

# 奇台风化煤水热法制备黄腐酸的绿色工艺研究

张小宇<sup>1</sup>, 甄卫军<sup>1\*</sup>, 孙明广<sup>2</sup>

(1. 石油天然气精细化工教育部(自治区)重点实验室, 新疆大学, 新疆 乌鲁木齐 830046;  
2. 山东创新腐植酸科技股份有限公司, 山东 聊城 252213)

**摘要:**利用纳米氧化铜催化剂、过氧化氢绿色氧化剂对奇台风化煤进行水热法催化氧化制备黄腐植酸。通过正交实验对催化氧化工艺进行优化, 并利用 XRD、TEM、SEM 研究了所制备的纳米氧化铜的微观结构及形貌, 对黄腐植酸进行了结构表征, 同时初步研究了催化氧化反应动力学。正交优化结果表明, 在过氧化氢催化氧化工艺的最佳反应条件下, 总腐植酸质量分数可达 73.23%, 其中黄腐酸质量分数为 8.98%。工艺研究表明纳米氧化铜催化剂与过氧化氢氧化剂协同作用显著提高腐植酸的产率。反应动力学初步分析表明, 过氧化氢催化氧化制备腐植酸的对风化煤的浓度的反应级数是 3。微观结构分析表明纳米氧化铜催化剂结晶性较好, 同时具有良好的分散性; FT-IR 分析可知, 奇台风化煤经过该工艺成功制备了黄腐酸, 与工艺研究结论吻合。

**关键词:**风化煤; 腐植酸; 黄腐酸; 催化氧化; 表征

中图分类号: TQ53

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0116-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.02.026

## Green preparation process of fulvic acid from Qitai weathered coal based on hydrothermal method

ZHANG Xiao-yu<sup>1</sup>, ZHEN Wei-jun<sup>1\*</sup>, SUN Ming-guang<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uygur Autonomous Region, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. Shangdong Chuangxin Humic Acid Co., Ltd., Liaocheng 252213, China)

**Abstract:** The fulvic acid is prepared from the Qitai weathered coal with nano-copper oxide as catalyst and hydrogen peroxide as green oxidants under hydrothermal catalytic oxidation. Catalytic oxidation process is optimized by orthogonal experiment. The microstructure and morphology of the nano-copper oxide are studied by XRD, TEM and SEM. The structure of fulvic acid is characterized by FT-IR. The reaction kinetic of the catalytic oxidation process is studied. Orthogonal experiment results show that under the optimum reaction conditions of the hydrogen peroxide catalytic oxidation, the total humic acid content is 73.23% and the fulvic acid content is 8.98%. It is also shown that nano-copper oxide catalyst and hydrogen peroxide oxidant significantly increase the yield of humic acid. The preliminary analysis of reaction kinetics shows that the reaction order of the concentration of weathered coal is 3 for production of humic acid by hydrogen peroxide catalyzed oxidation. Microstructure analysis shows that the nano-copper oxide catalyst has good crystallinity and good dispersibility. FT-IR analysis shows that the fulvic acid is successfully prepared by the hydrogen peroxide catalytic oxidation, which is in accordance with the technological research conclusion.

**Key words:** weathered coal; humic acid; fulvic acid; catalyst oxidation; characterization

腐植酸按照溶解度、分子质量的不同可以分为 3 类: 黑腐酸、棕腐酸、黄腐酸<sup>[1-2]</sup>。其中, 黄腐酸分子质量较小, 易被生物吸收利用, 生理活性大, 易溶于水、酸、碱、丙酮和乙醇<sup>[3]</sup>。黄腐酸除具有腐植酸的一般特性外, 还有着异于腐植酸的特性。黄腐酸含有较多的氧和较少的碳, 结构中含有苯环、稠苯环及多类杂环, 且各环之间有桥键相连, 在环及支链中包含有羟基、羧基、甲氧基、酮基、磺酸基等多类官能团<sup>[4-5]</sup>, 因此, 黄腐酸较腐植酸具有更强的阳离子交换能力、螯合力以及吸附能力<sup>[6-8]</sup>。但直接从富含

