

云南寻甸褐煤化学降解后腐植酸的理化性质分析

张水花^{1,2}, 李宝才², 张惠芬³, 刘建珍², 何静², 戴伟峰², 李鹏²

(1. 昆明理工大学 生命科学与技术学院, 云南 昆明 650224 2. 曲靖师范学院 化学化工学院, 云南 曲靖 655011;

3 昆明理工大学 化工学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 利用 pH 分级法将云南寻甸褐煤和褐煤氧化降解制备黄腐酸后残煤中的腐植酸分为酸性不同的组分, 对每一组分进行元素、红外光谱、官能团含量定性、定量分析, 测定了主要组分的凝聚限度值, 从结构组成、性质方面将 2 种腐植酸进行对比研究. 研究表明: 降解前后腐植酸的结构性质存在明显的差异, 降解后腐植酸(OHA)分子质量减小, 主要组分的酚羟基、羧基含量分别由 HA 中的 3.68 mmol/g 3.00 mmol/g 增加到 OHA 中的 4.76 mmol/g 3.61 mmol/g 主要组分的凝聚限度值由 16.80 mmol/L 增加到 20.42 mmol/L; 随着沉淀溶液酸度的增强, 总酸性基团、羧基、酚羟基含量增大; 元素氧含量, C/H 原子比增加, 元素碳、元素氢含量, C/O 原子比减少. 2 种腐植酸都呈现出相似的变化趋势.

关键词: 褐煤; 腐植酸; 理化性质

中图分类号: O636.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2010)04-0098-05

Physicochemical Properties of Humic Acid Separated from Chemolysis Brown Coal from Xundian Yunnan

ZHANG Shu-hua^{1,2}, LI Bao-cai², ZHANG Hu-fen², LIU Jian-zhen²,

HE Jing², DAI Wei-feng², LI Peng²

(1. Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China

2. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Qujing Normal University, Qujing 655011, Yunnan, China

3. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract The humic acids separated from original brown coal and residue of oxidation brown coal are fractionated into different pH fractions, whose chemical composition are then analyzed respectively by means of qualitative and quantitative techniques including elemental analyzer, Fourier transform infrared spectrometry as well as chemical function group content to determine the coagulation value of the main components of humic acids. It is shown through the results that the compositional and structural differences between the OHA from residue of oxidation brown coal and HA from original brown coal is remarkable. The molecular weight of the OHA is lower than that of HA relatively. The phenolic hydroxyl and carboxyl content of dominant constituents of humic acids increases from 3.68 mmol/g to 4.83 mmol/g and from 3.00 mmol/g to 3.60 mmol/g respectively. The coagulation value increases from 16.80 mmol/L to 20.40 mmol/L. The similar phenomena are observed in the HA and OHA, that is the total acidic group, carboxyl group, phenolic hydroxyl group, the content of O, the C/H molar ratio increase with the increasing acidity of the aqueous solution, but the content of C and H decrease, and so

收稿日期: 2009-10-15 基金项目: 云南省教育厅科学研究基金项目(08C0186); 昆明理工大学人才基金项目(20200726038).

作者简介: 张水花(1980-), 女, 在读硕士. 主要研究方向: 年青煤及其资源利用. E-mail: z_shh@163.com

通讯作者简介: 李宝才(1957-), 男, 硕士生导师, 教授. 主要研究方向: 年青煤及其资源利用.

E-mail: baocail@hotmail.com

does the C/O molar ratio

Key words brown coal humic acid physicochemical property

0 引言

腐植酸是动、植物的残骸经过微生物的分解和转化以及地球生物化学一系列复杂的过程形成的一类大分子有机酸混合物, 它主要由母核、桥键与活性基团组成. 腐植酸的化学、生理活性与其分子量大小、结构、官能团的种类和多少有着直接的关系. 已有研究证明: 低阶煤经硝酸深度氧化降解制备的硝基黄腐酸分子量更小, 活性官能团含量更高^[1-3], 此类物质在农业领域的应用尤为突出^[4]. 但在生产中, 过去常用的 HNO₃ 降解法对环境不友好, 会产生一定的污染, 同时, 所制备的硝基黄腐植酸在某些领域如医药领域的应用有一定的局限.

