

# 褐煤磺化腐植酸型超强保水剂的制备及表征

高丽娟, 刘 焕, 徐 妍, 杨小莹, 赵雪飞  
(辽宁科技大学 化工学院, 辽宁 鞍山 114051)

**摘 要:**为获得耐盐性能强、吸水倍率高的保水剂,以丙烯酸、丙烯酰胺和褐煤磺化腐植酸为原料,采用水溶液聚合法合成了褐煤磺化腐植酸型超强保水剂。通过正交试验分析交联剂 N-N 亚甲基双丙烯酰胺 MBA、丙烯酰胺 AM、引发剂过硫酸钾 KPS、褐煤磺化腐植酸 SHA、NaOH、丙烯酸 AA 和温度对保水剂吸水倍率和吸盐水倍率的影响,采用红外光谱、扫描电镜等对制备的褐煤磺化腐植酸保水剂的微观结构进行表征,分析超强保水剂的作用机理。结果表明,褐煤磺化腐植酸保水剂的最佳制备工艺条件为:交联剂 MBA 为 0.0144 g、AM 为 0.1294 g、引发剂 KPS 为 0.0231 g、SHA 为 0.1838 g、NaOH 为 1.1667 g、AA 为 0.3276 g、温度为 85 ℃,此时保水剂的吸水倍率为 2834 g/g,吸盐水倍率为 135 g/g。褐煤磺化腐植酸保水剂表面呈现蜂窝状结构,且有序性较强;褐煤磺化腐植酸与高吸水性树脂分子链接枝到一起,磺基明显增加,褐煤磺化腐植酸参与聚合反应,说明制备的保水剂是化学键合型褐煤磺化腐植酸保水剂。

**关键词:**褐煤磺化腐植酸;保水剂;吸水倍率;吸盐水倍率

中图分类号:TQ322.4;TD849 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2015)01-0061-04

## Preparation and characterization of super absorbent polymer of lignite sulfonated humic acid type

GAO Lijuan, LIU Huan, XU Yan, YANG Xiaoying, ZHAO Xuefei

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

**Abstract:**In order to improve salt tolerance and water absorbency of water-containing polymer, the super absorbent polymer P(AA/AM/SHA) was synthesized by aqueous solution polymerization with acrylic acid (AA), acrylamide (AM) and sulfonated humic acid (SHA). The effects of cross-linking agent (MBA), AM, initiator (KPS), SHA, NaOH, AA and temperature on water absorption were investigated by orthogonal experiment. The microstructure of P(AA/AM/SHA) was characterized with FTIR and SEM. The water containing mechanism was analyzed. The optimal condition was that, the mass of MBA, AM, KPS, SHA, NaOH, AA was 0.0144, 0.1294, 0.0231, 0.1838, 1.1667, 0.3276 g, the temperature was 85 ℃. Under the appropriate condition, the water absorbency of super absorbent polymer was 2834 g/g, the salt water absorbency was 135 g/g. The morphology of P(AA/AM/SHA) was surface mesh structure by SEM. The FTIR showed that SHA took part in polymerization reaction and the P(AA/AM/SHA) was chemically bonded type super absorbent polymer.

**Key words:**lignite sulfonated humic acid; super absorbent polymer; water absorbency; salt water absorbency

## 0 引 言

褐煤是煤化程度仅高于泥炭的低阶煤,其特点是水分高,碳含量低,氧含量高,发热量低,化学反应

性强,机械强度低。我国褐煤储量丰富,占全国煤炭总储量的 13% 左右。褐煤与其他煤种的主要区别在于褐煤均不同程度地含有腐植酸,特别是原生腐植酸<sup>[1]</sup>。腐植酸是一类由 1 个或多个稠环芳核,通

收稿日期:2014-12-20;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.01.014

基金项目:辽宁省教育厅创新团队资助项目(LT2010053);辽宁省煤化工工程技术中心开放基金资助项目(2013-05);辽宁科技大学学科建设资助项目(2013YJSCX05)

作者简介:高丽娟(1962—),女,辽宁鞍山人,教授,博士,从事物理化学教学与煤焦油沥青深加工的研究工作。E-mail:glj62@sina.com

引用格式:高丽娟,刘 焕,徐 妍,等.褐煤磺化腐植酸型超强保水剂的制备及表征[J].洁净煤技术,2015,21(1):61-64,68.