腐植酸的风化煤中提取的腐植酸分子质量较大, 黄腐酸质量分数低, 活性不强, 因此, 如何提高低价煤(风化煤)中黄腐酸的产率一直是国内外研究的热点。目前我国新疆的风化煤依然处于粗放式、低层次、低附加值加工生产模式的现状<sup>[9]</sup>。腐植酸研究与开发基本处于简单的提纯和纯化, 应用领域较为局限, 而且传统催化氧化工艺将硝酸作为风化煤的氧解剂, 硝酸氧解风化煤的过程中由于氮氧化物进入大气而造成环境的污染<sup>[10]</sup>。笔者以过氧化氢溶液作氧化剂, 纳米氧化铜粉末作催化剂, 在水热反应

收稿日期: 2016-07-15

基金项目: 新疆大学校企联合项目(201304031159)

作者简介: 张小宇(1994-), 男, 硕士, 研究方向为化工新材料, 2446998011@qq.com; 甄卫军(1969-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为化工新材料, 通讯联系人, zhenweijun6900@163.com。

釜中氧化奇台风化煤制备黄腐酸。该工艺具有环境友好无污染的特点,对提高新疆风化煤制备黄腐酸工艺具有借鉴意义。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

KH-100 型水热反应釜,北京大学物理系研制;M18XHF22-SRAX 型 X 射线衍射仪,日本 Mac Science 公司生产;EQUINOX 55 型红外光谱仪,德国 Bruker 公司生产;Inspect F 型扫描电子显微镜,荷兰 FEI 公司生产;TecnaiG<sup>2</sup>-F20 型透射电子显微镜,荷兰 FEI 公司生产;TDL-40B 型台式离心机;Vario EL cube 元素分析仪,德国 Elementar 公司生产。

### 1.2 试剂及主要原料

氯化铜、氨水、无水乙醇、聚乙烯吡咯烷酮、硫酸、过氧化氢,分析纯,成都科龙化工试剂厂生产;氢氧化钠,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产;奇台风化煤样,粒径为 0.20 mm,新疆奇台地区生产;焦磷酸钠,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产。

### 1.3 纳米氧化铜催化剂的制备方法

称取 1.71 g 氯化铜晶体,用体积比 1:1 的水、乙醇混合溶液溶解,定容至 50 mL,向溶液中加入 0.3 g PVP,超声处理 10 min。在室温及磁力搅拌下,向以上溶液中加入 5 mL 氨水生成铜氨络合物,超声处理 10 min。在 60℃ 的恒温磁力搅拌水浴锅中,用分液漏斗缓慢滴加 35 mL 1 mol/L NaOH 溶液,滴加之后出现蓝色前驱体沉淀;将沉淀静置陈化大约 10 h 之后减压抽滤,蒸馏水和无水乙醇洗涤滤饼。真空干燥箱中 60℃ 干燥 12 h;然后置于 300℃ 的马沸炉中煅烧 2 h,冷却后研磨过筛得到纳米氧化铜粉体。

### 1.4 风化煤的过氧化氢催化氧化工艺

称取粒径为 0.147 mm 的奇台风化煤煤样 5 g (准确到 0.1 g) 和一定量的催化剂均匀混合,加入一定体积的过氧化氢和蒸馏水,转入水热反应釜中,并将水热反应釜置于鼓风干燥箱中,设定温度,风化煤在水热反应釜中被催化氧化,反应一定时间后冷却到室温。将釜内反应物转入洁净的培养皿中,蒸馏水洗净,置于 60℃ 烘箱干燥,研磨过筛,得氧化煤样备用。

### 1.5 腐植酸的分析方法

按 GB/T 11957—2001《煤中腐植酸产率测定方法》中所述的“残渣法”测定反应后煤样中总腐酸的

质量分数;按“容量法”测定反应后试样中的黄腐酸质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米氧化铜催化剂的表征

#### 2.1.1 XRD 分析

纳米氧化铜的 XRD 分析图谱如图 1 所示。

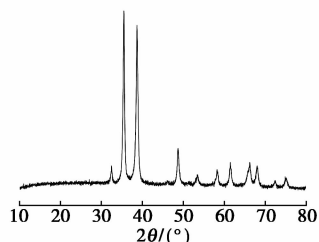
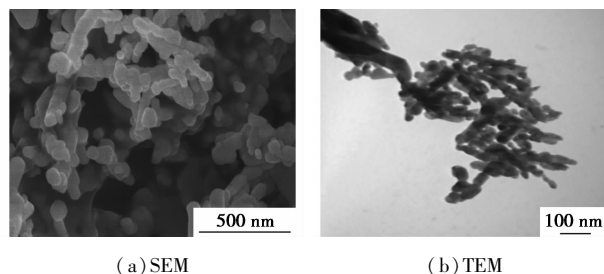


