

褐煤腐植酸提取技术及应用研究进展

张传祥^{1,2,3}, 张效铭^{1,2,3}, 程 敢^{1,2,3}

(1. 河南理工大学 化学化工学院, 河南 焦作 454000; 2. 煤炭安全生产河南省协同创新中心, 河南 焦作 454000;
3. 河南省煤炭绿色转化重点实验室, 河南 焦作 454000)

摘要:褐煤由于水分高、热值低、稳定性差等缺点限制了工业化应用。但褐煤腐植酸含量高,从中提取的腐植酸具有较高的生化活性,在工业、农业、医药、环保等领域得到了广泛应用。论述了腐植酸提取技术的研究进展和应用,重点阐述了碱提取法、酸提取法、微生物溶解法提取腐植酸工艺流程和机理。寻找绿色环保、工艺稳定、价格低廉、效率高的提取工艺和扩展腐植酸的应用领域是腐植酸研究的重要方向。

关键词:低品质煤;腐植酸;提取;应用

中图分类号:TQ536.9 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2018)01-0006-07

Research progress on extraction technology and application of lignite humic acid

ZHANG Chuanxiang^{1,2,3}, ZHANG Xiaoming^{1,2,3}, CHENG Gan^{1,2,3}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety, Jiaozuo 454000, China; 3. Henan Key Laboratory of Coal Green Conversion, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Industrialized application of lignite is restricted, due to its high moisture content, low calorific value and poor stability. However, lignite coal contents highly humic acid, and the extraction of humic acid has high biochemical activity, which has been widely used in the fields of agriculture, medicine, environmental protection and other fields. In this paper, the research progress and application on humic acid extraction were reviewed. The process and mechanism of extraction of humic acid by alkali extraction, acid extraction, microorganism were emphatically described. The preparation of the green, stable, low price, high yield humic acid, and its application expansion are the research priority of humic acid.

Key words: low-rank coal; humic acid; extraction; application

0 引 言

腐植酸(humic acid, HA)主要是由动植物遗骸,经过微生物分解、转化和一系列地球物理化学反应形成和积累起来的一类有机高分子聚合物,广泛存在于水体、土壤、泥炭、褐煤、风化煤及页岩等含碳沉积岩中^[1]。腐植酸结构中含有丰富的羧基、酚羟基、羰基、磺酸基和甲氧基等活性含氧官能团,对其酸性^[2]、离子交换性^[3-4]、胶体性能^[5]及络合性能^[6]

有重要的影响。根据腐植酸在酸碱性溶液及有机溶液中溶解度和颜色不同可分为:黄腐酸(FA)、棕腐酸和黑腐酸3类,其分子质量依次递增,从几百到几十万不等。其中黄腐酸既溶于酸又溶于碱;棕腐酸可溶于碱、乙醇和丙酮;黑腐酸只能溶于碱性溶液。按照腐植酸生产方式的不同,可分为原生腐植酸和再生腐植酸(又称次生腐植酸)。

我国褐煤资源丰富,储量占煤炭总储量的55%以上^[7]。由于低阶煤含水量高、热值低、灰分高、稳

收稿日期:2017-12-09;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2018.01.002

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51404098, U1361119);河南省国际科技合作资助项目(152102410047);河南省自然科学基金资助项目(162300410115);中国博士后科学基金第60批面上资助项目(2016M602240);河南省博士后科研项目启动经费(172524)

作者简介:张传祥(1970—),男,河南台前人,教授,博士生导师,主要从事矿物加工、煤基炭材料应用方面的研究。E-mail:zcx223@hpu.edu.cn

引用格式:张传祥,张效铭,程敢.褐煤腐植酸提取技术及应用研究进展[J].洁净煤技术,2018,24(1):6-12.

ZHANG Chuanxiang, ZHANG Xiaoming, CHENG Gan. Research progress on extraction technology and application of lignite humic acid[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(1): 6-12.

定性差、易自燃,一直未被充分利用。传统的低阶煤利用方式以直接燃烧为主,存在较严重的能效和环境问题^[8]。如何实现低阶煤的清洁、高效、高附加值利用对煤炭消费改革意义重大。低阶煤中腐植酸含量为10%~80%,从中提取的腐植酸具有较高生化活性,属于高附加值产品,目前已广泛应用于农业、工业、医药卫生、环境保护及炭材料制备等领域。腐植酸的广泛应用推动了腐植酸提取技术的不断发展,新型提取技术不断涌现。

1 腐植酸提取技术

自德国科学家 Achard 于 1786 年首次从泥炭中提取腐植酸, Vauquelin 与 Thomsom 分别于 1797 年、1807 年用碱液从腐解植物残体和土壤中提取出腐植酸后,人们对腐植酸的研究已有 200 多年的历史。腐植酸提取过程包括提取、纯化、分离,常用的提取方法有碱提取法、酸提取法、微生物溶解法、有机溶剂萃取法等。