GAO Lijuan, LIU Huan, XU Yan, et al. Preparation and characterization of super absorbent polymer of lignite sulfonated humic acid type[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 61-64, 68.

过桥键连接组成的天然大分子混合物,是构成土壤腐殖质的主要成分。因腐植酸具有生物活性、离子交换性、亲水性、弱酸性、络合吸附性等被广泛应用于农林、农药、肥料、石油和环保等领域<sup>[2-3]</sup>。褐煤含有40%左右的腐植酸,可通过人工氧化方法制备再生腐植酸。褐煤中腐植酸的芳化程度要比土壤腐植酸的芳化程度高,不易被作物吸收,经碱抽提后褐煤腐植酸的结构会更接近土壤腐植酸<sup>[4]</sup>。此外,腐植酸还能吸收土壤中有毒盐类,对作物生长及改良土壤有良好作用。超强保水剂(又称高吸水树脂)是一种高分子聚合物<sup>[5]</sup>,具有适度交联的三维网状结构,可吸收其自身质量上千倍的水<sup>[6]</sup>;将保水剂与土壤混合,不仅能牢牢锁住雨水和灌溉用水,还可促进土壤团粒结构的形成,改善土壤透气性,但其成本较高、耐盐性较差限制了其在农业中的广泛应用<sup>[7]</sup>。将腐植酸与保水剂接枝聚合制备腐植酸保水剂,不仅能充分发挥腐植酸刺激作物生长发育和增强作物抗逆性的作用,还能提高土壤的保水保肥能力,减缓释放肥料的速度,提高化肥利用率<sup>[2]</sup>和保水剂的耐盐性<sup>[7]</sup>,同时降低成本。将腐植酸磺化制成磺化腐植酸,能更好地增加其亲水性能<sup>[8-10]</sup>。张光华等<sup>[9]</sup>、秦磊等<sup>[10]</sup>、马敬昆等<sup>[11]</sup>、田玉川等<sup>[12]</sup>研究了磺化或改性腐植酸型保水剂的制备方法及其性能,指出磺化腐植酸保水剂对农业发展和生态修复具有重要意义。笔者以自制的褐煤磺化腐植酸为原料,采用水溶液聚合法合成了褐煤磺化腐植酸保水剂和褐煤腐植酸保水剂,对比分析了二者的保水能力,并对其微观结构进行表征,以期得到耐盐性能强、吸水倍率高的高吸水树脂。

## 1 试验条件

### 1.1 试验原料和仪器设备

褐煤磺化腐植酸(自制)<sup>[13]</sup>。HH-2数显恒温水浴锅,FA204N电子天平,LD-42离心机,DHG-9108A电热鼓风干燥箱,Jnsl-5600VL扫描电镜,SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵,PHS-25型pH计,WQF-200傅立叶红外光谱仪,FW4-A压片机。丙烯酸AA(化学纯),丙烯酰胺AM(分析纯),N-N亚甲基双丙烯酰胺MBA(分析纯),过硫酸钾KPS(分析纯),盐酸(分析纯),NaOH(分析纯)。