图 1 纳米氧化铜的 XRD 分析

从图 1 中可以看出,在  $2\theta$  为 35.44、38.22、48.63° 处分别存在 3 个主要的衍射特征峰。将特征峰与 PDF 卡(050661)比较,确定制备的纳米氧化铜为纯 CuO。图谱中特征峰尖锐,衍射强度高,表明纳米氧化铜的晶化度较好,纯度较高。

#### 2.1.2 SEM 和 TEM 分析

纳米氧化铜微观形貌分析如图 2 所示。



(a) SEM

(b) TEM

图 2 纳米氧化铜的微观形貌分析

由图 2(a) 可知,所得的氧化铜粉体呈现棒状,分散性较好。由图 2(b) 可知,纳米氧化铜粉体分散性较好,形状呈米粒形,粒径大约在 30 ~ 40 nm,属于纳米级材料。

### 2.2 奇台风化煤原料分析

奇台风化煤化学成分如表 1 所示。

表 1 奇台风化煤化学成分分析

元素	C	O	S	Si	Al	Mg
质量分数/%	55.97	34.58	0.15	1.77	0.65	0.18
元素	Na	Cl	Ca	Fe	总计/%	
质量分数/%	2.28	1.10	0.47	2.85	100.00	

由表 1 可知,奇台风化煤含氧量较高但是热值低,同时金属质量分数较高,钙化比较严重,属于高

度风化氧化煤,已经失去燃烧价值。但是奇台风化煤碳氧等主要元素质量分数较高,而制备腐植酸主要是碳氧等主要元素的转化,因此奇台风化煤在制取腐植酸方面具有较高利用价值。

### 2.3 正交优化实验

为了优化纳米氧化铜催化、过氧化氢氧化制备腐植酸工艺参数,以总腐植酸质量分数为目标函数,反应时间(A)、 $m(\text{煤}):V(\text{过氧化氢}):V(\text{水})(B)$ 、反应温度(C)、催化剂质量分数(D)四因素设计正交实验,正交实验因素和水平如表 2 所示。正交实验结果如表 3 所示。

表 2 过氧化氢催化氧化工艺正交试验因素和水平

水平	因素			
	反应时间(A)/h	$m(\text{煤}):V(\text{过氧化氢})(B)$	反应温度(C)/ $^{\circ}\text{C}$	催化剂质量分数(D)/%
1	1	1:2:6	60	1
2	2	1:3:8	70	2
3	3	1:6:10	80	3

表 3 过氧化氢催化氧化工艺正交试验结果

实验编号	因素				质量分数/%
	反应时间(A)/h	$m(\text{煤}):V(\text{过氧化氢})(B)$	反应温度(C)/ $^{\circ}\text{C}$	催化剂质量分数(D)/%	
1	1	1:2:6	60	1	69.37
2	1	1:3:8	70	2	67.92
3	1	1:6:10	80	3	73.05
4	2	1:2:6	70	3	64.38
5	2	1:3:8	80	1	68.79
6	2	1:6:10	60	2	68.99
7	3	1:2:6	80	2	70.75
8	3	1:3:8	60	3	69.71
9	3	1:6:10	70	1	70.47
$K_1$	70.11	68.17	69.36	69.54	
$K_2$	67.39	68.81	67.59	69.22	
$K_3$	70.31	70.84	70.86	69.05	
R	2.92	2.67	3.27	0.49	
最优		$C_3A_3B_3D_1$			

结果表明,各因素对实验结果影响的主次顺序为: $C > A > B > D$ ,即反应温度 > 反应时间 >  $m(\text{煤}):V(\text{过氧化氢}):V(\text{水}) > \text{催化剂质量分数}$ 。通过正交实验的极差分析及相互比较,确定了奇台风化煤纳米氧化铜催化、过氧化氢氧化的最佳工艺为 $C_3A_3B_3D_1$ ,即反应温度为 $80^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为 3 h, $m(\text{煤}):V(\text{过氧化氢}):V(\text{水})$ 为 1:6:10,催化剂质量分数为 1%。在该最佳工艺下氧化煤的总腐植酸质量分数为 73.23%。

