



固相球磨活化褐煤对可溶性腐植酸含量的影响

金典 杨震 赵建亮* 赵新巍 王广建 周平 刘闫

青岛苏贝尔作物营养有限公司 青岛 266000

摘要: 褐煤是生产腐植酸的重要原料, 其资源高效利用备受关注。相对于传统湿法抽提, 球磨活化法腐植酸产率相对较高, 展现出显著的工艺优势。为探究固相球磨活化工艺对褐煤中腐植酸提取的影响, 本文以氢氧化钾作为活化剂, 通过单因素实验设计, 探究不同球磨时间、转速、球料比以及活化剂含量等参数对可溶性腐植酸含量的影响。结果表明, 在本实验条件下, 球磨时间 4 h, 转速 400 rpm, 球料比 1 : 1, 活化剂含量 10% 为最佳工艺参数。在此条件下, 相对于原始褐煤, 活化后可溶性腐植酸含量由 0.32% 增加至 35.51%, 实现了腐植酸提取效率的显著提升, 为褐煤腐植酸的工业化开发提供了重要的理论依据与技术支撑。

关键词: 固相球磨; 褐煤; 腐植酸

中图分类号: TQ314.1 文章编号: 1671-9212(2025)03-0054-05

文献标识码: A DOI: 10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2025.03.008

Effects of Solid-phase Ball Milling Activation of Lignite on Content of Soluble Humic Acid

Jin Dian, Yang Zhen, Zhao Jianliang*, Zhao Xinwei, Wang Guangjian, Zhou Ping, Liu Yan

Qingdao SOBEL Crop Nutrition Co. Ltd., Qingdao, 266000

Abstract: Lignite is an important raw material for the production of humic acid, and its efficient resource utilization has attracted much attention. Compared with the traditional wet extraction method, the humic acid yield of the ball milling activation method is relatively high, showing significant technological advantages. To investigate the effect of the solid-phase ball milling activation process on the extraction of humic acid from lignite, this study used potassium hydroxide as the activator and designed a single-factor experiment to investigate the effects of different parameters such as ball milling time, rotational speed, ball-to-material ratio and activator content on the content of soluble humic acid. The results showed that under the experimental conditions, the optimal process parameters were ball milling time of 4 h, rotational speed of 400 rpm, ball-material-ratio of 1 : 1, and activator content of 10%. Under these conditions, compared to the original lignite, the content of soluble humic acid increased from 0.32% to 35.51% after activation, achieving a significant improvement in the extraction efficiency of humic acid and providing important theoretical basis and technical support for the industrial development of humic acid from lignite.

Key words: solid-phase ball milling; lignite; humic acid

腐植酸在农业、工业、畜牧养殖及环境保护等多个领域应用效果良好^[1~5]。特别是在农业领域, 腐植酸不仅可以提高农作物对氮肥、磷肥、钾肥的

利用效率, 还可刺激作物生长发育及生理代谢, 同时改善土壤理化性质, 增强土壤微生物活性^[6~8]。然而, 普通腐植酸类产品的水溶性较差, 严重制约

[收稿日期] 2024-12-13

[作者简介] 金典, 男, 2000 年生, 硕士, 主要从事腐植酸的活化研究, E-mail: 1713517805@qq.com。* 通讯作者: 赵建亮, 男, 工程师, E-mail: 94482301@qq.com。



了其应用范围。因此，对腐植酸原料进行活化改性，已成为提升其应用性能、挖掘其潜在价值的关键途径。腐植酸复杂的官能团与分子结构，为其活化改性提供了理论基础。近年来，众多学者通过不同的活化改性方式拓展了其应用领域，更好地提升了腐植酸的实用价值。

