

H₂O₂ 氧化胜利褐煤制备腐植酸的影响研究

周剑林*, 刘伟银, 冯涛

(煤炭资源清洁利用与矿山环境保护湖南省重点实验室, 湖南科技大学, 湖南湘潭 411201)

摘要: 氧化预处理是褐煤制备腐植酸工艺中提高腐植酸产率的有效手段, 以胜利褐煤为原料, 腐植酸产率为目标值, 考察了不同介质、氧化温度、H₂O₂ 质量分数及氧化时间等反应条件对氧化褐煤制备腐植酸产率的影响, 对煤样和腐植酸产物进行了氧含量和含氧官能团的分析。结果表明, H₂O₂ 氧化褐煤可以明显促进腐植酸产率增加, H₂O₂ 和 NaOH 混合溶液对褐煤氧化时, 腐植酸产率大于单一介质处理时的腐植酸产率; 随着反应温度的升高, 腐植酸产率逐渐增大; 随着 H₂O₂ 质量分数的升高, 腐植酸的产率逐渐增加; 随着氧化反应时间增大, 腐植酸的产率在 60 min 时达到最大值。通过分析表明, 氧化后腐植酸中氧质量分数明显增加, 含氧官能团的种类没有明显变化, 但是羧基和酚羟基质量分数分别增加了 50.0% 和 33.7%。

关键词: 褐煤; H₂O₂ 氧化; 腐植酸; 工艺条件

中图分类号: TQ530

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)02-0091-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.021

Study on influence factors of manufacturing humic acids through oxidation of Shengli lignite by hydrogen peroxide

ZHOU Jian-lin*, LIU Wei-yin, FENG Tao

(Hunan Province Key Laboratory of Coal Resource Clean-utilization and Mine Environment Protection, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Oxidation pretreatment plays an important role in improving the yield of humic acids from lignite. Taking Shengli lignite as raw materials and the yield of humic acids as object value, the effects of different oxidizing mediums, oxidation temperature, mass concentration of H₂O₂ and oxidation time on the yield of humic acids from oxidation of lignite are studied. The oxygen content and oxygen-containing functional groups in both lignite samples and humic acids products are detected and analyzed. The results reveal that using H₂O₂ to oxidize lignite can significantly enhance the yield of humic acids; when the mixing solution of H₂O₂ and NaOH is used to oxidize lignite, the yield of humic acids is higher than that when single oxidizing medium is used; The yield of humic acids will increase with the increase of both oxidation temperature and H₂O₂ concentration; The yield of humic acids will increase with the extension of the oxidation time, and will reach the maximum value when the oxidation time reaches 60 min. The analysis results show that after oxidation, the mass content of oxygen in humic acids increases greatly and the categories of oxygen-containing functional groups have no significant changes, but the mass contents of carboxyl and phenolic hydroxyl groups increase by 50% and 33.7%, respectively.

Key words: lignite; oxidation by H₂O₂; humic acids; process conditions

腐植酸 (Humic Acids, HAs) 广泛存在于褐煤、风化煤、土壤、河泥以及海洋沉积物之中^[1-2]。腐植酸含有多种含氧官能团, 如羧基、醇羟基、酚羟基、羰基和甲氧基等, 能与环境中的金属离子、氧化物、氢氧化物、矿物质、有机质和有毒活性污染物发生相互作用。因此, 腐植酸广泛应用于工业、农业、医学、环境保护等领域^[3]。我国褐煤资源丰富, 已探明的保有储量达 1 303 亿 t, 占全国煤炭总储量的 13% 左右^[4]。由于褐煤水含量高、热值低, 将褐煤直接作为燃料使用经济性较差, 而从褐煤中提取腐植酸是其非燃料利用的重要途径。由于褐煤中原生腐植酸质量分数不高, 直接提取腐植酸的产率较低, 为了提高腐植酸的产率, 研究者利用空气氧化、硝酸氧化、超声波等手段对褐煤进行预处理^[5-7], 考察了腐植酸产率的变化规律, 获得了较好的效果。研究者通过煤与氨水混合物在空气中进行氧化反应^[8-10], 得到 N 质量分数高达 20% 以上的固体产物, 在亲核体

氨的存在下, 活性氧与大分子聚合体分布于碱性介质中, 发生许多连续、竞争性的化学反应^[10-12]。

笔者采用绿色环保的氧化剂 H₂O₂ 和 NaOH 混合溶液对胜利褐煤进行预处理, 以腐植酸产率为目标, 研究了 H₂O₂ 氧化对胜利褐煤制备腐植酸的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