### 2.4 过氧化氢催化氧化工艺比较试验

为了探索过氧化氢催化氧化制备腐植酸工艺中过氧化氢氧化剂和纳米氧化铜催化剂的不同作用,分别研究不同工艺的影响。其中过氧化氢氧解工艺:反应温度为 $80^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为 3 h, $m(\text{煤}):V(\text{过氧化氢}):V(\text{水})$ 为 1:6:10;纳米氧化铜催化工艺:反应温度为 $80^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为 3 h, $m(\text{煤}):V(\text{水})$ 为 1:16,催化剂质量分数为 1%。实验结果如表 4 所示。

表 4 过氧化氢催化氧化工艺对腐植酸质量分数的影响

工艺方案	风化煤	过氧化氢氧解	纳米氧化铜催化	催化氧化
总腐植酸质量分数/%	65.48	72.57	69.75	73.23

由表 4 可知,过氧化氢氧解工艺可使总腐植酸质量分数由风化煤原煤的 65.48% 提高到 72.57%;纳米氧化铜催化工艺可使总腐植酸质量分数由风化煤原煤的 65.48% 提高到 69.75%。可见过氧化氢氧化剂和纳米氧化铜催化剂对提高奇台风化原煤的总腐植酸质量分数均有贡献,其中过氧化氢氧化剂使总腐植酸质量分数提高 7.09%,纳米氧化铜催化剂使总腐植酸质量分数提高 4.27%,过氧化氢氧化剂显著提高风化煤总腐植酸质量分数。在纳米氧化铜催化剂和过氧化氢氧化剂的协同作用下,风化煤中总腐植酸的质量分数提高至 73.23%。

### 2.5 过氧化氢催化氧化反应的动力学研究

为了确定过氧化氢催化氧化反应的反应级数,动力学实验在温度为 $80^{\circ}\text{C}$ , $m(\text{煤}):V(\text{过氧化氢}):V(\text{水})$ 为 1:6:10,催化剂质量分数为 1%,反应时间分别从 0.5 h 至 3 h 下完成。

根据化学反应速率的定义:

$$-d[M]/dt = k[M]^m[\text{CuO}]^n \quad (1)$$

式中:[M]和[ $\text{CuO}$ ]分别为风化煤的浓度和催化剂氧化铜的浓度; $m$ 和 $n$ 分别是[M]和[ $\text{CuO}$ ]的反应级数; $k$ 为速率常数。由于催化剂氧化铜在反应过程中浓度的变化较小,因此催化剂质量分数对化学反应速率的影响可以忽略。式(1)可简化为:

$$-d[M]/dt = k[M]^m \quad (2)$$

为了确定反应级数 $m$ ,计算不同反应时间下腐植酸的产率 $X$ ,如图 3 所示。以 $[1/(1-X)^2] - 1$ 对反应时间 $t$ 作图,如图 4 所示。结果表明过氧化氢催化氧化制备腐植酸的反应对风化煤的浓度的反应级数是 3。式(2)动力学方程可以转化为:

$$-d[M]/dt = k[M]^3 \quad (3)$$

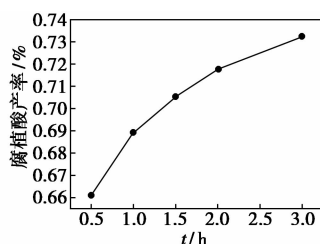
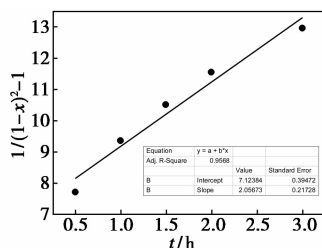