在多种矿物源腐植酸的活化方式中，固相球磨技术凭借工艺简单、耗能少、效果好且绿色环保的优势脱颖而出。相较于传统的化学活化、物理活化和生物活化等活化方式，该技术在大规模应用中更有发展前景^[9]。固相球磨活化是根据腐植酸活化原理，利用氢氧化钾或氢氧化钠等固相活化剂，在球磨的条件下与腐植酸发生物理化学反应，从而有效提高腐植酸中的可溶性腐植酸含量，同时促进大分子结构变小，实现腐植酸性能优化的一种方法。基于此，本研究选取氢氧化钾为活化剂，研究了不同活化条件对褐煤活化的效果，以期腐植酸类肥料生产工艺优化提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用褐煤采自山西太原。

实验试剂包括硫酸溶液，4.0 mol/L；氢氧化钠溶液，质量分数 1%；焦磷酸钠碱液；重铬酸钾标准溶液，0.1 mol/L；重铬酸钾溶液，0.4 mol/L；邻菲罗啉指示剂；硫酸亚铁铵标准溶液，0.1 mol/L；氢氧化钾。以上试剂均为分析纯或化学纯，具体配置方法参见标准《煤中腐植酸产率测定方法》(GB/T 11957—2001)^[10]。

1.2 实验仪器

实验仪器包括行星球磨机 (YXQM-1L)、pH 计 (AB33PH-F)、分析天平 (PR224ZH)、数显恒温水浴锅 (QHH-6X) 以及锥形瓶、玻璃棒、漏斗、滴管等实验室通用仪器。

1.3 实验方法

1.3.1 褐煤预处理

将褐煤经过粉碎机粉碎后，过 80 目筛备用。测定其基本性质 (表 1)。

表 1 褐煤基本性质

Tab.1 Basic properties of lignite			%
含水量 (空气干燥基)	总腐植酸	游离腐植酸	可溶性 腐植酸
32.57	52.38	1.48	0.32

1.3.2 腐植酸的固相球磨活化

将预处理的褐煤和氢氧化钾活化剂按比例加入到球磨罐中，设置不同梯度球磨时间、球料比以及转速进行活化实验。球磨结束后，取出残留的固体粉末，在 75 ℃ 的鼓风干燥箱中干燥 12 h，待样品完全干燥后，储存在密封容器中，待进行后续测试分析。

1.3.3 单因素实验设计

采用单因素多梯度实验方法，探究不同因素对褐煤活化的影响。球磨时间设置 8 个梯度 (15 min、30 min、1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h)，球料比 (不锈钢珠与褐煤粉的质量比，不锈钢珠质量为固定值 200 g) 设置 6 个梯度 (1 : 1、2 : 1、5 : 1、10 : 1、20 : 1、50 : 1)，转速设置 6 个梯度 (100、200、300、400、500、600 rpm)，活化剂 (氢氧化钾) 含量设置 6 个梯度 (0、3%、5%、7%、10%、15%)。

1.3.4 可溶性腐植酸测定

(1) 可溶性腐植酸测定原理。

用水从活化褐煤中提取腐植酸盐和黄腐酸，再用酸沉淀腐植酸，分离出黄腐酸等酸性条件下可溶的物质，然后用碱液溶解沉淀，得到可溶性腐植酸。在强酸条件下，用重铬酸钾氧化提取褐煤中的可溶性腐植酸，用硫酸亚铁铵标准溶液标定过量的重铬酸钾，最终根据硫酸亚铁铵的消耗量计算出褐煤中可溶性腐植酸含量。

(2) 测定步骤。

采用热水浸提 - 重铬酸钾容量法^[11]测定可溶性腐植酸含量来评价固相活化褐煤的效果。步骤如下：移取适量样品置于 300 mL 锥形瓶中，加入蒸馏水 100 mL，将锥形瓶置于 100 ℃ 沸水浴加热 30 min，其间摇动 3 ~ 4 次。加热结束后，取出锥形瓶，冷却至室温，并用蒸馏水定容至 250 mL 容