1.1 碱提取法

碱提取法(碱溶酸析法)是腐植酸提取的经典方法。腐植酸的羧基(—COOH)、酚羟基(—OH)等酸性含氧功能团首先与碱类物质反应生成可溶性腐植酸盐,然后加酸调节 pH<2, 固液分离,从而达到提纯、分离腐植酸的目的。该反应过程属于离子交换反应,常用的碱性物质有: KOH、NaOH、Na₂CO₃、Na₄P₂O₇、氨水等,其流程如图 1 所示。

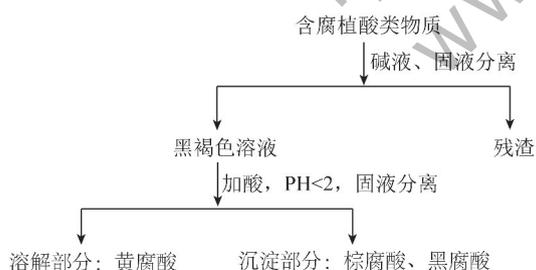


图 1 碱提取法流程

Fig. 1 Alkali extraction method flow chart

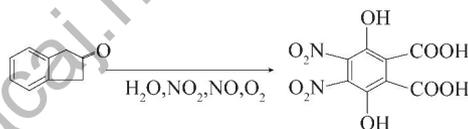
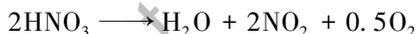
徐东耀等^[9]采用 NaOH 提取褐煤中的腐植酸,结果表明,腐植酸的提取量与 NaOH 浓度、硫酸浓度、浸泡时间密切相关,其中浸泡时间对提取率影响最大。由于 NaOH 会与煤中的钙、镁等盐类反应生成 Ca(OH)₂ 和 Mg(OH)₂,增加了碱耗^[10],相应地增加了腐植酸提取的成本。对此,郭若禹等^[11]采用 KOH、K₂CO₃ 单独及协同提取褐煤中的腐植酸,通过优化制备条件,腐植酸提取率达到 87.2%。García

等^[12]对比了 NaOH 和 Na₄P₂O₇ 提取腐植酸的差异,发现 Na₄P₂O₇ 提取的腐植酸具有官能团多且分子量小的特点。

在腐植酸提取优化研究过程中发现,大量非腐植酸有机质不能得到有效转化,致使 HA 提取率较低,限制了腐植酸的应用进程。近年来,广大科研工作者针对如何提高腐植酸提取率进行了大量研究。其中,采用 HNO₃、空气、H₂O₂ 和水热等对低阶煤预处理可以将煤中某些大分子非腐植酸氧解为较小分子腐植酸,而后采用碱溶酸析法提取腐植酸。空气氧化法具有清洁无污染的优点,但过程较缓慢,效率低下,故常采用 HNO₃、H₂O₂ 进行预处理或水热强化提取腐植酸。

1.1.1 硝酸氧化预处理

Fong 等^[13]认为硝酸氧化煤的反应机理为



王曾辉等^[14]采用硝酸氧化法对煤进行化学降解,通过对煤的组成结构、溶剂抽提性能及表面活性变化分析表明:经 HNO₃ 降解后,煤分子结构遭到破坏,其分子质量显著减小(丙酮抽取物和碱可溶物的相对分子质量为 650 左右),C、H 含量降低,O、N 含量增加。同时,羧基和腐植酸含量增加,水溶液的表面张力下降。崔文娟等^[15]和邢尚军等^[16]研究了 HNO₃ 处理对褐煤中可提取腐植酸含量的影响,结果表明,处理后褐煤芳香环的缩合度和复杂程度降低,羧基含量提高,可提取的腐植酸含量增加。另外,超声联合 HNO₃ 氧化同样可增加再生腐植酸的提取率。高丽娟等^[17]采用超声-硝酸联合法提取腐植酸,结果表明:该方法比单独硝酸氧化法的腐植酸提取率有所提高,且 HNO₃ 用量较少。

硝酸是强氧化剂,虽然可以显著提高腐植酸的产率,但硝基腐植酸应用具有一定的局限性,且后续处理酸污染问题很难解决,限制了硝酸氧化提取腐植酸技术的推广。

1.1.2 H₂O₂ 氧化预处理

由于 H₂O₂ 可以产生氧化性极强的羟基自由基,进入煤分子结构中生成酚羟基,之后转变为醌基,随着氧解反应的进行,芳香环断裂,醌基转化为

羧基,从而增加了褐煤中酸基官能团的含量^[18]。同时, H_2O_2 被还原后产物为水,无二次污染,因此采用 H_2O_2 氧解低阶煤制备腐植酸受到了研究者的关注。

张水花等^[19]采用 H_2O_2 氧化分解寻甸褐煤制备黄腐酸(FA),结果表明, H_2O_2 氧化分解可显著提高褐煤中FA的含量;周孝菊等^[20]采用 H_2O_2 氧解褐煤,研究了 H_2O_2 浓度、液固比、时间对褐煤腐植酸含量的影响,结果表明, H_2O_2 可有效提高褐煤中腐植酸及腐植酸含氧官能团含量。

