

阜新褐煤中腐植酸的提取

刘莹^① 刘政 刘民 赵杰

(辽宁工程技术大学理学院生物系 辽宁省阜新市中华路 47 号 123000)

摘 要 以阜新褐煤为原料, 采用稀碱法提取腐植酸(HA) 并通过红外光谱分析腐植酸的基本结构, 为今后研究腐植酸的基本结构提供一定参考。实验主要考察了碱液浓度、反应温度、反应时间对腐植酸的提取率的影响, 结果显示, 用 2.0% NaOH 在 50℃ 下反应 75min 可得到最大提取率为 13.696%。

关键词 褐煤; 腐植酸; 提取; 红外光谱

中图分类号: O657.33

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2011)05-2306-04

1 引言

腐植酸(HA)是一类天然有机弱酸,广泛存在于自然界中,主要由黄腐酸、棕腐酸、黑腐酸 3 种组分组成。我国以褐煤、风化煤、泥炭为腐植酸资源的矿产,储量丰富,品位多样,分布较广^[1]。国内外对腐植酸都有研究,美国的名牌产品 Kozgro 液面肥主要是腐植酸盐。据文献报道,腐植酸可提高农作物产量 10%—30%;根据前苏联的试验研究,腐植酸铵可使葡萄增产 45%,土豆增产 15%—18%,蔬菜增产 15%;日本利用硝基腐植酸镁可使番茄增产 13.2%、黄瓜增产 80.3%、大葱增产 20%^[2]。我国起步比较晚,近二十年,国内也已形成多个品牌系列产品。因此,腐植酸在农业上的利用仍然是今后发展的基本方向。

当前在低价煤开发利用中存在综合利用差、资源损失大,产品单一低值,环境污染严重,经济效益差等主要问题。因此充分利用阜新褐煤及煤矸石制备高附加值的腐植酸,即可以充分利用阜新褐煤及煤矸石资源又可以解决当地的环境问题。本文以阜新褐煤为研究材料,采用稀碱法提取腐植酸,以充分利用阜新地区煤炭资源,保护生态环境。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

NaOH, Na₂CO₃, 盐酸均为 AR 级,购于沈阳新西试剂厂。实验用水为蒸馏水。

FA 2104N 电子天平(上海精密科学仪器有限公司);HH-8 数显恒温水浴锅(常州国华电器有限公司);pHS-3C 型精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司);TD 5A-WS 台式低速离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司);HB-H11A 循环水式真空泵(郑州长城科贸有限公司);WQF-510 国产傅里叶红外光谱仪(天津天光光学仪器有限公司)。

2.2 实验方法

称煤样 10g, 分别用自来水 100mL 漂洗杂质两次,再分别用蒸馏水 100mL 洗涤 3 次。将上述洗

① 联系人, 手机: (0) 15941853933; 传真: (0418) 3350577; E-mail: liuyingfx02@126.com

作者简介: 刘莹(1970—), 男, 辽宁省阜新市人, 副教授, 硕士, 主要从事生物化学研究工作。

收稿日期: 2010-10-26; 接受日期: 2010-12-04

涤过的滤渣, 加入一定浓度的碱液(固液比为 1:10g/mL), 在一定的温度条件下搅拌反应一定时间, 然后在 5000r/min 的转速下离心分离 5min, 收集滤液, 然后用水洗涤残渣 3 次, 合并滤液调节 pH 值至 2.0, 析出棕黑色沉淀, 用布氏漏斗抽滤, 收集沉淀物, 然后用蒸馏水洗涤 3 次, 最后将所得沉淀物在 60℃ 下烘干至恒重, 并称重, 计算提取率^[3]。

3 结果与讨论

3.1 NaOH 浓度的影响

按 2.2 实验方法处理后, 分别考察 1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0% 浓度 NaOH 溶液(各 100mL) 对提取率的影响, 在 50℃ 条件下搅拌反应 1.5h, 所得实验结果见图 1。