### 1.2 褐煤磺化腐植酸保水剂的制备

分别称取一定量的NaOH、AM和交联剂MBA于小烧杯中,在冰水浴条件下加入少量蒸馏水搅拌

溶解。用小烧杯称取适量褐煤磺化腐植酸,并加入质量分数1.5%的NaOH溶液溶解,得到褐煤磺化腐植酸钠溶液,将溶液加入上述小烧杯中,并将装有褐煤磺化腐植酸钠溶液的烧杯用NaOH溶液洗涤2次,洗涤液一并加入烧杯中,搅拌混匀。用移液管移取定量AA(使用前减压蒸馏除去其中的阻聚剂对苯二酚)在冰水浴条件下缓慢加入到装有混合液的烧杯中,搅拌混匀加快散热。将称取的引发剂KPS(蒸馏水溶解)加入到混合液中,将烧杯洗涤3次,洗涤液一并加入混合液中。将混合溶液搅拌均匀移入容积为250 mL三口烧瓶中,通入N<sub>2</sub>,在温度40℃下磁力搅拌20 min后开始升温,直至生成胶团状物质无法搅拌时停止反应,制得褐煤磺化腐植酸保水剂(SHA)。

### 1.3 保水剂的吸水倍率检测

1) 吸水倍率测定。采用自然过滤法测试保水剂的吸水倍率。称取0.15 g保水剂(0.25~0.425 mm)放入容积为1 L烧杯中,向其中加入去离子水,待树脂吸水饱和后,用筛网将剩余的水滤去。用标准筛称量吸水饱和的保水剂。吸水倍率以 $Q$ 表示<sup>[10]</sup>

$$Q = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

式中, $m_1$ 、 $m_2$ 分别为保水剂吸水前后的质量,g。

2) 吸盐水倍率测定。采用自然过滤法测试保水剂的吸盐水倍率。称取0.15 g树脂(0.25~0.425 mm)放入容积为1 L烧杯中,向其中加入0.9%生理盐水,待树脂饱和后,将未吸收的盐水用筛网漏掉。用标准筛称量吸盐水饱和的保水剂。吸盐水倍率以 $Q'$ 表示<sup>[10]</sup>

$$Q' = (m_2' - m_1') / m_1' \quad (2)$$

式中, $m_1'$ 、 $m_2'$ 分别为保水剂吸盐水前后的质量,g。

### 1.4 试验方法

1) 通过正交试验确定褐煤磺化腐植酸保水剂的最佳制备工艺。试验以AA为聚合单体,MBA为交联剂,向褐煤磺化腐植酸中加入1.5%的NaOH溶液,在引发剂KPS的作用下开始聚合反应。以MBA、AM、KPS、SHA、NaOH、AA、温度为考察因素,采取正交试验确定褐煤磺化腐植酸保水剂的最佳制备工艺。

2) 褐煤磺化腐植酸保水剂的微观结构表征。采用红外光谱、扫描电镜等方法对最佳反应条件下制备的褐煤磺化腐植酸保水剂的微观结构进行表征,分析超强保水剂的作用机理。

## 2 结果与讨论

分别以 MBA、AM、KPS、SHA、NaOH、AA、温度为变量进行七因素三水平试验,正交试验因素设计见表 1,正交试验结果见表 2。通过比较极差大小可判断各因素对指标影响的主次顺序。由表 2 可知,对吸水倍率影响的主次顺序为  $F>B>G>C>E>D>A$ ,即 AA 的影响最大,随后依次为 AM、温度、KPS、NaOH、SHA、MBA。各因素的最优水平为  $A_2B_1C_2D_3$

$E_2F_2G_3$ ,即交联剂 MBA 为 0.0144 g、AM 为 0.1294 g、引发剂 KPS 为 0.0231 g、SHA 为 0.1838 g、NaOH 为 1.1667 g、AA 为 0.3276 g、温度为 85 °C。对吸盐倍率影响的主次顺序为  $G>D>F>C>E>B>A$ ,即温度影响最大,随后依次为 SHA、AA、KPS、NaOH、AM、MBA。各因素的最优水平为  $A_2B_1C_3D_3E_3F_3G_3$ ,即交联剂 MBA 为 0.0144 g、AM 为 0.1294 g、引发剂 KPS 为 0.0260 g、SHA 为 0.1838 g、NaOH 为 1.3125 g、AA 为 0.2625 g、温度为 85 °C。