褐煤原料采自内蒙古锡林郭勒胜利煤田, 破碎、筛分后获得实验煤样小于 100 目的颗粒, 煤样含有的原生腐植酸主要为腐植酸钙和腐植酸镁, 质量分数为 25%~35%, 煤样的工业分析和元素分析如表 1 所示, 实验所用的药品均为分析纯。元素分析测试仪器为 Vario EL cube 元素分析仪, 德国 Elementar 公司生产; FT-IR 测试所用仪器为美国 Thermo Fisher 公司生产的 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪。

收稿日期: 2017-07-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31671635); 湖南省教育厅资助项目 (14C0457)

作者简介: 周剑林 (1982-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为煤炭清洁利用, 通讯联系人, jianlinzhou@hnust.edu.cn。

表 1 煤样和腐植酸样品的基本分析

	工业分析质量分数 (干燥基)/%			元素分析质量分数 (干燥无灰基)/%					含氧官能团质量摩尔浓度 (干燥无灰基)/(mmol·g ⁻¹)	
	A	V	FC	C	H	N	S	O ^①	-COOH	-ph-OH
SL	12.02	36.39	51.59	70.90	5.77	1.33	0.81	21.19	1.84	3.26
HA ₀ ^②	8.59	75.34	16.07	55.22	6.05	1.49	0.86	36.38	2.51	4.57
HA ₁ ^③	7.34	78.64	14.02	44.91	6.52	1.42	0.90	46.25	2.76	4.36

注:①差减法,-COOH 为羧基,-ph-OH 为酚羟基;②HA₀ 为原煤提取的腐植酸样品;HA₁ 为原煤 H₂O₂ 氧化时提取的腐植酸样品。

1.2 实验步骤

采用碱溶的方法提取腐植酸。首先,确定 NaOH 用量,称取 2 g 煤样于 250 mL 锥形瓶中,分别加入不同体积 4 mol/L NaOH 溶液,抽真空并在 60℃ 搅拌 1 h。提取腐植酸的步骤如下:将反应后混合液于 4 000 r/min 转速下离心 30 min,取上层碱溶液,加入 3 mol/L HCl 溶液,直到 pH<1,静置,并于 4 000 r/min 转速下离心 30 min,分离沉淀,收集上层水溶性溶液,用于黄腐酸的提取,密封储存备用。将下层沉淀用蒸馏水淋洗后,与离心管一同放入 110℃ 烘箱中烘 8 h,称量得到 m_1 ;腐植酸产率为:

$$\eta = [(m_1 - m)/m_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为干燥后的腐植酸和离心管的质量; m 为空离心管的质量; m_0 为干燥无灰基煤样的质量。

不同介质对腐植酸产率的影响实验步骤:各称取 2 g 煤样于 250 mL 锥形瓶中,分别加入 40 mL 4 mol/L NaOH 溶液、40 mL 20% H₂O₂ 溶液、20 mL 20% H₂O₂ 溶液与 20 mL 4 mol/L 的 NaOH 混合溶液,抽真空并于 40℃ 反应 60 min,测定腐植酸产率,每组实验重复 3 次,腐植酸产率测定误差在 5% 以内。

氧化的实验步骤:称取 2 g 煤样于 250 mL 锥形

瓶中,加入 20 mL 20% H₂O₂ 溶液和 20 mL 4 mol/L 的 NaOH 溶液,抽真空,在一定温度反应一定时间后(在 80、95℃ 下,采用自制耐压不锈钢反应器,充氮气保护),提取腐植酸,测定腐植酸产率。煤样和腐植酸产品中的羧基和酚羟基的测定方法参考文献[3]。

1.3 氧化实验的参数

H₂O₂ 质量分数分别为 1%、5%、10%、15%、20%,质量分数经过 KMnO₄ 标准溶液标定,误差为 2% 以内;氧化温度分别为 25、40、60、80、95℃;氧化时间分别为 15、30、45、60、75 min。