量瓶中。接着,准确吸取 5 mL 试液于 250 mL 锥形瓶中,用移液管依次加入重铬酸钾溶液 5 mL、浓硫酸 15 mL,再次将锥形瓶置于 100 °C 沸水浴中加热。加热完毕后,用洗气瓶加入少量水稀释溶液。最后,向锥形瓶中加入 3 滴至 5 滴邻菲罗啉指示剂,用硫酸亚铁标准滴定溶液滴定剩余的重铬酸钾溶液。在滴定过程中,溶液的变色过程经橙黄变为蓝绿最后变为棕红,此时即达滴定终点。

(3) 数据处理。

以质量分数表示腐植酸含量 X_1 ,按下式计算:

$$X_1 = \frac{0.003 \times (V_0 - V_1) \times c(\text{Fe}^{2+})}{Rm} \times \frac{V_2}{V_3} \times 100$$

式中: 0.003 为与 1.00 mL 浓度为 1.000 mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液相当的碳质量的数值, g; V_0 为滴定空白所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积的数值, mL; V_1 为滴定腐植酸溶液所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积的数值, mL; $c(\text{Fe}^{2+})$ 为硫酸亚铁铵标准溶液浓度的数值, mol/L; R 为腐植酸的含碳比,褐煤为 0.59; m 为试样质量的数值, g; V_2 为酸化后腐植酸碱溶解溶液定容后的总体积的数值, mL; V_3 为氧化滴定时所取定容后的腐植酸碱溶液的体积的数值, mL。

为保证实验结果,每组实验做 3 组平行样取测定结果的算术平均值作为测定结果。

2 结果与分析

2.1 不同球磨时间对褐煤活化的影响

在转速 300 rpm、球料比 5 : 1、活化剂含量 5% 的条件下,采用不同球磨时间对褐煤进行球磨活化,探究球磨时间对可溶性腐植酸含量的影响,结果见图 1。结果表明,在其他参数固定的情况下,球磨时间为 4 h,所得的活化褐煤中可溶性腐植酸含量最高,为 10.81%。由图 1 可知,长时间球磨,并不一定能够使可溶性腐植酸含量增加。其中,短时间球磨条件下,机械剪切力仅能破坏褐煤表面的弱键(如氢键、范德华力),尚不足以使内部共价键发生断裂。此时机械能输入未达到破坏褐煤结构

与腐植酸释放的临界阈值。在球磨 1 ~ 4 h 期间,可能是由于机械活能效阈值效应,机械能得以有效转化为褐煤结构改造能,通过持续剪切力和冲击力作用,破坏褐煤内部致密交联结构,促使腐植酸大分子从褐煤中解离。当球磨达到 4 h 时,体系内颗粒运动达到动力学临界点。超过 4 h 后,可能是连续研磨导致体系温度升高,引发腐植酸分子发生热解缩合反应,官能团损失,从而削弱了活化效果。