课题组采用对环境无污染, 能适应医药保健品领域的 H₂O₂ 氧化降解法对云南寻甸年青褐煤氧化降解发现, 氧解后水溶性黄腐酸的产率有显著提高(原煤中含量 < 1%, 经氧化降解后可达 19%), 该黄腐酸分子量较小, 总酸性基含量达 13.22 mmol/g 对小鼠有醒酒保肝作用, 可以预见此物质有望用于医药、功能保健食品等领域. 通常情况下, 上述氧化残煤中还含有大量的煤基腐植酸, 采用 pH 分级法将氧化残煤和原褐煤中提取的腐植酸分为酸性不同的组分, 对每一组分进行分析研究, 并从结构组成、性质方面将 2 种腐植酸进行对比, 以期探讨褐煤经氧化降解后腐植酸的化学组成及组成差异, 从而为其应用提供必要的依据.

表 1 原料煤的性质

Tab 1 Properties of coal samples

煤样	工业分析 /%		腐植酸 /%	
	水分	灰分	总腐植酸	游离腐植酸
氧化残煤	9.10	13.79	50.34	49.37
褐煤	18.69	18.25	40.89	40.18

1 实验与方法

1.1 原料煤

研究所用样品为云南寻甸褐煤氧化降解生产黄腐酸后的氧化残煤, 并以褐煤(原始)作为对比参照. 组分分析见表 1.

1.2 腐植酸的制备、分级及纯化

腐植酸制备: 腐植酸提取采用碱溶酸沉淀法, 简述如下: 室温条件下将 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液加入到粒径小于 178 μm 的褐煤(或氧化残煤)中, 使液固比为 10:1, 室温搅拌 24 h 离心分离, 不断搅拌下, 溶液部分用 6.0 mol/L 的 HCl 调节 pH 值至 1.5 室温放置 24 h 后离心分离, 沉淀部分为腐植酸, 褐煤及褐煤残渣中制备所得的腐植酸分别命名为 HA 和 OHA. 腐植酸分级: 将 HA 和 OHA 用最小量的 0.1 mol/L 的 NaOH 溶解. 不断搅拌下, 用 6.0 mol/L 的 HCl 调节溶液酸度对腐植酸分级, 将 HA(OHA)溶液的 pH 由高到底依次调节为 8.00, 5.00, 4.00 得到 4 个酸性相对不同的腐植酸组分, 依次命名为 F1(OF1), F2(OF2), F3(OF3), F4(OF4). 腐植酸纯化: 在塑料容器中用 0.1 mol/L HCl/0.3 mol/L HF 混合溶液浸泡沉淀(腐植酸)去除矿物质, 室温下震荡过夜, 离心分离, 透析交换 Cl⁻ (0.1 mol/L AgNO₃ 检测), 沉淀真空干燥, 研磨后置于干燥器中备用.

1.3 官能团含量分析和凝聚限度的测定

按照文献^[5]的方法测定腐植酸的总酸性基含量, 羧基含量及凝聚限度值, 酚羟基 = 总酸性基 - 羧基.

1.4 元素分析

所有样品的 C, H, O 元素分析采用 CHN 元素分析仪 (variMAX 型) 测定.

1.5 傅立叶变换红外光谱分析

将大约 1 mg 研磨的腐植酸样品与 60 mg 光谱纯 KBr 压片, 在傅立叶变换红外光谱仪上测定, 分辨率 4 cm⁻¹, 测定范围 4 000 cm⁻¹ ~ 400 cm⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 腐植酸官能团含量分析

各组分的质量分数表明见表 2. 褐煤氧化降解前后所制备的腐植酸都是非均一的高分子有机混合物.

溶液的酸度环境不同,腐植酸被溶解的量是不一样的. HA 主要集中在 F3(溶液 pH 值为 5.00~4.00 范围)组分中,占分离样品的 89.65%, OHA 则在溶液酸度 pH 小于 4.00 范围内大量沉淀出来,占分离样品的 92.57%. 众所周知,相对分子质量较小的腐植酸酸性较强,水溶性较好,活性相对高^[6],表 2 中的数据表明 HA 和 OHA 在溶液酸度环境变化相同条件下所分离得到腐植酸的质量分数差异较大. 溶液酸度较高时, OHA 样品中分离得到的量较多,说明氧化残煤中腐植酸的相对分子质量较小,酸性较强.