2 结果与讨论

2.1 NaOH 用量对腐植酸产率的影响

NaOH 用量对腐植酸产率的影响如图 1 所示。

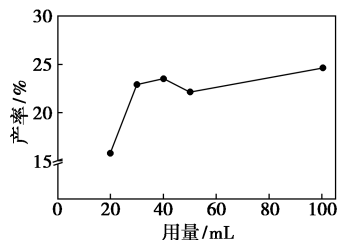


图 1 NaOH 用量对腐植酸产率的影响

(上接第 90 页)

- [4] 王海涛,徐学军,刘东香,等.拓展体相催化剂应用范围的研究[J].炼油技术与工程,2017,47(2):43-46.
- [5] 殷长龙,白振江,赵蕾艳,等.聚乙二醇对非负载型 Ni-Mo 催化剂结构及加氢脱硫性能的影响[J].化学工程与技术,2013,3(6):208-214.
- [6] 王海涛,徐学军,刘东香,等.高活性体相加氢精制催化剂的研制[J].现代化工,2016,36(11):64-68.
- [7] 赵蕾艳,殷长龙,李贺,等.硅藻土分散的非负载型 NiMoW 加氢催化剂的研究[C].第十届全国工业催化技术及应用年会论文集,山西太原,2013.
- [8] 李广慈,赵会吉,赵瑞玉,等.不同扩孔方法对催化剂载体氧化铝孔结构的影响[J].石油学报(石油加工),2010,41(1):49-54.

- [9] 张乐,龙湘云,刘学芬,等.黏结剂对 Ni-Mo-W 体相加氢精制催化剂性能的影响[J].石油学报(石油加工),2012,28(1):7-13.
- [10] 曾鹤,施岩,李鹤鸣,等.氧化铝和磷改性对体相催化剂结构和加氢脱硫性能的影响[J].应用化学,2016,33(8):951-957.
- [11] Eijsbouts S, Mayo S W, Fujita K, et al. Bulk transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application [J]. Appl Catal A: General, 2007, 322: 58-66.
- [12] Chianelli R R, Daage M, Ledoux M J. Fundamental studies of transition-metal sulfide catalytic materials [J]. Advances in Catalysis, 1984, 26(3-4): 361-393.
- [13] Hensen E J M, Kooyman P J, van der Meer Y. The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles [J]. J Catal, 2001, 199(2): 224-235. ■

由图1可以看出,随着NaOH用量的增加,腐植酸的产率逐渐增大,当4 mol/L NaOH用量为30 mL时,腐植酸的产率已经接近最大值23.5% (干燥无灰基基准),所以,后续的碱溶酸析提取腐植酸实验中选择加入30 mL 4 mol/L NaOH溶液。

2.2 不同介质对腐植酸产率的影响

不同介质对腐植酸产率的影响如表2所示。

表2 不同介质对腐植酸产率的影响 %

NaOH	H_2O_2	H_2O_2 & NaOH
23.6	27.1	35.2

注: $T=40^\circ\text{C}$, $t=60\text{ min}$, $w(H_2O_2)=20\%$, $c(\text{NaOH})=4\text{ mol/L}$ 。

由表2可以看出,原煤直接碱溶酸析时,腐植酸的产率为23%左右,用过氧化氢溶液预处理,腐植酸的产率为27%,大于直接用NaOH进行预处理的产率。这是因为过氧化氢具有较强的氧化性,可以使褐煤分子中烷基、羟基等基团氧化成含氧官能团,如烷基与溶解氧发生氧化反应生成羧基,生成的含氧官能团很容易在碱溶酸析的条件下溶解进入液相,从而使得腐植酸的产率增加^[1]。 H_2O_2 和NaOH溶液共同对褐煤氧化,腐植酸产率要大于单独使用 H_2O_2 溶液或NaOH溶液预处理时的腐植酸产率,测定腐植酸产率值达到了35.2%。原因是氧化反应中,氧化反应属于慢反应,碱溶反应为快反应,褐煤中烷基和羟基等官能团氧化生成的羧基能很快和NaOH反应,从而加速了褐煤中大分子上的侧链基团的氧化反应^[5]。另外,在氧化条件下,褐煤的酚型结构可能发生变化,从而使得褐煤的大分子结构变小,从而导致腐植酸产率增加。