从图 1 中可知, 腐植酸的提取率随氢氧化钠浓度的增加先急剧增大, 到 1.5% 时, 达到最大, 之后提取率基本保持不变, 说明腐植酸与碱反应基本完全。因此用来提取腐植酸的氢氧化钠溶液浓度为 1.5%。

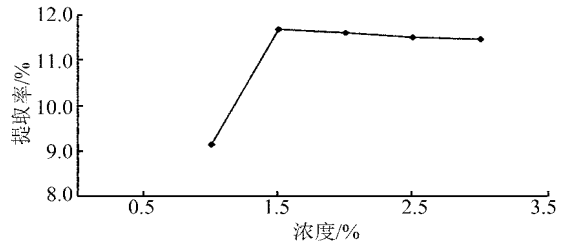


图 1 NaOH 浓度对腐植酸提取率的影响

3.2 反应时间的影响

100mL NaOH 溶液浓度为 1.5%, 在 50℃ 条件下搅拌反应, 取反应时间分别为 30、45、60、75、90min, 反应结果见图 2。

从图 2 中可以看出, 当反应时间为 60min 时, 提取率达最高, 因此合适的反应时间为 60min。从图中还可看出反应时间小于 60min 时, 提取率随着时间的增加而提高, 超过 60min 后, 提取率反而下降, 原因是时间短时, 提取不充分, 时间过长易造成腐植酸的分解使得提取率降低。

3.3 反应温度的影响

加入 1.5% NaOH 溶液 100mL, 分别在 40、50、60、70、80℃ 的条件下搅拌反应 60min, 测得的实验结果见图 3。

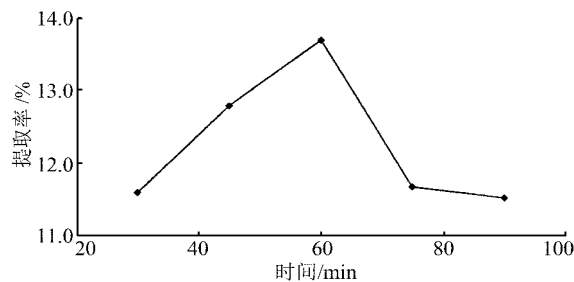


图 2 反应时间对腐植酸提取率的影响

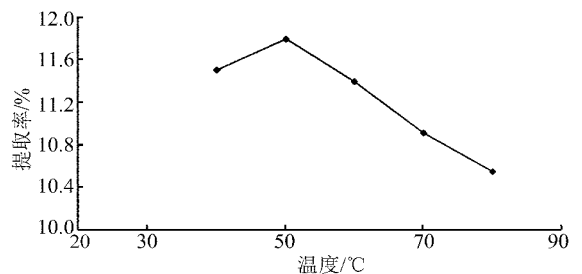


图 3 反应温度对腐植酸提取率的影响

从图 3 中可以看出, 腐植酸的提取率随反应温度的增加先增大, 当达到 50℃ 时, 腐植酸的提取率达最高, 之后提取率下降, 原因是腐植酸热稳定性差, 高温下易分解。

3.4 正交试验

根据单因素试验初步结果, 确定正交试验的各因素范围(见表 1)进行分析^[4]。从表 2 可知, 各因素对化学法提取率影响的主次顺序为: 碱液浓度 > 反应温度 > 反应时间。最佳提取条件是:

$A_3B_2C_3$, 反应时间 75min, 反应温度为 50℃, NaOH 浓度 2.0%。House. All rights reserved. <http://www.c>

表 1 因素水平表

水平因素	反应时间 A (min)	反应温度 B(°C)	碱液浓度 C(%)
1	45	40	1.0
2	60	50	1.5
3	75	60	2.0

表 2 正交试验表

编号	A	B	C	实验产率(%)
1	1	1	1	8.83
2	1	2	2	11.80
3	1	3	3	11.89
4	2	1	2	9.81
5	2	2	3	13.38
6	2	3	1	9.19
7	3	1	3	12.77
8	3	2	1	9.84
9	3	3	2	12.20
K1	10.84	10.47	9.29	
K2	10.79	11.67	11.27	
K3	11.60	10.09	12.68	
R	0.81	1.58	3.39	