表 1 正交试验因素水平

水平	因素						
	A MBA 质量/g	B AM 质量/g	C KPS 质量/g	D SHA 质量/g	E NaOH 质量/g	F AA 质量/g	G 温度/°C
1	0.0118	0.1294	0.0202	0.1313	1.0208	0.4378	75
2	0.0144	0.2589	0.0231	0.1575	1.1667	0.3276	80
3	0.0171	0.3883	0.0260	0.1838	1.3125	0.2625	85

表 2 正交试验结果

试验编号	A	B	C	D	E	F	G	$Q/(g \cdot g^{-1})$	$Q'Q/(g \cdot g^{-1})$
1	1	1	1	1	1	1	1	409	51
2	1	2	2	2	2	2	2	2015	69
3	1	3	3	3	3	3	3	477	116
4	2	1	1	2	2	3	3	2060	88
5	2	2	2	3	3	1	1	1004	82
6	2	3	3	1	1	2	2	755	64
7	3	1	2	1	3	2	3	2527	113
8	3	2	3	2	1	3	1	619	80
9	3	3	1	3	2	1	2	450	88
10	1	1	3	3	2	2	1	2560	80
11	1	2	1	1	3	3	2	1459	82
12	1	3	2	2	1	1	3	1288	90
13	2	1	2	3	1	3	2	2174	114
14	2	2	3	1	2	1	3	1323	81
15	2	3	1	2	3	2	1	1127	72
16	3	1	3	2	3	1	2	921	68
17	3	2	1	3	1	2	3	2159	84
18	3	3	2	1	2	3	1	835	66
$k_{11}$	1368.0	1775.7	1277.8	1218.0	1234.0	899.2	1092.3		
$k_{12}$	1407.7	1429.8	1640.5	1338.8	1541.0	1857.2	1295.7		
$k_{13}$	1251.8	822.0	1109.2	1470.7	1252.5	1271.2	1639.5		
$R_1$	155.8	935.7	531.3	252.7	307.0	958.0	547.2		
$k_{21}$	81.1	85.7	77.5	76.2	80.5	76.7	71.8		
$k_{22}$	83.5	79.7	77.8	77.8	78.7	80.3	80.8		
$k_{23}$	83.2	82.7	94.0	94.0	88.8	91.0	95.3		
$R_2$	2.2	6.0	11.5	17.8	10.2	14.3	23.5		

注: $k_{11} \sim k_{13}$ 分别为各因素各水平的吸水倍率的平均值, $R_1$ 为吸水倍率的极差; $k_{21} \sim k_{23}$ 分别为各因素各水平的吸盐倍率的平均值, $R_2$ 为吸盐倍率的极差

制备褐煤磺化腐植酸保水剂的目的在于得到耐盐性能强、吸水倍率高的高吸水树脂。保水剂的保水性主要来源其网络结构,该结构是由丙烯酸和丙烯酰胺聚合而得;保水剂的耐盐性主要是腐植酸作用的结果,此外腐植酸还可促进土壤团粒结构形成,改善土壤透气性,通过离子交换和吸附作用促使 N、P、K 元素和微量元素缓释增效<sup>[10-11,14]</sup>。为了提高保水剂的保水性和耐盐性,应尽量提高丙烯酸、丙烯酰胺和褐煤磺化腐植酸含量。因此,确定褐煤磺化腐植酸保水剂最佳制备工艺条件为:交联剂 MBA 为 0.0144 g、AM 为 0.1294 g、引发剂 KPS 为 0.0231 g、SHA 为 0.1838 g、NaOH 为 1.1667 g、AA 为 0.3276 g、温度为 85 ℃,此时保水剂吸水倍率为 2834 g/g,吸盐水倍率为 135 g/g。