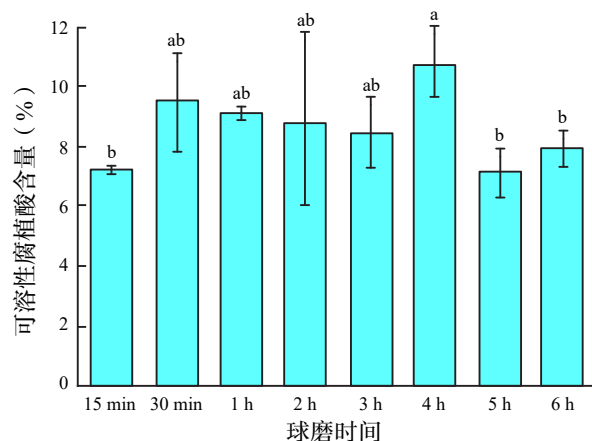


图 1 不同球磨时间对可溶性腐植酸的影响

Fig.1 Effects of different milling times on soluble humic acid

注: 图中不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$), 下同。

2.2 不同转速对褐煤活化的影响

在球磨时间 4 h、球料比 5 : 1、活化剂含量 5% 的条件下,采用不同转速对褐煤进行球磨活化,探究转速对可溶性腐植酸含量的影响,结果见图 2。结果表明,在其他参数固定的情况下,球磨转速为 400 rpm 时,所得的活化褐煤中可溶性腐植酸含量最高,为 10.53%,相较于其他转速条件效果显著。该转速下,机械能转化为褐煤结构破坏能的效率最高;当转数低于 400 rpm,输入能量不足以破坏褐煤内部的交联结构;而转数高于 400 rpm 时,机械能转化为热能的比例显著增加,导致能量耗散加剧。此外,过高的转速会引发强制涡流效应,致使颗粒团聚率骤增,阻碍腐植酸的有效解离,导致可溶性腐植酸含量反而下降。同时,从工业化生产角度分析,高转速会显著提升能耗,大幅增加生产成本,还可能带来能源浪费等问题,难以应用于规模化生产。

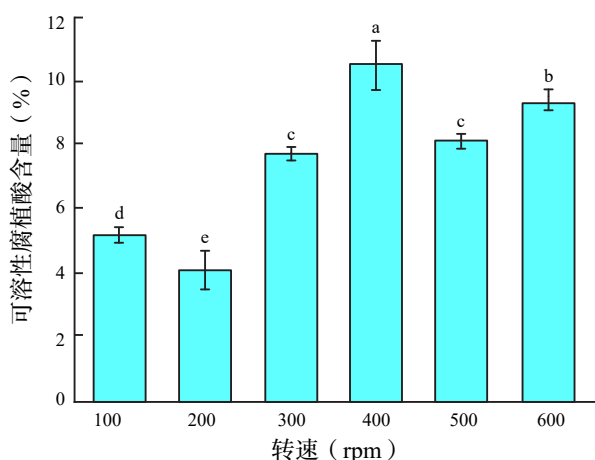


图 2 不同转速对可溶性腐植酸的影响
Fig.2 Effects of different rotational speeds on soluble humic acid

2.3 不同球料比对褐煤活化的影响

在球磨时间 4 h、转速 400 rpm 以及活化剂含量 5% 的条件下,采用不同球料比对褐煤进行球磨活化,探究不同球料比对可溶性腐植酸含量的影响,结果见图 3。结果表明,随着球料比的上升,可溶性腐植酸含量呈现一个先下降后上升的趋势。在其他参数固定的情况下,球料比为 50 : 1,所得的活化褐煤中可溶性腐植酸含量最高,为 11.25%;但当球料比降至 1 : 1 时,可溶性腐植酸含量为 10.93%,但与球料比 50 : 1 条件下对可溶性腐植酸的影响差异并不显著。从工业生产的成本效益角度考量,较低的球料比 (1 : 1) 一次性可以处理更多的褐煤,还可以减少钢珠用量,从而大幅降低成本,更适宜作为工业化生产配方。

2.4 不同活化剂含量对褐煤活化的影响

在球磨时间 4 h、转速 400 rpm 以及球料比 50 : 1 的条件下,采用不同活化剂含量对褐煤进行球磨活化,探究活化剂含量对可溶性腐植酸含量的影响,结果见图 4。结果表明,在其他参数固定的情况下,当活化剂含量为 15% 时,所得的活化褐煤中可溶性腐植酸含量最高,为 35.99%;当活化剂含量为 10% 时,所得的活化褐煤中可溶性腐植酸含量为 35.51%,与活化剂含量为 15% 时无显著性差异。由图 4 还可以看出,随着活化剂含量的上升,可溶性腐植酸含量呈现逐渐上升的趋势,初