3.5 红外光谱分析

取提取的腐殖酸粉末,与 KBr 混合、研磨、压片,用红外光谱仪测定得图 4。根据图 4 中吸收峰的强度以及峰宽和位置,综合实验与相关资料,可以得到以下结论:腐植酸中含有羟基(-OH)、羧基(-COOH)、羰基(-C=O)及氨基等活性官能团,并且有很高的芳香性。结合红外图谱及相关资料的查询也表明腐植酸含有这些活性基^[4,5]。由于腐植酸分子中芳香环和脂肪链上的羧基及羟基存在可离解的氢离子,使其具有酸度和交换容量,这对许多有机物有发生作用的潜在能力。

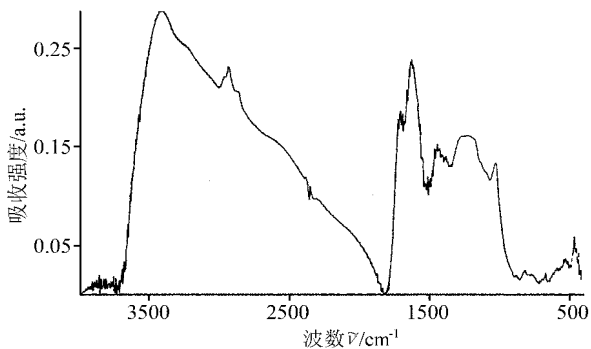


图 4 腐植酸的红外光谱

4 结论

以辽宁省阜新市褐煤为原料提取腐植酸,得出了最优的提取条件:反应温度 50°C,反应时间 75min,2.0%的 NaOH 溶液,提取率为 13.696%。这说明碱溶酸析法制备的腐植酸是一种简单又效果好的方法,可以在工业上大规模进行生产。而且经红外光谱分析得知褐煤腐植酸除含有苯环外,还含有羧基、羟基、氨基及羰基等,因而具有弱酸性、亲水性、配合性和吸附性。

参考文献

- [1] 李仲谨,李铭杰,王海峰等.腐植酸类物质应用研究进展[J].化学研究,2009,20(4):103—107.
- [2] 刘康德.腐植酸应用领域生产现状[J].精细与专用化学品,1999,7(20):13—14.
- [3] 黄金凤,赵义龙,赵金香等.腐植酸的提取及其成分含量测定[J].实验研究,2007,34(5):27—28.
- [4] 赵维民.新疆地区风化煤中各种腐植酸含量的分析[J].新疆化工,2000,20(3):40—41.
- [5] 黄瀛华,王曾辉,杭月珍.煤化学及工艺学实验[M].上海:华东化工学院出版社,1988,58. All rights reserved. <http://www.c>

Extraction of Humic Acid from Fuxin Lignite

LIU Ying LIU Zheng LIU Min ZHAO Jie

(Department of Biology, College of Science, Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning 123000, P. R. China)

Abstract The essential structure of humic acid (HA) was identified by IR spectrum with Fuxin lignite as raw material and extraction of HA by dilute alkali method, that provided reference for investigation of essential structure of HA. The effects of alkali concentration, reaction temperature and reaction time on extraction ratio of HA were investigated. The maximum yield was 13.696% with NaOH concentration of 2.0%, reaction temperature of 50°C and reaction time of 75 min.