H_2O_2 预氧化提取腐植酸具有反应快、操作简单、价格低廉、效率高、被还原后产物无二次污染等优点,但 H_2O_2 化学性质不稳定,受热易分解导致利用效率不高,限制了其工业应用。

1.1.3 水热强化抽提

亚临界水是指一定压力(≤ 22.05 MPa)下,水温在沸点(100 °C)和临界点(374 °C)之间,水体仍然保持液态。与普通水相比,随着温度升高,亚临界水具有以下特征^[21-23]:①介电常数降低,表现出类似有机溶剂的特性;②自电离增强, H^+ 和 OH^- 浓度增大,使亚临界水具有酸碱催化功能;③黏度和表面张力降低,利于反应物的接触及有机大分子水解,从而减少传质阻力,提高反应速率。

水热强化抽提腐植酸以亚临界水可以溶解有机物的性质为理论基础,在特制的密闭容器中,水作为反应媒介,对反应容器加热以创造高温、高压反应环境,使通常难溶或不溶的物质溶解^[24]。水热过程中主要发生有机物的降解、水解,水热处理温度对处理过程起决定性作用。刘鹏等^[25]在水热条件下对褐煤的结构变化进行了研究,结果表明:煤有机分子结构中部分弱化学键断裂,含氧官能团减少。常鸿雁等^[26]和王知彩等^[27]研究了水热改质煤的基本性质及其溶胀、抽提、液化性能,IR光谱分析结果表明,水热处理改变了煤分子中氢键等非共价键作用,其中较高温度水热处理将导致醚键、酯键等弱共价键水解和芳环侧链的断裂。贾建波等^[28]采用低阶煤水热法提取腐植酸,考查碱煤比、水煤比、时间及水热温度对腐植酸产率的影响,结果表明:该方法提取的腐植酸具有含氧官能团丰富、分子小、效率高(最优值为91%)等优点。

水热强化抽提具有以下优点:原料无需经干燥等预处理;可溶解绝大多数有机物,效率高;反应在单一相中进行,传质阻力小,利于有机质水解及反应物接触,反应时间短;水作为反应介质,性质稳定、廉

价易得,清洁无污染。但因反应需高温、高压,对反应容器要求高,耗能也很高。

1.2 酸提取法

酸提取法应用鲜见报道,该方法主要用于提取可溶性黄腐酸以及对原料的脱灰预处理。其原理是酸的加入破坏了腐植酸中金属离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等)与酸性官能团的结合,达到提取黄腐酸的目的。常用的酸有盐酸、硝酸、硫酸等。硫酸溶解煤样后生成的硫酸钙微溶于水,很难用水洗净,影响产品质量。张艳玲等^[29]采用盐酸酸洗除去部分金属离子,利用碱溶析法提取HA,显著提高了HA的提取率。陈泽盛^[30]采用酸洗碱溶法,用盐酸溶液浸泡过滤后,蒸馏水冲洗至接近中性或中性,再经碱抽提液抽提后,对碱抽提液升温、减压抽滤得到腐植酸盐(图2),该方法过滤时间缩短,提高了分离效率,但是酸洗过程损失了大量的黄腐酸。

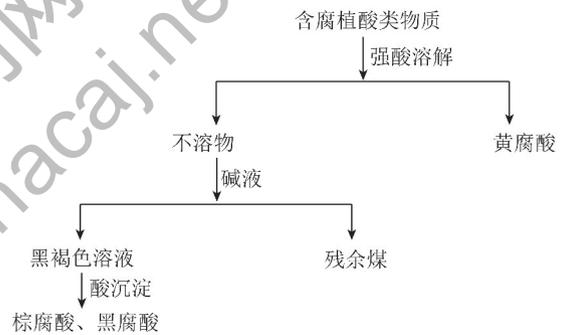


图2 酸提取法流程

Fig. 2 Acid extraction method flow chart

1.3 微生物溶解法

低价煤是由芳香化环组成并由盐桥、脂肪链等连接起来的大分子网状结构化合物,一般很难进入微生物细胞内。因此,其微生物降解是通过微生物分泌到细胞外的部分活性物质起作用^[31]。韩娇娇等^[32]、高同国等^[33]和杨鑫等^[34]研究表明,微生物具有降解低阶煤产生腐植酸的作用。张亚婷等^[35]利用溶煤菌株(黄绿青霉 XK-b、黄杆菌 XK-c)对神府光氧化煤基腐植酸进行了转化,结果发现,XK-c对腐植酸具有直接的溶解能力,腐植酸转化率达36.34%;XK-b转化腐植酸12 d后,黄腐酸产率为66.32%。红外分析表明,黄腐酸转化前后结构十分相似,而棕腐酸和黑腐酸转化前后结构差别显著,前者的羟基、亚甲基和羧基含量减少,后者在芳香度降低的同时羟基和羧基含量增加。微生物溶解法作用机理很多,主要包括:碱作用机理、螯合物作用机理