### 3 样品微观结构表征

为对比褐煤磺化腐植酸保水剂的性能,制备了褐煤腐植酸保水剂 P(AA/AM/HA) 和非腐植酸型保水剂 P(AA/AM)<sup>[15]</sup>。

1) 红外光谱表征。以最佳反应条件下制备的褐煤磺化腐植酸保水剂 P(AA/AM/SHA), 褐煤腐植酸保水剂 P(AA/AM/HA) 和丙烯酸/丙烯酰胺保水剂 P(AA/AM) 3 种高吸水树脂为检测对象,将其切成大小均匀的碎块,分别置于烧杯中用蒸馏水连续清洗 3 次,每次 15 min,清洗未反应的单体、无机盐和褐煤磺化腐植酸盐等杂质。然后在烘箱中干燥至恒重后,分别与 KBr 粉末研磨、压片,检测,红外光谱分析如图 1 所示。

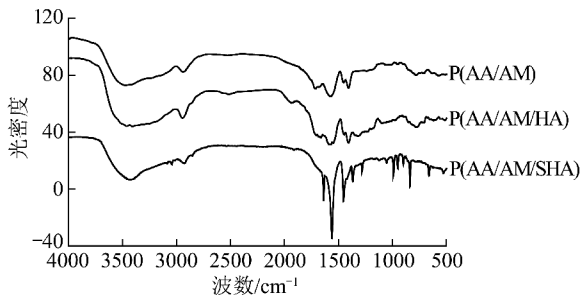


图 1 红外光谱分析

由图 1 可知,P(AA/AM)树脂的 3500~3300  $\text{cm}^{-1}$  归因于丙烯酸的—OH 和丙烯酰胺的—NH<sub>2</sub>, 2935  $\text{cm}^{-1}$  为脂族 C—H 的伸缩振动,1725  $\text{cm}^{-1}$  为羧基的 C=O 伸缩振动,1459  $\text{cm}^{-1}$  为脂肪 CH<sub>2</sub> 变形,1402  $\text{cm}^{-1}$  为酰胺基 C—N 伸缩吸收。P(AA/AM/HA)树脂的 3500~3300  $\text{cm}^{-1}$  归因于丙烯酸的—OH

和丙烯酰胺的—NH<sub>2</sub> 和 HA 中氢键结合的—OH 的特征峰,2933  $\text{cm}^{-1}$  为脂族 C—H 的伸缩振动,1690  $\text{cm}^{-1}$  为羧基的 C=O 伸缩振动,1576  $\text{cm}^{-1}$  为芳香性 C=C 振动峰,1456  $\text{cm}^{-1}$  为脂肪 CH<sub>2</sub> 变形,1402  $\text{cm}^{-1}$  为酰胺基 C—N 伸缩吸收,1301  $\text{cm}^{-1}$  为烷基芳基醚振动,1035  $\text{cm}^{-1}$  为磺酸基振动,表明褐煤腐植酸 HA 接枝到树脂内部,而不是物理填充在树脂中<sup>[12]</sup>。与 P(AA/AM/HA) 相比,P(AA/AM/SHA) 在 1035.68  $\text{cm}^{-1}$  处出现了明显的磺酸基振动峰,振动峰值与改性前相比明显增强,说明改性后分子结构中增加了磺酸基,褐煤磺化腐植酸参与化学反应,制备的褐煤磺化腐植酸保水剂是化学键合型保水剂,不是物理混合型磺化腐植酸保水剂。

2) 扫描电镜分析。将制备的高吸水树脂切成大小均匀的碎块,分别放置于烧杯中用蒸馏水连续清洗 3 次,每次 15 min,清洗未反应的单体、无机盐和褐煤磺化腐植酸盐等杂质。将 P(AA/AM/SHA)、P(AA/AM/HA) 和 P(AA/AM) 在 Jns1-5600VL 型扫描电镜下观察,结果如图 2 所示。