Key words Lignite; Humic Acid; Extraction; Infrared Spectrum

拟向作者赠送书刊的通知

——致本刊 2011 年各期每篇论文作者的联系人

各有关联系人同志:

《光电光谱分析》、《邮票上的光谱学和化学史》等书刊是我们编辑出版的两套丛书(外一本),如果你认为对你有帮助的话,可以赠送你两套又一本,或其中一套或一本(邮资自付,可用邮票支付),有意者请来信告知收件人和详细地址,同时将邮票放在挂号信中寄来。

联系地址:北京市延庆石河营东街 10 号楼 201 室 光谱实验室编辑部, 邮政编码: 102100, 电话: (010) 52513126, 电子信箱 (E-mail): gss@chinajournal.net.cn。

光谱实验室编辑部

这套书刊的内容简介如下:

1 《**光电光谱分析**》, 共 4 册, 16 开, 1236 页, 净重 1.7kg, 原价 110 元。只收邮资 11 元, 含挂号费。

第 1 册: 光电光谱分析原理, 30 万字。论述了光电光谱分析的特点和应用范围、激发光源、分光系统、接收系统、计算机、定量分析方法、数据处理等。主要执笔者为南开大学翁永和教授。原价每册 20 元。

第 2 册: 光电光谱仪, 70 万字。介绍了国产的和进口的(美、英、日、德、瑞士等国)光电光谱仪的仪器结构, 特点, 功能, 软件, 日常操作等。由各个公司提供材料, 主要执笔者有长城铝业公司金海泉高级工程师、贵阳钢厂李锦光高级工程师、华山机械厂郝庚民高级工程师、天津师范大学高宝岩副教授、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、大连耐酸泵厂王春德高级工程师、钢铁研究总院谢荣厚教授等。原价每册 40 元。

第 3 册: 光电光谱分析方法和应用, 65 万字。其中有钢铁分析、有色金属分析、地质物料分析、化工环保试样分析, 同位素分析等。主要执笔者由钢铁研究总院韦雅文高级工程师、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师、河南岩石矿物测试中心陈方伦高级工程师、北京铀矿地质研究所谭世源高级工程师、复旦大学杨之昌教授等。原价每册 35 元。

第 4 册: 附录. 光电光谱分析简明手册, 20 万字。介绍了从事光电光谱分析常用的物理-化学常数, 常用分析线波长, 谱线和背景干扰状况, 试样化学处理方法, 计量单位的换算等。由沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师编写, 中国科学院物理研究所赵玉珍研究员等审校。原价每册 15 元。

本书(增刊)比较全面地总结了三十年来我国光电光谱分析工作的经验, 比较集中地反映了各种高新技术和电子计算机在光谱分析中的应用, 是理论与实际密切结合并兼有手册性的著作。

2 《**邮票上的光谱学和化学史**》, 共 4 册, 16 开, 658 页, 净重 1.4kg, 原价 200 元。只收邮资 10 元, 含挂号费。

1. 邮票上的光谱学和化学史, 周开亿等编, 《科学出版社》1991 年出版, 16 开, 158 页, 附有 67 个国家和地区的彩色邮票(复印件, 下同) 176 枚, 原价每册 10 元。

2. 邮票上的化学、光学和光谱学史, 周开亿主编, 《光谱实验室》2006 年第 1 期彩色抽印本(收藏本), 16 开, 64 页, 附有 77 个国家和地区的彩色邮票 314 枚, 原价每册 30 元。

3. 邮票上的科学家——佼佼者之路, 周开亿主编, 《光谱实验室》2007 年第 1 期彩色抽印本(珍藏本), 16 开, 196 页, 附有 91 个国家和地区的彩色邮票 533 枚, 原价每册 70 元。

4. 邮票上的杰出科学家, 周开亿主编, 《光谱实验室》2008 年第 1 期彩色抽印本(珍藏本), 16 开, 240 页, 附有 104 个国家和地区的彩色邮票 515 枚, 原价每册 90 元。

3 《**数理统计在化学、光谱分析中的应用**》, 纳利莫夫著, 余生等译, 16 开, 396 页, 净重 270g, 原价每册 10 元。只收邮资 5 元, 含挂号费。