2.3 H_2O_2 氧化工艺条件对腐植酸产率的影响

2.3.1 氧化温度对腐植酸产率的影响

考虑到 H_2O_2 在较高温度下会快速分解的特性,所以实验的温度范围选择为小于 100°C 。氧化温度对提取腐植酸的影响如图2所示。

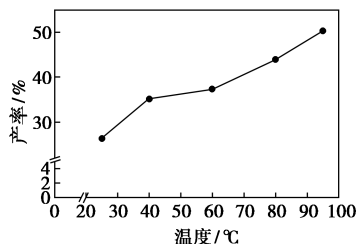


图2 氧化温度对提取腐植酸的影响

注: $t=60\text{ min}$, $w(H_2O_2)=20\%$, $c(\text{NaOH})=4\text{ mol/L}$ 。

由图2可以看出,在褐煤氧化提取腐植酸的过程中,随着温度的升高,提取腐植酸的产率逐渐增加,在温度达到 95°C 时,提取腐植酸的产率达到最大50.3%。这是因为随着温度的升高,氧化反应速率逐渐增加,褐煤主体分子结构中非活性醚键等基团被氧化转变成碱液可溶基团^[12],从而使得腐植酸的产率逐渐升高。

2.3.2 氧化时间对腐植酸产率的影响

氧化时间对提取腐植酸的影响如图3所示。

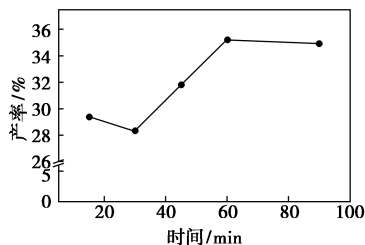


图3 氧化时间对提取腐植酸的影响

注: $T=40^\circ\text{C}$, $w(H_2O_2)=20\%$, $c(\text{NaOH})=4\text{ mol/L}$ 。

由图3可以看出,在提取腐植酸的过程中,腐植酸的产率随氧化时间的增加先增大后减小,当氧化时间到达60 min时,提取腐植酸的产率达到最大35.2%,随着氧化时间延长至90 min,腐植酸产率为34.9%,由此可知,当氧化时间为60 min时,腐植酸产率最高。

2.3.3 H_2O_2 质量分数对腐植酸产率的影响

H_2O_2 质量分数对提取腐植酸产率的影响如图4所示。

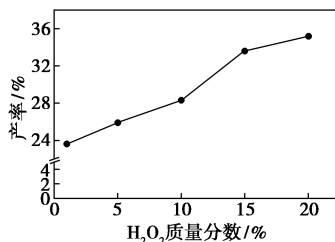


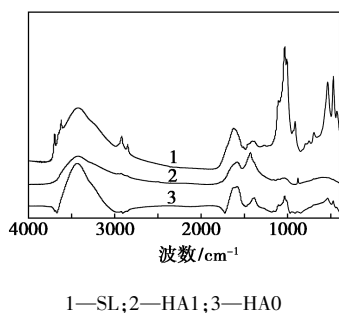
图4 H_2O_2 质量分数对提取腐植酸产率的影响

注: $T=40^\circ\text{C}$, $t=60\text{ min}$, $c(\text{NaOH})=4\text{ mol/L}$ 。

由图4可以看出,随着 H_2O_2 质量分数的增加,腐植酸产率逐渐增大,原因是随着 H_2O_2 质量分数的增大,氧化剂的量增加,氧化反应速率加快,生成腐植酸的析出量增大,腐植酸产率从23.6%增加到35.2%。

2.4 煤样及腐植酸产物的含氧官能团分析

胜利褐煤和腐植酸的FT-IR图谱如图5所示。



1—SL;2—HA1;3—HAO

图 5 煤样和腐植酸样品的 FT-IR 图谱

由图 5 可以看出,3 000~3 600 cm^{-1} 左右有 2 个大的吸收带,此吸收带最明显的特征是在 3 400 cm^{-1} 处有较宽的吸收峰,该处的吸收峰为各种氢键相缔合的—OH,说明煤样和腐植酸样品中均含有较多的羟基官能团,从表 1 的含氧官能团定量分析可以看出,主要是酚羟基官能团的贡献;在 1 000~1 100 cm^{-1} 处为 C—O 键的特征峰,在氧化得到的腐植酸样品中,C—O 键的强度明显增加,说明氧化过程中,生成了较多的 C—O 键;在 1 600~1 680 cm^{-1} 为 C=O 键的特征峰,再氧化得到的腐植酸样品中,C=O 键的强度明显增加,说明氧化过程中,生成了较多的 C=O 键,这与表 1 中元素分析的结果相一致,表 1 中,HA1 相比较原煤而言,氧的质量分数增加值为 25.06%;在 660~760 cm^{-1} 和 980~990 cm^{-1} 为 C—H 键的特征峰,与煤样相比,煤样中含有较多的 C—H,C—H 键是小分子脂肪烃中的常见结构,提取的腐植酸样品中,该特征峰位置的强度明显减弱,说明在提取腐植酸过程中,煤中的小分子可溶部分很容易被溶解,存在于水溶性的部分。