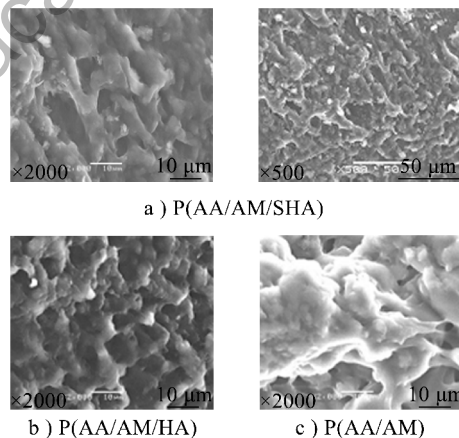


图 2 保水剂扫描电镜图

由图 2 可知,P(AA/AM/SHA) 在 500 倍扫描电镜下扫描时,网状结构特别明显,而当放大到 2000 倍时,样品呈不规则网状结构。P(AA/AM/SHA) 和 P(AA/AM/HA) 表面呈均匀多孔的“蜂窝”状结构,结构疏松;P(AA/AM) 表面结构不均匀,易团聚在一起,网络密度高。说明褐煤磺化腐植酸与聚合物交联在一起参与反应,而不是以物理填充方式存在。

### 4 结 论

1) 以丙烯酸、丙烯酰胺和褐煤磺化腐植酸为原料,采用水溶液聚合合法合成的褐煤磺化腐植酸型超

(下转第 68 页)

- SiO<sub>2</sub> modification to Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 377(1): 134-139.
- [7] Alan J M, Anne G C, Khodakova A Y, *et al.* Cobalt supported on alumina and silica-doped alumina; catalyst structure and catalytic performance in Fischer Tropsch synthesis [J]. *The Journal Comptes Rendus Chimie*, 2009, 12(6): 660-667.
- [8] 孙晓瑜, 张 焱, 鲍 骏, 等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性 Co/SiO<sub>2</sub> 费托合成催化剂的制备及结构表征[J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2009, 33(5): 148-155.
- [9] 穆仕芳, 李德宝, 侯 博, 等. 载体制备方法对 Co/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂结构及费托合成反应性能的影响[J]. *天然气化工*, 2009, 34(4): 7-11.
- [10] Mu S, Li D, Hou B, *et al.* Influence of support preparation methods on structure and catalytic activity of Co/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 133(3): 341-345.
- [11] Hinchiranan S, Zhang Y, Nagamori S, *et al.* TiO<sub>2</sub> promoted Co/SiO<sub>2</sub> catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(4): 455-459.
- [12] Zhang Y, Shinoda M, Tsubaki N. Development of bimodal cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Catalysis Today*, 2004, 93(95): 55-63.
- [13] 李金林, 谢 卫. 二氧化锆助剂对碳纳米管负载钴基催化剂费-托合成催化性能的影响[J]. *中南民族大学学报: 自然科学版*, 2011, 30(2): 1-5.
- [14] 王月伦, 陈建刚, 侯 博, 等. 锆助剂对钴基费托合成催化剂反应性能的影响[J]. *石油化工*, 2008, 37(S): 342-344.
- [15] Zeng S, Du Y, Su H, *et al.* Promotion effect of single or mixed rare earths on cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 13(1): 6-9.
- [16] Dai X, Yu C. Characterization and catalytic performance of CeO<sub>2</sub>-Co/SiO<sub>2</sub> catalyst for Fischer-Tropsch synthesis using nitrogen-diluted synthesis gas over a laboratory scale fixed-bed reactor [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2008, 17(1): 17-23.
- [17] Koizumia N, Sekib H, Hayasakaa Y, *et al.* Application of liquid phase deposition method for preparation of Co/ZrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst with enhanced Fischer-Tropsch synthesis activity: importance of Co-Zr interaction [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 398(2): 168-178.
- [18] Li C, Wang P, Ying W, *et al.* Co-Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst modified with ZrO<sub>2</sub> for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2011, 29(15): 1546-1554.
- [19] Xiong H, Zhang Y, Liew K, *et al.* Catalytic performance of zirconium-modified Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 231(2): 145-151.
- [20] 石利红, 李德宝, 侯 博, 等. 有机改性二氧化硅及其负载钴催化剂的费托合成反应性能[J]. *催化学报*, 2007, 28(11): 999-1002.
- [21] Jia L H, Jia L T, Li D, *et al.* Silylated Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(3): 488-493.
- [22] 闪媛媛, 刘光荣, 李金林. SBA-15 的硅烷化对钴基催化剂费托合成性能的影响[J]. *催化学报*, 2009, 30(11): 1091-1095.