表 2 各组分的质质量分数及各种官能团含量

Tab 2 Mass fractions, total acidic group, phenolic hydroxyl, carboxyl of the size fractions

组分	质量分数 /%		总酸性基 / (mmol g ⁻¹)		酚羟基 / (mmol g ⁻¹)		羧基 / (mmol g ⁻¹)	
	HA	OHA	HA	OHA	HA	OHA	HA	OHA
F1(OF1)	7.54	3.80	4.01	2.67	2.78	1.92	1.23	0.75
F2(OF2)	2.20	1.81	3.82	3.96	2.15	2.06	1.67	1.90
F3(OF3)	89.65	1.84	6.68	4.82	3.68	2.51	3.00	2.31
F4(OF4)	0.61	92.57	7.41	8.38	4.91	4.76	2.50	3.61

酚羟基、羧基等官能团使 HA 具有独特的化学和生物活性^[7-12],也是决定腐植酸类物质基本特征的核心成分. 对照 HA 和 OHA 见表 2,可以发现相同条件下所分离得到的腐植酸及其主要组分中的酸性官能团含量都不一样. 酸度较低 (pH ≥ 4.00) 时, HA 中的总酸性基、酚羟基的含量较 OHA 中的高,但二者主要组分中总酸性基、酚羟基、羧基含量则是 OHA 中的比 HA 中的高. 腐植酸与金属离子之间的作用主要由羟基产生^[13],活化之后新增羧基、酚羟基官能团中的羟基能使 OHA 具有更强的络合能力,这可能使其在工业提取金属离子、生产阳离子交换剂领域具有更优的用途. 另外,从表 2 可以看出,2 种腐植酸不同组分的酸性官能团含量也存在较大的差异,随着沉淀条件(溶液酸度)由低到高的变化都呈现出相同的变化规律,腐植酸中总酸性基、酚羟基、羧基含量都有增加的趋势,表明腐植酸中活性官能团含量有增加的趋势.

2.2 腐植酸元素分析

元素组成的变化反应了腐植酸之间的组成差异,由表 3 可以看出 HA 和 OHA 中不同组分的元素组成存在较大的差异:从 F1(OF1)到 F4(OF4)元素碳和元素氢含量呈降低的趋势,元素氧和元素氮的含量呈增加的趋势. 这说明随着沉淀条件溶液酸度由高到低的变化,各组分的元素组成呈一定规律的变化. C/H, C/O 原子比由 F1(OF1)组分的 0.75(0.68)和 2.98(2.42)变化为 F4(OF4)组分的 1.09(1.04)和 1.85(1.97),表明在酸度较高时所沉淀出来的腐植酸中含有较多的含氧官能团. OF4 中的元素碳、元素氢的含量较 F3 中的高,元素氧的含量较低,而总酸性基、酚羟基、羧基含量则是 OF4 中的高,说明 F3 中可能含有更多其它的含氧官能团如羟基、醚基、醚键等.

表 3 各组分的元素组成、摩尔比特征

Tab 3 Elemental compositions and molar ratios of the size fractions

组分	N /%		C /%		H /%		O /%		C/H (原子比)		C/O (原子比)	
	HA	OHA	HA	OHA	HA	OHA	HA	OHA	HA	OHA	HA	OHA
F1(OF1)	0.71	0.54	63.64	59.42	7.15	7.36	28.50	32.68	0.75	0.68	2.98	2.42
F2(OF2)	0.83	0.79	66.31	65.83	7.39	7.60	25.48	25.78	0.75	0.73	3.47	3.40
F3(OF3)	1.30	0.88	55.45	58.75	4.40	6.63	38.85	33.74	1.00	0.74	1.91	2.32
F4(OF4)	1.37	1.33	54.61	56.14	4.18	4.54	39.84	37.99	1.09	1.04	1.85	1.97

2.3 腐植酸的 FT-IR 分析^[14]

HA, OHA 各组分的傅立叶变换红外光谱谱图如图 1, 2 所示. 不同条件下得到的腐植酸显示出一些相似的红外光谱特征:在 3400 cm⁻¹附近强而宽的吸收峰,属于氢键缔合的脂肪和芳香族 -OH 伸缩振动吸收 (V_{O-H}) 或者 -NH 伸缩振动吸收 (V_{N-H}); 3000 cm⁻¹~2800 cm⁻¹ 的脂肪 C-H 伸缩振动吸收 (V_{C-H});