期增幅显著,但后期会逐渐趋于平缓。综合考虑生产成本与工艺效率,在实际工业化生产中,选择活化剂含量 10% 是兼顾经济性与有效性的最优处理。

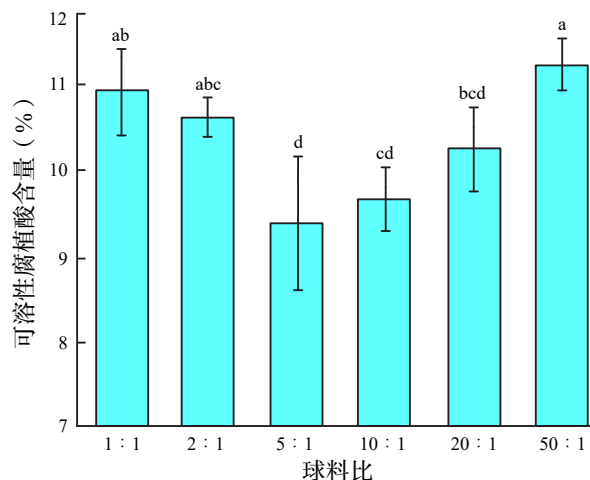


图 3 不同球料比对可溶性腐植酸的影响
Fig.3 Effects of different pellet ratios on soluble humic acid

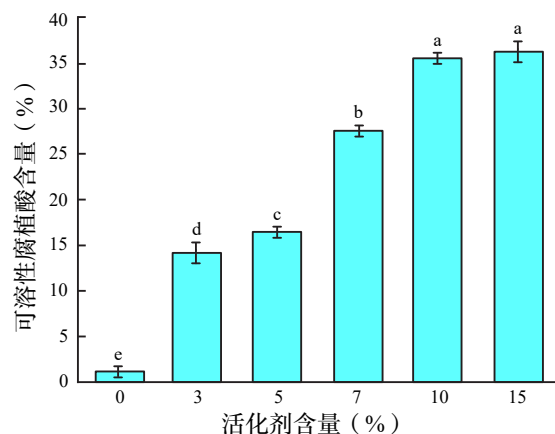


图 4 不同活化剂含量对可溶性腐植酸的影响
Fig.4 Effects of different activator contents on soluble humic acid

2.5 红外光谱分析

由图 5 可以看出,与原始样品相比,球磨处理后的褐煤在 1600 cm^{-1} 处的吸收峰强度增强,表明碳碳双键 ($\text{C}=\text{C}$) 含量的增加,且增幅较为显著。在 1377 cm^{-1} 处的吸收峰强度也增强,表明羟基 ($-\text{OH}$) 及羧基 ($-\text{COOH}$) 含量的增加^[12]。综合对比不同吸收峰变化情况,表明球磨处理后,褐煤中 $\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{OH}$ 及 $-\text{COOH}$ 含量均有不同程度的增

加。这意味着球磨处理能够有效地改变褐煤的化学结构,引入更多的活性官能团,从而为褐煤的进一步开发应用提供更为有利的化学基础。

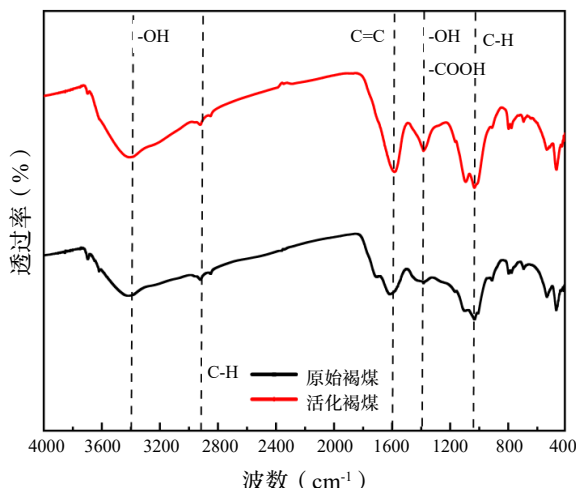


图 5 褐煤活化前后红外光谱

Fig.5 The FTIR of lignite before and after activation

3 结论与讨论

综上所述,通过固相球磨技术活化褐煤以提高可溶性腐植酸含量的方法是可行的。单因素实验结果表明,球磨时间 4 h,转速 400 rpm,球料比 1 : 1,活化剂含量 10%,可获得最佳活化效果。