图3 腐植酸产率与时间的关系

图4  $[1/(1-X)^2] - 1$  与  $t$  的线性拟合

对反应动力学的初步研究表明,风化煤制备腐植酸的催化氧化反应中风化煤的浓度符合三级反应的关系,因此,风化煤的浓度对反应速率的影响较大。

## 2.6 黄腐酸的质量分数分析及结构表征

### 2.6.1 黄腐酸质量分数分析

黄腐酸质量分数测定结果如表5所示。

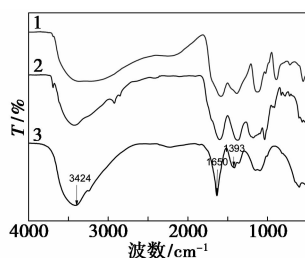
表5 黄腐植酸质量分数

工艺	风化煤原煤	过氧化氢催化氧解工艺
黄腐植酸质量分数/%	7.30	8.98

由表5可以看出,过氧化氢氧解工艺得到的氧化煤中黄腐植酸质量分数达到8.98%,相对比奇台风化原煤中的黄腐植酸的质量分数提高1.68%,表明过氧化氢工艺对提高风化煤中的黄腐酸质量分数有一定贡献。

### 2.6.2 黄腐酸结构表征

奇台风化煤、企业提供黄腐酸和过氧化氢氧化工艺制备黄腐植酸的FT-IR分析谱图如图5所示。



1—某企业提供的黄腐酸;2—奇台风化原煤;  
3—过氧化氢氧化制备的黄腐酸

图5 黄腐植酸的红外谱图

由图5可以看出,3424  $\text{cm}^{-1}$ 处宽而强的吸收峰为氢键缔合的脂肪族、芳香族的—OH伸缩振动吸收( $\nu_{\text{O-H}}$ );1650  $\text{cm}^{-1}$ 附近为芳环的骨架振动 $\text{C}=\text{C}$ ( $\nu_{\text{C=C}}$ )、 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HO}$ 缔合振动吸收峰;1393  $\text{cm}^{-1}$ 处为醇或羧酸类的O—H弯曲振动( $\delta_{\text{O-H}}$ )和酚类的C—O伸缩振动峰( $\nu_{\text{C-O}}$ )。比较谱线1、谱线2和谱线3可以看出,风化煤经过过氧化氢氧化后所制备的黄腐植酸产生了明显的羰基功能团 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收( $\nu_{\text{C=O}}$ ),3424  $\text{cm}^{-1}$ 的—OH伸缩振动吸收( $\nu_{\text{O-H}}$ )的峰面积(积分面积为162.35)大于风化煤的—OH伸缩振动吸收( $\nu_{\text{O-H}}$ )的峰面积(积分面积为132.72)。FT-IR分析表明,经过过氧化氢氧解后风化煤活性功能团增加,与表5的分析结果相同。

## 3 结论

(1)通过XRD、TEM、SEM表征可知,用络合沉淀法制备的纳米氧化铜粉体形貌为长粒状,平均粒径大约在30~40 nm,分散性较好。

(2)过氧化氢氧化剂和纳米氧化铜催化剂的协同催化氧化作用使风化煤中总腐植酸质量分数显著提高。过氧化氢催化氧化制备腐植酸的反应动力学符合三级动力学特征。该工艺相比于传统的硝酸催化氧解工艺更加绿色环保。

## 参考文献

- [1] 许灿,于三三,等.从煤中提取腐植酸的工艺研究[J].沈阳化工大学学报,2011,25(1):35-39.
- [2] 孙晓刚,曾效舒,程国安.碳纳米管在催化载体中的应用[J].化工进展,2004,23(12):1296-1301.
- [3] 焦元刚.从风化煤中提取黄腐酸[D].北京:北京交通大学,2006.
- [4] Sun T H, Zhou Q X. Retrospect and prospect of pollution ecology [J]. Chinese Journal Applied Ecology, 2002, 13(2): 221-223.
- [5] 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.
- [6] Leenheer J A, Brown G K, Maccarthy P, et al. Models of metal binding structures in fulvic acid from the Suwannee River, Georgia [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 16(32): 2410-2416.
- [7] 郑红磊,巩冠群,李亚军,等.黄腐酸法处理重金属离子的作用机理研究[J].煤炭技术,2015,34(2):314-315.
- [8] 李亚军,巩冠群,郑红磊,等.煤基黄腐酸在农业方面的应用研究[J].湖北农业科学,2015,(7):1543-1546.
- [9] 宋晓旻,崔平,杨敏.风化煤催化氧解制备腐植酸[J].安徽工业大学学报,2007,2(24):163-166.
- [10] 李善祥.我国煤炭腐植酸资源及其利用[J].腐植酸,2002,(3):7-13. ■