1710 cm^{-1} 附近为羧基和羰基官能团的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收 ($V_{\text{C}=\text{O}}$); 1629 cm^{-1} 附近处包括的芳环的骨架振动 $\text{C}=\text{C}$ 吸收 ($V_{\text{C}=\text{C}}$), $\text{C}=\text{O}\cdots\cdots\text{HO}$ 缔合振动吸收, 可能掩盖着一定数量的酰胺键 ($V_{\text{O}=\text{C}-\text{N}}$) 的特征吸收峰; 1400 cm^{-1} 处包括醇或羧酸类的 $\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动 ($\delta_{\text{O}-\text{H}}$) 和酚类的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰 ($V_{\text{C}-\text{O}}$); 以及 1220 cm^{-1} 附近主要为羧酸官能团的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动 ($V_{\text{C}-\text{O}}$) 和 $\text{O}-\text{H}$ 的变形振动 ($\delta_{\text{O}-\text{H}}$). 表明寻甸褐煤经 H_2O_2 氧化降解前后所制备的腐植酸有相类似的结构.

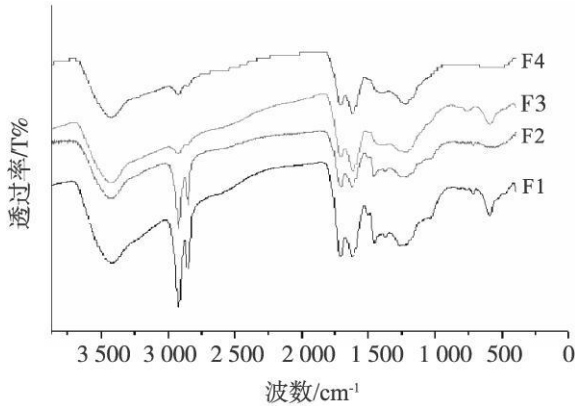


图1 HA各组分的FT-IR谱
Fig.1 FT-IR spectra of the size HA

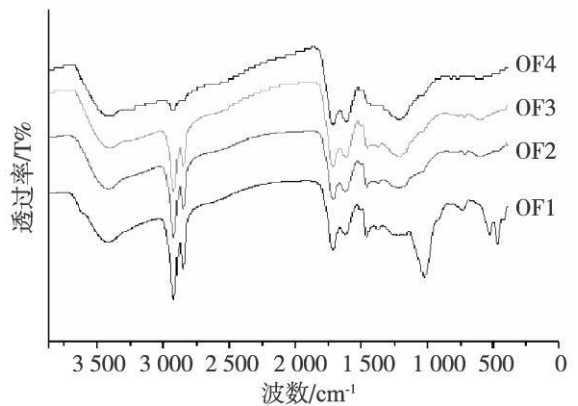


图2 OHA各组分的FT-IR谱
Fig.2 FT-IR spectra of the size OHA

仔细对照和分析 HA, OHA 各组分的红外谱图特征可以发现, 各组分彼此之间存在一定的差异: 图 1 中 F1, F2 组分在 $2800\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰特别强, 而该处在 F3, F4 组分中吸收较弱, 1450 cm^{-1} 脂肪 $\text{C}-\text{H}$ 的变形振动吸收峰在 F1, F2 组分中的可辨认程度也高于其他组分, 说明这 2 个组分中含有更多的脂肪链结构, 与元素分析中有较低的 C/H 摩尔比相一致, 而 1400 cm^{-1} 和 1220 cm^{-1} 附近的 2 处峰, 在 F4, F3 组分中呈现更强的吸收强度, 表明该腐植酸中含氧官能团增加. 图 2 中 OHA 各组分的吸收也存在上述中的变化特征, 在 $2800\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰从 OF4 到 OF1 组分逐渐减弱, 另外 OF4 组分在 1027 cm^{-1} 处相对于其它组分有比较强的吸收, 为饱和醇的碳氧单键伸缩振动吸收 ($V_{\text{C}-\text{O}}$), 与元素分析中该组分含有相对较高的氧相一致. HA 和 OHA 中主要组分的红外吸收也存在差异见图 3 OF4 中在 1710 cm^{-1} 处羧基和羰基官能团的吸收较 F3 中的强, 在 590 cm^{-1} 处的吸收减弱.