值得注意的是,随着活化剂含量的上升,可溶性腐植酸含量呈现逐渐上升的趋势,这与前人的研究结论相似^[13]。然而,球磨时间、转速及球料比等因素对可溶性腐植酸含量的影响并未呈现相应的正相关关系,这与其他球磨试验结果相似^[14]。此外,通过红外光谱分析显示,固相球磨活化后会褐煤中 C=C、-OH 及 -COOH 官能团含量增加,为提升腐植酸产品的应用性能提供了结构基础。

本研究仅进行了单因素分析,鉴于各影响因素间存在复杂的协同或拮抗效应,后续需进一步深入研究不同因素之间的交互影响,以精准筛选出兼顾高效性与经济性的最佳工艺参数。此外,目前关于固相球磨活化褐煤技术的节电节能数据报道较少,且受设备型号、工艺参数及原料特性等多种因素影响,本研究尚未开展相应能耗数据测定。基于行业经验及现有数据推测,在实际生产中,

利用球磨活化法每生产 1 t 腐植酸产品的能耗约为 100 ~ 300 kWh,而湿法抽提每生产 1 t 腐植酸产品的能耗约为 200 ~ 400 kWh,相较而言球磨活化法在节能方面具有一定优势。未来,湿法抽提与球磨活化 2 种工艺均可通过采用高效设备、优化工艺流程等技术革新手段进一步降低生产能耗与碳排放强度,助力腐植酸行业绿色低碳发展。

参考文献

- [1] 全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会. 腐植酸原料及肥料 术语: GB/T 38073—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [2] 任麒帆, 刘海飞, 李洋, 等. 浅谈矿物源腐植酸的理化性质、活化提取及应用展望 [J]. 腐植酸, 2021 (4): 7 ~ 12.
- [3] 冯晴晴, 何德民, 范玉强, 等. 碱性介质中腐植酸电化学氧化动力学研究 [J]. 2025, 45 (1): 207 ~ 213.
- [4] 范秋丽, 蒋守群. 腐植酸和腐植酸钠的生物学功能及其在畜禽营养中的研究进展 [J]. 中国饲料, 2021 (11): 1 ~ 6.
- [5] 仇家起, 薄涛, 俞强. 磁性腐植酸吸附材料制备与应用研究进展 [J/OL]. 化工新型材料, 2024: 1 ~ 7. <https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2025.05.042>.
- [6] 杨雪贞, 马萌萌, 杨明慧, 等. 腐植酸在农业生产中的应用效果分析 [J]. 腐植酸, 2021 (3): 35 ~ 53.
- [7] 张宝冲, 任志杰, 田艳艳, 等. 我国小麦和玉米施用腐植酸效果的整合分析 [J]. 植物营养与肥料学报, 2024, 30 (12): 2318 ~ 2330.
- [8] 《腐植酸》编辑部. 110 篇腐植酸提高作物抗寒、抗旱、抗高温抗涝、抗干热风、抗病虫等能力文献摘编 [J]. 腐植酸, 2024 (5): 59 ~ 79.
- [9] 刘奇, 杨越超. 风化煤腐植酸的活化工艺及其活化产物的评价研究 [J]. 化肥工业, 2019, 46 (2): 12 ~ 15, 31.
- [10] 全国煤炭标准化技术委员会. 煤中腐植酸产率测定方法: GB/T 11957—2001[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [11] 全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会. 矿物源腐植酸肥料中可溶性腐植酸含量的测定: (下转第 68 页)