及酶作用机理。

1.3.1 碱作用机理

微生物生长过程中分泌的碱性物质使煤中酸性基团离子化,达到溶解低阶煤的目的。Strandberg等^[36]在放线菌培养过程中发现,其分泌的胞外物质可将煤液化成一种黑色液体,该物质具有抗蛋白酶的作用且分子质量较小。后续试验发现对煤产生降解作用的物质与微生物分泌的碱性代谢物多肽和多胺等有关。Quigley等^[37]研究发现,真菌在合成培养基上产生的碱性物质可使低阶煤的酸性基团离子化。

1.3.2 螯合物作用机理

微生物分泌的螯合剂和表面活性剂对低阶煤有部分液化作用。Dugan等^[38]认为,褐煤中的多价金属阳离子,在羧基等官能团之间起桥梁作用,微生物产生的螯合剂可与金属离子形成金属螯合物,使煤中的金属脱除,煤结构解体而溶于稀碱,并使生物溶解力增强。陶秀祥等^[31]用云芝降解煤的试验中发现,煤的降解程度与草酸盐有关,草酸盐能螯合煤中的多价金属离子,尤其是 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 等,试验表明,褐煤的金属离子经螯合物作用后,煤的降解性提高,但螯合物仅能降解一部分褐煤。

1.3.3 酶作用机理

微生物分泌的酶(氧化物酶、漆酶、锰过氧化物酶及水解酶等)可以降解木质素,而低阶煤与木质素具有相似的大分子结构,因此微生物分泌的胞外酶可降解低阶煤。煤的微生物降解产物中H、O含量明显升高,C含量下降,且H、O含量随降解时间的增加而增加。研究表明,在煤生物降解过程中主要发生氧化水解反应。姚菁华^[39]利用从腐木中筛选的真菌F8产生的木质素过氧化物酶、漆酶和锰过氧化物酶,其具有降解木质素的能力,对褐煤的液化产物、氧化煤及液化后的剩余煤进行分析。表明真菌作用下氧化煤发生了氧化分解反应,产物分子量降低,C和O含量减少,且产物中有较多简单的芳香族化合物。王德培等^[40]通过细菌(白腐菌)和真菌(枯草芽孢杆菌)降解褐煤,结果表明,微生物降解后的褐煤腐植酸含量达到40.8%,认为褐煤天然降解过程先是细菌利用小分子利于物质生长,随后真菌生长产生胞外酶对褐煤进一步降解,得出利用细菌和真菌混合培养降解褐煤效果最好的结论。

微生物溶解法具有清洁无污染、反应条件温和、产品生化活性高等优点;但其生产周期长、效率低、

微生物培养条件苛刻,易变质失活。

制备腐植酸过程中加入催化剂也可以提高腐植酸的产率^[18]。解田等^[41]探索了向风化煤中添加润湿活化剂以提高腐植酸产率的方法;张悦熙等^[42]研究了活化条件对褐煤水溶性腐植酸产率的影响,影响大小的顺序为活化剂浓度>活化剂温度>时间。闫宝林等^[43]分别采用超声辅助热沉淀法和水热法制备片状纳米CuO和棒状CuO催化剂,以 H_2O_2 为氧化剂,催化氧化风化煤制取腐植酸,结果表明,2种形貌的纳米CuO均可提高腐植酸产率;吴钦泉等^[44]采用KOH和熔融尿素的活化及络合工艺,对风化煤中的惰性腐植酸进行脲碱双效活化,结果显示活化后的样品与未处理的样品相比,总腐植酸含量增加4%~6.4%,游离腐植酸含量增加2.6%~3.9%,水溶性腐植酸含量提升15.67~25.75倍。

2 腐植酸的应用

2.1 在农业领域的应用

无机肥料的过量使用、不平衡施肥所导致的土壤板结、退化沙化等问题日益突出,究其原因主要是有机肥料使用量减少,氮磷钾搭配不合理造成的。因此推广应用有机肥尤为重要。

腐植酸类肥料(简称腐肥)是以HA为主体,配比氮磷钾及其他微量元素制成的有机肥料。腐植酸类肥料具有以下功能:①刺激作物生理代谢。HA含有的活性基团可使作物的过氧化氢酶和多酚氧化酶活性增强,从而促进作物生长发育^[45];②改良土壤结构。HA可以提高土壤交换容量,调节土壤pH值,使土壤疏松,调节土壤水、肥、气、热状况^[46],达到修复土壤的目的;③提高养分利用率。HA含有大量的羧基和酚羟基等活性基团,可与各种肥料形成螯合物或络合物,进行离子交换和物理吸附等,从而起到蓄水保肥、提高肥料利用率的作用^[47];④增强作物抗逆性。腐植酸可以提高作物的抗寒^[48]、抗旱^[49]、抗盐碱^[50]能力。