根据实验及表征结果可推测 H_2O_2 氧化褐煤引起腐植酸产率增加的机理,由于褐煤是由 2~3 个苯环芳香结构主体单元通过 C—C 键和醚键(—O—)连接而成的具有三维空间结构的高分子,在 H_2O_2 氧化褐煤制备腐植酸的过程中,氧化反应是控制步骤,氧化条件下腐植酸来源 2 部分:①原生酸性含氧官能团的中和反应,褐煤分子上原生的多种活性基团,如羧基和羰基等含氧基团可以与 NaOH 直接结合形成官能团与 Na^+ 结合的产物;②经过氧化作用使得大分子结构小分子化,在氧化剂的作用下,褐煤发生侧链与甲氧基脱除反应及芳香核开环,褐煤分子中形成新的羧基和羰基^[12],生成的新的活性基团再与 NaOH 进行反应,形成官能团与 Na^+ 结合的产物,所以在碱性条件下氧化,腐植

酸产率增大。

3 结论

(1) H_2O_2 氧化褐煤制备腐植酸的工艺条件中,氧化温度和 H_2O_2 质量分数对腐植酸产率影响显著,当氧化温度为 95℃ 时,腐植酸的产率为 50.3%, H_2O_2 质量分数为 20% 时,腐植酸的产率为 35.2%。

(2) 腐植酸产品中氧的质量分数大于煤样;通过氧化后,腐植酸产品中的氧明显增加,氧质量分数增加值为 25.06%,从 FT-IR 分析结果可知,增加的腐植酸变化主要在腐植酸的含量上,在种类上没有明显变化。

(3) H_2O_2 氧化褐煤引起腐植酸产率增加的机理主要是腐植酸来源 2 部分:原生酸性含氧官能团的中和反应和氧化反应。

参考文献

- [1] Stefanova M, Velinova D, Marinov S P, *et al.* The composition of lignite humic acids[J]. *Fuel*, 1993, 72(5): 681-684.
- [2] 周岩梅, 张琼, 汤鸿霄. 多环芳烃类有机物在腐植酸上的吸附行为研究[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(8): 1564-1571.
- [3] 周剑林, 王永刚, 黄鑫, 等. 低阶煤含氧官能团的分布研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(2): 134-138.
- [4] 王会, 柴之芳, 王东琪. 腐植酸与铜系金属离子相互作用的研究进展[J]. *无机化学学报*, 2014, 30(1): 37-52.
- [5] Tahmasebi Arash, Jiang Yu, Yu Jianglong, *et al.* Solvent extraction of Chinese lignite and chemical structure changes of the residue during H_2O_2 oxidation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 129: 213-221.
- [6] 陈峰, 李静萍, 王晓强, 等. 天祝褐煤腐植酸对 Cr(VI) 的吸附性能研究[J]. *应用化工*, 2007, 36(7): 670-672.
- [7] 张小宇, 甄卫军, 孙明广. 奇台风化煤水热法制备黄腐酸的绿色工艺研究[J]. *现代化工*, 2017, 37(2): 116-119.
- [8] 陈盈, 张满利, 关连珠, 等. pH 对不同来源腐植酸吸附铅和锰的影响[J]. *中国农学通报*, 2010, 26(12): 67-69.
- [9] 韩峰, 张衍国, 蒙爱红, 等. 云南褐煤结构的 FT-IR 分析[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(11): 2293-2299.
- [10] 晋云玲, 杨阿三, 孙勤, 等. 褐煤氧化氨解过程中腐植酸官能团含量的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2010, 24(3): 446-450.
- [11] 王涌宇, 邹剑明, 王俊峰, 等. 煤氧化过程中 CO 生成机理的原位红外实验研究[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(2): 451-457.
- [12] Kidena K, Murakami M, Murata S, *et al.* Low-temperature oxidation of coal-suggestion of evaluation method of active methylene sites[J]. *Energy Fuels*, 2003, 17: 1043-1047. ■