(上接第 64 页)

强保水剂表面呈现蜂窝状结构; 褐煤磺化腐植酸与高吸水性树脂分子链接枝到一起, 是化学键合型褐煤磺化腐植酸保水剂。

2) 褐煤磺化褐煤腐植酸保水剂的最佳制备工艺条件为: 交联剂 MBA 为 0.0144 g、丙烯酰胺 AM 为 0.1294 g、引发剂 KPS 为 0.0231 g、褐煤磺化腐植酸 SHA 为 0.1838 g、NaOH 为 1.1667 g、丙烯酸 AA 为 0.3276 g、温度为 85 ℃。最佳工艺条件下制备的褐煤磺化褐煤腐植酸保水剂, 其吸水倍率为 2834 g/g, 吸盐水倍率为 135 g/g。

#### 参考文献:

- [1] 董洪峰, 云增杰, 曹勇飞. 我国褐煤的综合利用途径及前景展望 [J]. *煤炭技术*, 2008, 27(9): 122-124.
- [2] 童 毅, 陈 坤, 杨睿彬. 腐植酸在环境生态领域中的应用进展 [J]. *腐植酸*, 2014(1): 9-13.
- [3] 张 钊, 周霞萍, 王 杰. 复合碱型腐植酸型煤黏结剂的特性研究 [J]. *洁净煤技术*, 2011, 17(1): 37-40, 50.
- [4] 王 颖, 贾建波, 李风海, 等. 褐煤腐植酸的抽提及其对褐煤吸水性能的影响 [J]. *化学工程*, 2014, 42(2): 61-64.
- [5] 邹新禧. 超强吸水剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [6] 黄占斌. 农用保水剂应用原理与技术 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2005.
- [7] 王立华, 王永利, 赵晓胜, 等. 高吸水性树脂的制备及性能研究 [J]. *煤炭技术*, 2013, 32(4): 205-208.
- [8] 吴红运, 高丽娟, 杨小莹, 等. 褐煤腐植酸磺化改性工艺及表征 [J]. *洁净煤技术*, 2014, 20(6): 42-45.
- [9] 张光华, 刘 龙, 李俊国, 等. 磺化腐植酸接枝改性共聚物合成及性能研究 [J]. *煤炭转化*, 2013, 36(2): 92-96.
- [10] 秦 磊, 王 超, 张 龙. 磺化腐植酸-聚丙烯酸类交联吸水树脂的合成新工艺及性能 [J]. *塑料工业*, 2012, 40(2): 13-16, 63.
- [11] 马敬昆, 蒋淑雨, 蒋庆哲, 等. 改性腐植酸盐-丙烯酰胺-丙烯酸复合吸水树脂制备及性能研究 [J]. *环境工程学报*, 2010, 4(7): 1675-1680.
- [12] 田玉川, 司马义·努尔拉. 丙烯酸-磺化腐植酸吸水树脂的合成 [J]. *合成树脂及塑料*, 2013, 30(6): 68-74.
- [13] 孟凡童, 高丽娟, 陈国燕, 等. 正交设计法研究腐植酸磺化工艺 [J]. *化学工程与装备*, 2014(6): 23-24.
- [14] Shaviv A. Advances in controlled-release fertilizers [J]. *Advances in Agronomy*, 2001, 71: 1-49.
- [15] Gao Lijuan, Wang Shiqiang, Zhao Xuefei. Synthesis and characterization of agricultural controllable humic acid superabsorbent [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(S1): 69-76.