2.2 在工业和环保领域的应用

腐植酸类物质在工业领域的应用广泛:①钻井泥浆处理剂,增加泥浆的稳定性和流体性;②锅炉防垢剂和重金属离子吸附剂,腐植酸对金属离子具有很强的螯(络)合能力,可高效净化金属离子,改善水质^[51-52];③混凝土减水剂^[53];④蓄电池阴极膨胀剂^[54];⑤废气吸收剂,腐植酸盐具有较高的pH值、比表面积,且孔结构发达,可用做烟气脱硫脱

硝和有害气体的吸收剂^[55-56]。此外,腐植酸还可以做选矿剂、表面活性剂、絮凝剂、陶瓷添加剂等。

2.3 在医药领域的应用

目前,腐植酸是国家二级保护药材,腐植酸药理研究和临床试验表明,其在抗炎、抗病毒、增强免疫力及抗癌、止血方面具有显著的作用^[57]。黄腐酸分子质量小(相对分子质量小于600),官能团丰富,生化活性高,溶解性好,渗透力强,作用于机体后,通过抑制(或激活)酶系统,调节机体新陈代谢。腐植酸是一种成分复杂的混合物,其药效与提取方法、产品纯度有很大关系。因此,腐植酸在医药领域的应用,首先需要经过临床验证及毒理性检验^[58]。

2.4 在炭材料制备上的应用

腐植酸的组成和结构决定了其在炭材料制备方面应用前景广阔。本课题组研究发现,煤系腐植酸及腐植酸盐结构疏松、孔隙结构发达、反应活性高,是制备层次孔炭的潜在前驱体^[59]。利用腐植酸、腐植酸钾经简单处理即可制备出具有层次孔结构的多孔炭,且可以通过改变工艺条件对其孔结构进行调控^[60]。腐植酸一步活化法制备的多孔炭具有878 m²/g的比表面积,0.7~2 nm的微孔,3.5~4.5 nm的中孔和500 nm的大孔,其在3 mol/L的KOH电解液中比电容达265 F/g,在5 A/g的大电流密度下,比电容仍高达203 F/g^[61]。另外,本课题组以腐植酸为原料,通过还原氧化法成功制备腐植酸基石墨^[62],并成功合成石墨烯^[63],应用于超级电容器、锂离子电池、CO₂吸附、水处理等方面。

3 展 望

煤尤其是低品质煤是腐植酸的重要来源。腐植酸在农业、工业、环保、医药等行业应用广泛。加大对煤中腐植酸的提取力度,对于煤炭的高效、清洁利用具有十分重要的作用。近年来,随着科研工作者对腐植酸研究的深入,众多提取、分离、分级、检测技术日渐成熟,然而腐植酸的分子结构、形成机理与生理活性尚无定论。因此,腐植酸的研究任重而道远。寻找绿色环保、工艺稳定、价格低廉、效率高的提取工艺和扩展腐植酸的应用领域将是腐植酸研究的重要方向。

参考文献(References):

[1] 周萍霞,曾完成. 腐植酸应用中的化学基础[M]. 北京:化学工业出版社,2007.

- [2] 王立东. 腐植酸的理化特性及其在农业上的应用[J]. 种植技术顾问,2014(3):82-82.
- [3] 赵旭. 木质基腐植酸在金属废水处理中的应用研究[D]. 呼和浩特:内蒙古农业大学,2015.
- [4] KOSTIC I, ANDJELKOVIC T, ANDJELKOVIC D, et al. Interaction of cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) with humic-like ligands studied by ESI-MS and ion-exchange method[J]. Journal of the Serbian Chemical Society, 2015, 81: 94-94.
- [5] ANGELICO R, Ceglie A, HE J Z, et al. Particle size, charge and colloidal stability of humic acids coprecipitated with ferrihydrite[J]. Chemosphere, 2014, 99(1): 239-247.
- [6] 王怀亮,田俊. 腐植酸与Pb²⁺络合条件及络合量的研究[C]//第八届全国绿色环保肥料(农药)新技术、新产品交流会论文集. 北京[s.n], 2009.
- [7] 赵鹏,李文博,梁江朋,等. 低阶煤提质技术现状及发展建议[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(1): 37-40.
- ZHAO Peng, LI Wenbo, LIANG Jiangpeng, et al. Status and development suggestion of low rank coal upgrading technologies[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 37-40.
- [8] 苏天雄. 浅谈我国低阶煤资源分布及其利用途径[J]. 广东化工, 2012, 39(6): 133-134.
- SU Tianxiong. Briefly on the distribution and utilization of low-rank coals resources in China[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(6): 133-134.
- [9] 徐东耀,徐小方,王岩,等. 提取褐煤中腐植酸的新方法[J]. 煤炭加工与综合利用, 2007(2): 29-32.
- XU Dongyao, XU Xiaofang, WANG Yan, et al. A new method for extraction of humic acid from lignite[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2007(2): 29-32.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 煤中腐植酸产率测定方法:GB/T 11957-2001[S]. 北京:中国标准出版社, 2001.
- [11] 郭若禹,张盼,马鸿文. 赤峰某地褐煤制取腐植酸钾实验研究[J]. 应用化工, 2017, 46(9): 1720-1722.
- GUO Ruoyu, ZHANG Pan, MA Hongwen. Preparation of potassium humate from brown coal of Chifeng: An experimental study[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(9): 1720-1722.
- [12] GARCÍA D, CEGARRA J, ABAD M. A comparison between alkaline and decomplexing reagents to extract humic acids from low rank coals[J]. Fuel Processing Technology, 1996, 48(1): 51-60.
- [13] FONGS S, SENG L, MAT H B, et al. Reuse of nitric acid in the oxidative pretreatment step for preparation of humic acids from low rank coal of Mukah, Sarawak[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007, 18(1): 41-46.
- [14] 王曾辉,高晋生,许震,等. 煤的化学降解: II. 煤硝酸降解的研究[J]. 燃料化学学报, 1991(2): 163-169.
- [15] 崔文娟,牛育华,廉玉起,等. 从煤炭中提取腐植酸的工艺及其结构研究[J]. 化肥工业, 2017, 44(1): 24-30.
- CUI Wenjuan, NIU Yuhua, LIAN Yuqi, et al. Study of process of extracting humic acid from coal and its structure[J]. Chemical