金属阳离子的分布大致相同,这意味着 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 以相似的比例结合在相同的表面位点上。在 3 种实验条件下,无论 pH 如何,与羧基位点结合的金属都是 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的主要存在形式。参与特异性吸附的金属阳离子总量远高于非特异性吸附,这与 Xu 等 (2016) 研究结果一致。考虑到 pH 的影响, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在羧基位点和非特异性 Donnan 相中的贡献非常相似,而酚基位点对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附的贡献略有不同。更准确地说,对于 Pb^{2+} ,其对酚基位点结合的贡献更为显著。对于 Cu^{2+} ,这一贡献随着 pH 的增加而增加,但没有达到稳定期,直到达到 10% 左右的最大值。在 2 种最高金属浓度 / 固体浓度比条件下, Pb^{2+} 也有类似的趋势,但比 Cu^{2+} 的贡献更高,约 20% ~ 25%。在最低的金属阳离子浓度 / 固体浓度 (Cu^{2+} 或 Pb^{2+} 为 10 $\mu\text{mol/L}$, 腐黑物为 0.5 g/L 时) 比下,酚基的贡献在 pH 为 3.5 时达到最大值,随后逐渐减小。 Cu^{2+} 在表面的存在形态受金属浓度和腐黑物含量变化的影响比 Pb^{2+} 小。

尽管 NICA-Donnan 模型仍被广泛用于描述在不同条件下金属阳离子与腐植酸和黄腐酸的结合行为, 但该模型中用于表征静电相互作用的 Donnan 理论方法的适用性近来已引发学术争议。基于此, 有学者提出一种基于胶体静电作用基本定律的新方法——泊松 - 玻尔兹曼方程。在进一步的研究中, 采用这种新方法将有助于更精准地区分羧基和酚基位点上的非特异性和特异性吸附过程。

3 结论

通过吸附实验和 NICA-Donnan 模型模拟相结合的方法, 了解腐黑物与所研究的金属元素 (Cu^{2+}

和 Pb^{2+}) 之间的相互作用, 对评估这些金属元素在各种环境条件下的动态归趋和生物地球化学循环具有重要意义。众所周知, 土壤有机质, 特别是腐黑物, 在金属阳离子的固定和迁移中起着关键作用。考虑到这一点, 本研究使用 NICA-Donnan 模型对腐黑物与 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 之间相互作用进行简单而有效地描述, 将迄今研究中尚未得到充分关注的土壤活性组分纳入环境行为研究。为此, 通过全面的实验流程研究了 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在腐黑物上的吸附行为。利用固体 NMR 表征技术测定腐黑物质子结合位点最大容量 ($Q_{\text{max1, H}}$ 和 $Q_{\text{max2, H}}$), 这些关键参数被用于 NICA-Donnan 模型中, 以描述金属在腐黑物上的吸附行为。NICA-Donnan 模型显示, 无论在何种实验条件下, 2 种金属阳离子在腐黑物表面的吸附行为均相似。它们的吸附量随着金属阳离子浓度 / 固体浓度比的增加而增加。此外, 基于腐植酸和腐黑物具有相似的吸附行为的假设, NICA-Donnan 模型通过采用 Milne 等 (2001, 2003) 定义的腐植酸的通用参数 (仅对 Pb^{2+} 的部分参数进行优化), 成功地描述了 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在腐黑物上的吸附行为。这 2 种金属阳离子主要与羧基结合, 少量与酚基结合。

总的来说, 本研究揭示了腐黑物与 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的显著吸附特性, 并首次提出了一种简单而有针对性的方法, 成功地描述和预测了这 2 种金属阳离子与腐黑物的结合行为, 从而为预测它们在污染自然土壤中的动态变化提供了可靠工具。

声明和参考文献 (略)

译自: *Journal of Soils and Sediments*, 2024,
24: 769 ~ 778。

(上接第 58 页) GB/T 35107—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

- [12] 姚菁华, 李北霖, 刘萌园, 等. 机械力化学活化对新疆风化煤腐植酸的活性影响研究 [J/OL]. 煤炭转化, 2025: 1 ~ 10. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/14.1163.TQ.20250311.1112.002.html>.

- [13] 赵雪姣 . 风化煤中腐殖酸的活化工艺及对植物生长的影响 [D]. 山东农业大学硕士学位论文, 2016.
- [14] Zhang W Q, Jin D, Liu C X, et al. Wet ball milling activated oyster shells for multifunctional slow-release compound fertilizer production[J]. Chemical Engineering Journal. 2024, 498: 155380.