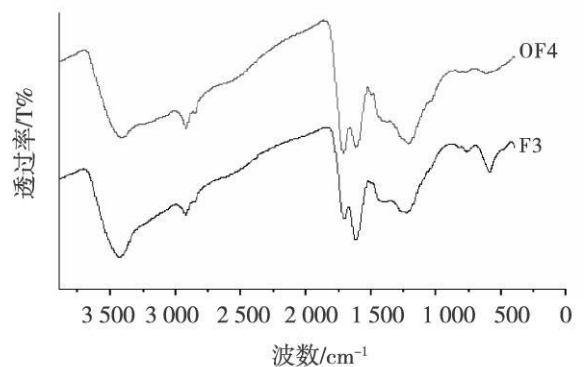


图3 F3, OF4的FT-IR谱
Fig.3 FT-IR spectra of F3 and OF4

2.4 主要组分凝集限度分析

凝聚限度值是衡量电介质对腐植酸类物质产生絮凝作用敏感程度的一种方法. 从褐煤中直接提取的腐植酸在应用中令人头痛的一个难题是在硬水中絮凝, 它影响自身使用的效果. 2 种腐植酸主要组分 F3, OF4 的凝聚限度分别为 16.80 mmol/L , 20.42 mmol/L , 从应用角度来氧化残煤中的腐植酸更有益.

3 结论

1) 云南寻甸褐煤经 H_2O_2 氧化降解后腐植酸的结构和性质较之降解前发生了改变. 降解后腐植酸相对分子质量减小, 酚羟基、羧基活性官能团含量增加, 主要组分的凝聚限度值增大. 该腐植酸在净化含重金属污水, 生产阳离子交换剂方面具有更优的用途.

2) 用 pH 分级法将化学降解前后云南寻甸褐煤及氧化残煤中的腐植酸分成酸性相对不同的组分进行研究表明,随着沉淀条件溶液酸度由低到高的变化, OHA 和 HA 2 种腐植酸中的总酸性基团、羧基、酚羟基、元素氧含量呈增加趋势,元素炭、元素氢含量逐渐减少.在低酸度分离得到的腐植酸中含有较多的脂肪链结构,高酸度分离得到的物质中含有更多芳香结构和含氧基团.

3) OHA 和 HA 物质中的 F2 和 OF2 组分的 C, H, O, 总酸基和酚羟基含量均比较特殊,原因有待于进一步研究.

参考文献:

- [1] 武丽萍,成绍鑫,李柏龄,等.褐煤硝酸氧解性能及其产物的结构解析[J].燃料化学学报,1990,18(2):199-206
- [2] 李善祥,窦秀云.风化煤的化学降解[J].燃料化学学报,1996,24(4):353-359
- [3] 孟庆函,李善祥,李保庆.低阶煤两段化学降解产物的组成性质[J].燃料化学学报,2000,28(4):306-309
- [4] 郑平.黄腐酸类物质在农业与医药中的应用[M].北京:化学工业出版社,1993
- [5] 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
- [6] 成绍鑫.腐植酸类物质概论[M].北京:化学工业出版社,2007
- [7] Arslan G, Pehlivan E. Uptake of Cr^{3+} from Aqueous Solution by Lignite-Based Humic Acids[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(16): 7597-7605
- [8] Pavel Janoš, Václav Hůka, Petra Bradnová, Věra Pilařová, Josef Šedlbauer. Reduction and Immobilization of Hexavalent Chromium with Coal- and Humate-Based Sorbents[J]. Chemosphere, 2009, 75(6): 732-738
- [9] Elina Portjanskaja, Kristina Stepanova, Deniss Klauson, et al. The Influence of Titanium Dioxide Modifications on Photocatalytic Oxidation of Lignin and Humic Acids[J]. Catalysis Today, 2009, 144(1-2): 26-30
- [10] Norman Arancon Q, Clive Edwards A, Stephen Lee and Robert Byme. Effects of Humic Acids from Vermicomposts on Plant Growth[J]. European Journal of Soil Biology, 2006, 42(Supplement 1): S65-S69
- [11] Nicholas Hankins P, Na Lu, Nilal Hilal. Enhanced Removal of Heavy Metals Bound to Humic Acid by polyelectrolyte Flocculation[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 51(1): 48-56
- [12] Martha E, A Kontara-Garduño, Tetsuji Okuda, Watanishi Jimi, Mitsumasa Okada. Ozonation of Trichloroethylene in Acetic Acid Solution with Soluble and Solid Humic Acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2-3): 662-667
- [13] Alexandre Prado G S, Jocilene D. Torres Paolla Martins C, Jonas Pertusati, Lucas B. Bolzon, Elaine A. Faria. Studies on Copper(II)- and zinc(II)-Mixed Ligand Complexes of Humic Acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3): 585-588
- [14] 赵瑶兴,孙祥玉.有机分子结构光谱鉴定[M].北京:科学出版社,2003:1-396