- Fertilizer Industry, 2017, 44(1): 24-30.
- [16] 邢尚军, 刘方春, 杜振宇, 等. 硝酸处理对褐煤中可提取性腐植酸含量及其吸附特性的影响[J]. 土壤学报, 2009, 46(3): 488-493.
- [17] 高丽娟, 杨小莹, 王世强, 等. 超声-硝酸联合法提取褐煤腐植酸工艺[J]. 光谱实验室, 2013, 30(6): 2955-2959.
- GAO Lijuan, YANG Xiaoying, WANG Shiqiang, et al. Extraction process of humic acid from lignite by ultrasonic-nitrate[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(6): 2955-2959.
- [18] YANG L, LIANG G, ZHANG Z, et al. Sodium alginate/ Na^+ -recratorite composite films: Preparation, characterization, and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 114(2): 1235-1240.
- [19] 张水花, 李宝才, 成飞翔. 褐煤氧解制备煤基腐植酸的工艺及产物性质[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(21): 5245-5248.
- ZHANG Shuihua, LI Baocai, CHENG Feixiang. Producing humic acids from brown coal with hydrogen peroxide and properties of the products[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2014, 53(21): 5245-5248.
- [20] 周孝菊, 易芸, 何志艳, 等. H_2O_2 氧解对褐煤腐植酸及含氧官能团的影响[J]. 应用化工, 2016, 45(10): 1869-1872.
- ZHOU Xiaoju, YI Yun, HE Zhiyan, et al. Effect of H_2O_2 to humic acid and oxygen-containing functional groups of lignite[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(10): 1869-1872.
- [21] 戚聿妍, 王荣春. 亚临界水中化学反应的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(10): 3557-3562, 3608.
- QI Yuyan, WANG Rongchun. Chemical reaction in subcritical water[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(10): 3557-3562, 3608.
- [22] 薄采颖, 周永红, 胡立红, 等. 超(亚)临界水热液化降解木质素为酚类化学品的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(11): 185-190.
- BO Caiying, ZHOU Yonghong, HU Lihong, et al. Progress in production of phenolic compounds via hydrothermal liquefaction of lignin in supercritical and subcritical water[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(11): 185-190.
- [23] 吴仁铭. 亚临界水萃取在分析化学中的应用[J]. 化学进展, 2002, 14(1): 32-36.
- WU Renming. Application of subcritical water extraction in analytical chemistry[J]. Progress in Chemistry, 2002, 14(1): 32-36.
- [24] 施尔畏, 夏长泰. 水热法的应用与发展[J]. 无机材料学报, 1996, 11(2): 193-206.
- [25] 刘鹏, 周扬, 鲁锡兰, 等. 先锋褐煤在水热处理过程中的结构演绎[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(2): 129-137.
- LIU Peng, ZHOU Yang, LU Xilan, et al. Structural evolution of Xianfeng lignite during hydrothermal treatment[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(2): 129-137.
- [26] 常鸿雁, 徐文娟, 张德祥, 等. 加压力水蒸气下年轻煤脱氧改质的研究[J]. 煤炭转化, 2005, 28(1): 25-29.
- CHANG Hongyan, XU Wenjuan, ZHANG Dexiang, et al. Study on the deoxy-modification of low rank coals under pressurized vapour conditions[J]. Coal Conversion, 2005, 28(1): 25-29.
- [27] 王知彩, 水恒福, 张德祥, 等. 水热处理对神华煤质的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(5): 524-529.
- WANG Zhicai, SHUI Hengfu, ZHANG Dexiang, et al. Effect of hydrothermal treatment on some properties of Shenhua coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(5): 524-529.
- [28] 贾建波, 陈丽薇, 刘全润, 等. 一种提高褐煤腐植酸抽提率的方法: CN105461758A[P]. 2016-05-17.
- [29] 张艳玲, 高建仁, 胡兆平, 等. 山西某地风化煤中腐植酸的提取研究实验[J]. 山东化工, 2016, 45(3): 17-19.
- ZHANG Yanling, GAO Jianren, HU Zhaoping, et al. Experiment research on extraction of humic acid from Shanxi province weathered coal[J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(3): 17-19.
- [30] 陈泽盛. 浅析由风化煤制备腐植酸钠的几个问题[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 1994(4): 48-50.
- [31] 陶秀祥, 尹苏东, 周长春. 低阶煤的微生物转化研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2005, 33(9): 63-67.
- TAO Xiuxiang, YIN Sudong, ZHOU Changchun. Research and development of microbial conversion for low-rank coal[J]. Coal Science and Technology, 2005, 33(9): 63-67.
- [32] 韩娇娇, 张涛, 林青, 等. 新疆低阶煤溶煤菌的分离与鉴定[J]. 新疆农业科学, 2017, 54(6): 1130-1136.
- HAN Jiaojiao, ZHANG Tao, LIN Qing, et al. Bacteria isolation and identification of Xinjiang low-rank coal solvent[J]. Xinjiang Agricultural Sciences, 2017, 54(6): 1130-1136.
- [33] 高同国, 姜峰, 杨金水, 等. 低阶煤降解微生物菌群的分离及降解产生的黄腐酸特性研究[J]. 腐植酸, 2011(2): 6-10.
- GAO Tongguo, JIANG Feng, YANG Jinshui, et al. Isolation of low-rank coal degraded bacterial consortia and characterization of the degraded fulvic acids[J]. Humic Acid, 2011(2): 6-10.
- [34] 杨鑫. 褐煤的微生物降解及其黄腐酸特性的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [35] 张亚婷, 孟庆宇, 周安宁. 微生物对神府光氧化煤基腐植酸的转化[J]. 化学与生物工程, 2009(7): 79-82.
- [36] STRANDBERG G W, LEWIS S N. Factors affecting coal solubilization by the Bacterium *Streptomyces setonii*, 75V12 and by alkaline buffers[J]. Applied Biochemistry & Biotechnology, 1988, 18(1): 355-361.
- [37] QUIGLEY D R, WARD B, CRAWFORD D L, et al. Evidence that microbially produced alkaline materials are involved in coal biosolubilization[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1989, 20(1): 753-763.
- [38] DUGAN P R, MCILWAIN M E, QUIGLEY D, et al. Approaches to cleaning and conversion of coal through bioprocessing[L/OL]. US: Research Gate, 1989 [2017-12-09]. https://www.researchgate.net/publication/255549465_Approaches_to_cleaning_and_conversion_of_coal_through_bioprocessing.

