧酸类(活性较低)物质有关。

### 4 结论

纳米氧化锌催化氧解褐煤能显著提高水溶性腐植酸的提取率。正交试验结果表明,在褐煤与氧化剂用量比、催化剂纳米氧化锌用量、反应时间、反应温度、氧化剂浓度这5个影响因素中,各因素影响程度顺序是 $H_2O_2$ 与煤的质量比>氧化降解温度>催化剂与煤的质量比>催化降解时间>氧化剂浓度。优化工艺条件为: $H_2O_2$ 与煤用量比0.55,催化剂用量为0.8%,降解温度45℃,降解时间180 min, $H_2O_2$ 浓度为20%。水溶性腐植酸提取率为39.42%。

优化产物水溶性腐植酸有机肥中元素碳、元素氢含量降低,氧化钾含量增加,活性基团含量增加;生物活性研究显示催化氧解产物能够提高辣椒幼苗的株高及叶绿素含量。

#### 参考文献:

- [1] 闫鹏科,常少刚,孙权,等.施用生物有机肥对枸杞产量、品质及土壤肥力的影响[J].中国土壤与肥料,2019(5):112-118.
- [2] 高原,郭晓青,李福德,等.基施黄腐酸肥料情况下减施化肥提高设施辣椒产量和品质[J].植物营养与肥料学报,2020,26(3):594-602.
- [3] 吴敏,韦家少,何鹏,等.腐殖酸类营养型改良剂改善火龙果果园土壤理化特性和幼茎养分含量[J].热带作物学报,2020,41(2):211-216.

- [4] 刘佳欢, 王倩, 罗人杰, 等. 黄腐酸肥料对小麦根际土壤微生物多样性和酶活性的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2019, 25 (10): 1808-1816.
- [5] 刘灿华, 袁天佑, 闫军营, 等. 减氮配施腐植酸对耕层土壤理化性质的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2020 (5): 77-83.
- [6] Zhang L, Sun X Y, Tian Y. Biochar and humic acid amendments improve the quality of composted green waste as a growth medium for the ornamental plant *Calathea insignis* [J]. *Scientia Horticulturae*, 2014, 176: 70-78.
- [7] 罗春岩, 张家玮, 王雨阳, 等. 不同种类有机肥对土壤铅、铜形态转化的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2019 (6): 78-85.
- [8] 成绍鑫. 腐植酸类物质概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 67.
- [9] 杨敏, 崔平, 宋晓灵. 催化剂对东都风化石煤硝酸氧化降解及其产物特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2007, 35 (2): 160-163.
- [10] 何云龙, 刘大强. 硝酸氧化法提高泥炭中黄腐酸的产率[J]. 应用化学, 2003, 20 (12): 1220-1221.
- [11] 郑红磊. 微波辅助过氧化氢氧化褐煤提取黄腐酸的研究[D]. 江苏: 中国矿业大学, 2016.
- [12] 张永振. 曲靖褐煤黄腐酸的提取及其分级与表征[D]. 江苏: 中国矿业大学, 2019.
- [13] 吕伏建, 李晓伟, 徐雷金, 等. 双氧水协同光催化技术在工业污水处理中的应用[J]. 染料与染色, 2019, 56 (3): 60-62.
- [14] 王丽娟, 李晓宁, 陈爱武, 等. 纳米 ZnO 的制备及其光催化降解印染废水[J]. 深圳大学学报(理工版), 2019, 36 (4): 367-374.
- [15] 黄文艺, 吕晓威, 王崇罡, 等. 片状多孔纳米氧化锌的制备及光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48 (1): 196-199, 206.
- [16] 张光友, 彭清涛, 苏苏, 等. 纳米氧化锌光催化降解偏二甲肼污水研究[J]. 导弹与航天运载技术, 2008 (3): 54-56.
- [17] 张水花, 李宝才, 成飞翔. 褐煤氧化制备煤基腐植酸的工艺及产物性质[J]. 湖北农业科学, 2014, 53 (21): 5245-5248.
- [18] 中国腐植酸工业协会. 腐植酸类-产品分析及标准[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [19] 张水花, 李宝才, 张惠芬, 等. 黄腐植酸的化学组成[J]. 光谱实验室, 2012, 29 (5): 3216-3219.
- [20] 巩冠群, 张英杰, 郑红磊, 等. 矿源煤基黄腐酸的制备影响因素研究[J]. 中国煤炭, 2015, 41 (2): 88-91.
- [21] 崔文娟, 牛育华, 廉玉起, 等. 从煤炭中提取腐植酸的工艺及其结构研究[J]. 化肥工业, 2017, 44 (1): 24-30.
- [22] 张水花, 李宝才, 张惠芬, 等. 年青褐煤 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解生产黄腐酸工艺及产物性质[J]. 化学工程, 2010, 34 (4): 85-88.

#### A method for producing water-soluble humic acid organic fertilizer from brown coal and properties of products

ZHANG Shui-hua<sup>1</sup>, LI Ben-hong<sup>2</sup>, DUAN Qiong-qiong<sup>1</sup> (1. Faculty of Chemistry and Environmental Science, Qujing Normal College, Qujing Yunnan 655011; 2. Library, Qujing Normal College, Qujing Yunnan 655011)

**Abstract:** In order to improve the extraction rate and product quality of mineral water-soluble humic acid, Yunnan brown coal is used as experimental materials to study the experimental conditions for the production of water-soluble humic acid organic fertilizer from brown coal by using nano zinc oxide to catalyze brown coal by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxygenation. And the pepper is used as experimental materials to the biochemical activity of oxylysis products. The results show that: the extraction rate of water-soluble humic acid can be significantly increased by nano zinc oxide catalytic oxidation of brown coal; the most influential factor on the extraction rate of water-soluble humic acid is the ratio of coal to oxidant amount, followed by the oxidation degradation temperature, and the oxidant concentration has the least influence. The optimized condition is: ratio of oxidant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) to coal is 0.55, catalyst dosage is 0.8%, degradation temperature is 45 °C, degradation time is 180 min and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration is 20%. Under this condition, the yield is up to 39.42%. The physical and chemical properties show that the content of carbon and hydrogen will decrease, the content of potassium oxide and active group will increase. The biological activity research show that degradation product could significantly improve the height and SPAD content of peppers.

**Key words:** brown coal; nano zinc oxide; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxygenation; water soluble humic acid; technology; biological activity