- [39] 姚菁华. 褐煤的微生物解聚研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2014.
- [40] 王德培,高振中,伊波. 多种微生物分解褐煤产腐植酸的研究[C]//全国化学工程与生物化工年会. 长沙:[s.n],2005.
- [41] 解田,段永华. 以风化煤为原料制取腐植酸盐的工艺研究[J]. 内蒙古石油化工,2008,34(5):4-5.
XIE Tian,DUAN Yonghua. Study on humates from weathered coal[J]. Inner Mongolia Petrochemical,2008,34(5):4-5.
- [42] 张悦熙,索全文,胡秀云,等. 活化条件对褐煤中水溶性腐植酸含量的影响[J]. 腐植酸,2011(3):10-12.
ZHANG Yuexi,SUO Quanyi,HU Xiuyun, et al. Effect of activation conditions on content of water soluble humic acid in lignite[J]. Humic Acid,2011(3):10-12.
- [43] 闫宝林,鹿剑,孟俐利,等. 不同形貌纳米 CuO 催化氧化风化煤制取腐植酸的研究[J]. 腐植酸,2016(4):16-21.
YAN Baolin,LU Jian,MENG Lili, et al. Preparation of humic acid by catalytic oxidation of weathered coal with different morphologies of nano-CuO[J]. Humic Acid,2016(4):16-21.
- [44] 吴钦泉,路艳艳,陈士更,等. 风化煤腐植酸活化效果研究及其缓释肥生产工艺探讨[J]. 腐植酸,2016(4):30-33.
WU Qinquan,LU Yanyan,CHEN Shigeng, et al. Research on the activation effects of weathered coal humic acid and discussion about the production process of its slow-release fertilizer[J]. Humic Acid,2016(4):30-33.
- [45] 孙晓然,边思梦,尚宏周,等. 腐植酸有机无机复合土壤调理剂对白菜生长及产量的影响[J]. 腐植酸,2016(1):8-11.
SUN Xiaoran,BIAN Simeng,SHANG Hongzhou, et al. Effects of humic acid organic-inorganic complex soil conditioner on the growth and yield of Chinese cabbage[J]. Humic Acid,2016(1):8-11.
- [46] 张海莲,常蕊芹,张莲晓,等. 腐植酸多功能可降解液态地膜在棉田中的应用研究[J]. 腐植酸,2007(1):40-46.
ZHANG Hailian,CHANG Xinqin,ZHANG Lianxiao, et al. Application research of humic acid multifunctional degradable mulch film in cotton[J]. Humic Acid,2007(1):40-46.
- [47] 马献发,张继舟,于志民. 二次正交旋转组合设计优化腐植酸液肥饱和和溶解复配工艺的研究[J]. 腐植酸,2011(3):16-21.
MA Xianfa,ZHANG Jizhou,YU Zhimin. Study of optimizing humic acid liquid fertilizer complex process of saturation by quadratic orthogonal rotation design[J]. Humic Acid,2011(3):16-21.
- [48] JINDO K,MARTIM S A,NAVARRO E C, et al. Root growth promotion by humic acids from composted and non-composted urban organic wastes[J]. Plant and Soil,2012,353(1/2):209-220.
- [49] ANJUM S A,WANG L,FAROOQ M, et al. Fulvic acid application improves the maize performance under well-watered and drought conditions[J]. Journal of Agronomy and Crop Science, 2011,197(6):409-417.
- [50] EL-KHAWAGA A S. Effect of anti-salinity agents on growth and fruiting of different date palm cultivars[J]. Asian Journal of Crop Science,2012,5(1):65-80.
- [51] 刘丹丹,邓何,郭庆时,等. 腐植酸在油田钻井液中的应用[J]. 腐植酸,2012(3):11-17.
LIU Dandan,DENG He,GUO Qingshi, et al. The application of humic acid in oil field drilling fluids[J]. Humic Acid,2012(3):11-17.
- [52] NASCIMENTO F H,MASINI J C. Influence of humic acid on adsorption of Hg(II) by vermiculite[J]. Journal of Environmental Management,2014,143:1-7.
- [53] 阙元昌. 秸秆为原料的水溶性生物大分子硫酸单酯盐混合物的合成及减水性能研究[D]. 厦门:厦门大学,2016.
- [54] Huusken R. Anti-sulphation pasting mats for lead-acid batteries; U. S. Patent Application 15/316,235[P]. 2015-06-17.
- [55] SUN Z,TANG B,XIE H. Treatment of waste gases by humic acid[J]. Energy & Fuels,2015,29(3):1269-1278.
- [56] 孙志国. 腐植酸钠吸收烟气中 SO₂ 和 NO₂ 的实验及机理研究[D]. 上海:上海交通大学,2011.
- [57] 刘娜,齐景伟,安晓萍,等. 腐植酸类物质在动物生产中应用的研究进展[J]. 中国畜牧兽医,2013,40(11):79-83.
LIU Na,QI Jingwei,AN Xiaoping, et al. Research progress on application of humic acid substances in animal production[J]. China Animal Husbandry & Veterinary Medicine,2013,40(11):79-83.
- [58] 张水花,李宝才,张惠芬,等. H₂O₂ 氧解褐煤产腐植酸的试验研究[J]. 安徽农业科学,2012,40(15):8677-8679.
ZHANG Shuihua,LI Baocai,ZHANG Huifen, et al. Experimental study on the production of humic acids from brown coal using hydrogen peroxide[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012,40(15):8677-8679.
- [59] 王力,张传祥,段玉玲,等. 含氧官能团对活性炭电极材料电化学性能影响[J]. 电源技术,2015,39(6):1248-1250.
WANG Li,ZHANG Chuanxiang,DUAN Yuling, et al. Effects of oxygen functional groups on electrochemical performance of activated carbon[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2015,39(6):1248-1250.
- [60] HUANG G,KANG W,XING B, et al. Oxygen-rich and hierarchical porous carbons prepared from coal based humic acid for supercapacitor electrodes[J]. Fuel Processing Technology,2016,142:1-5.
- [61] XING B,HUANG G,CHEN Z, et al. Facile preparation of hierarchical porous carbons for supercapacitors by direct carbonization of potassium humate[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2017,21(1):263-271.
- [62] HUANG G,LIU Q,KANG W, et al. Potassium humate based reduced graphite oxide materials for supercapacitor applications[J]. Electrochimica Acta,2016,196:450-456.
- [63] XING B,YUAN R,ZHANG C, et al. Facile synthesis of graphene nanosheets from humic acid for supercapacitors[J]. Fuel Processing Technology,2017,165:112-122.