

煤炭加工与环保

腐植酸型煤黏结剂活化高效提取工艺研究

崔国星，孔元良，张启卫

(三明学院 化学与生物工程系，福建 三明 365004)

摘要：针对传统碱抽提工艺从褐煤中抽提出碱不溶物腐植酸钙、腐植酸镁提取率低的现状，采用酸为活化剂，将碱不溶腐植酸盐转化为腐植酸，再以碱为抽提剂，制取腐植酸钠型煤黏结剂。研究酸活化—碱抽提工艺的活化酸、抽提碱的种类，反应时间，反应温度等条件对黏结剂黏度和腐植酸提取率的影响，筛选出了适宜从褐煤中制取腐植酸钠的工艺参数。结果表明，从褐煤中提取腐植酸作为型煤黏结剂以 HCl 作为酸活化剂，用 NaOH 提取效果比 Na_2CO_3 更好。酸活化反应时间 60 min，酸活化和碱提取反应温度采用 85~95 °C 为宜。在 90 °C 下，褐煤经 HCl 活化 60 min 后，再用 NaOH 抽提 1 h，腐植酸提取率可从传统碱抽提工艺的 55.9% 提高到酸活化—碱抽提工艺的 96.7%。

关键词：腐植酸；黏结剂；褐煤；酸活化；碱抽提；型煤

中图分类号：TQ536 文献标志码：A 文章编号：0253-2336(2012)06-0113-04

Research on Activation High Efficient Extraction Technique of Humic Acid Briquette Binder

CUI Guo-xing, KONG Yuan-liang, ZHANG Qi-wei

(Department of Chemical and Biological Engineering, Sanming University, Sanming 365004, China)

Abstract: According to the traditional alkali extraction technique hard to alkali insoluble calcium humate, magnesium humate and others extracted from lignite and the lower extraction rate status, with acid applied to as an activator, alkali-insoluble humate was converted to humic acid. Then with alkali applied as an extraction agent, sodium humate type briquette binder could be extracted. The paper had a study on the active acid, type of the extracted alkali, reaction time, reaction temperature and other conditions of the acid activation—alkali extraction technique affected to the viscosity of the binder and the extraction rate of humic acid. The technical parameters suitable for the sodium humate extracted from lignite were screened. The results showed that with the humic acid extracted from the lignite as the briquette binder with HCl as an acid activator, the extraction effect with NaOH would be better than Na_2CO_3 . The acid activated reaction time as 60 minutes and the reaction temperature of the acid activation and the alkali extraction would be best in 85~95 °C. Under the temperature of 90 °C, after 60 minutes HCl activation of the lignite, with NaOH extraction for one hour, the extraction rate of humic acid could be improved from the 55.9% of the traditional alkali extraction technique to 96.7% of the acid activation—alkali extraction technique.

Key words: humic acid; binder; lignite; acid activation; alkali extraction; briquette

我国化工、化肥、冶金、燃气等行业中大量使用块煤，但随着机械化采煤程度的提高，粉煤比例逐渐增大。因此发展型煤，以型煤代替块煤，使生产原料粉煤化，提高煤炭资源利用率，

是一项适用的洁净煤技术之一^[1-2]。腐植酸是一种天然有机物质，由碳、氢、氧、氮等元素组成，含有芳香核、羟基、羧基、羰基、醌基、甲氧基等活性基团，具有弱酸性、胶体性、吸附

收稿日期：2011-12-03；责任编辑：代艳玲

基金项目：福建省科技计划重大资助项目（2010H6020）；福建省高校服务海西资助项目（HX200803）；福建省科技计划资助项目（2010H2006）

作者简介：崔国星（1961—），男，福建莆田人，副教授，高级工程师，硕士。E-mail: fjsmcgx@163.com

网络出版时间：2012-06-15 10:27:00；网络出版地址：http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20120615.1027.201206.113_030.html

引用格式：崔国星，孔元良，张启卫. 腐植酸型煤黏结剂活化高效提取工艺研究 [J]. 煤炭科学技术，2012, 40 (6): 113-116.

性、络合性等特点^[3]。褐煤中含有的腐植酸碱溶为腐植酸钠，亲水性强、黏结能力好。在成型过程中，外力作用使煤粒间紧密接触，腐植酸分子使煤粒间的分子间力得以加强而成型^[4]。用腐植酸钠溶液作为型煤黏结剂，具有黏结性好，无毒，用量少，制备和燃烧过程均不产生二次污染等优点。腐植酸黏结剂的提取工艺简单，制作的型煤气化性能良好，能满足气化的要求，且褐煤资源丰富，价格相对低廉，因此得到广泛应用。目前工业上，对腐植酸型煤黏结剂制取普遍采用传统碱抽提工艺，其中腐植酸钙、腐植酸镁为碱不溶物，腐植酸提取率低，造成腐植酸资源浪费^[5]。以往研究集中在制取腐植酸固体产品上^[6-7]，采用酸活化—碱抽提相结合的工艺制取腐植酸型煤液态黏结剂的研究，还未见报道。基于此，笔者以褐煤为原料，采用酸活化—碱抽提工艺制取型煤黏结剂，比较了 HCl、H₂SO₄ 对褐煤中腐植酸钙、腐植酸镁的活化效果及 NaOH、Na₂CO₃ 对腐植酸碱提取效果，探讨了酸活化反应时间，酸活化和碱提取反应温度等条件对型煤黏结剂制取的影响，筛选出适宜从褐煤中提取腐植酸钠的工艺参数。对传统碱抽提工艺与酸活化—碱抽提工艺提取效果进行比较，并对抽提腐植酸钠工艺方法进行了讨论，以期为从褐煤中提取腐植酸，制取型煤黏结剂的生产技术提供参考。

1 试 验

1.1 材料与仪器

试验原料为来自山东的褐煤，经粉碎至 0.25 mm 以下，在 105~110 ℃下烘干 2~4 h，密封保存备用。所用试剂包括无水碳酸钠、氢氧化钠、盐酸、硫酸，以上物质均为分析纯。试验仪器有 NDJ-5S 数字旋转式黏度计、SYP 智能玻璃恒温水浴、T-1000 电子天平。

1.2 试验过程与方法

1) 试验步骤。①取一定量褐煤和水放于烧杯中，用适量稀盐酸或硫酸对褐煤进行活化处理，使不溶于碱的腐植酸钙、腐植酸镁等转化为游离腐植酸；②往酸活化处理后的褐煤中加适量碱，使其中的腐植酸转化为腐植酸钠糊状胶体，用作型煤黏结剂；③测定糊状胶体黏结剂的黏度。

2) 分析方法。按 GB/T 11957—2001《腐植酸容量分析法》分析腐植酸钠（腐植酸）含量。

2 结果与讨论

2.1 褐煤中碱不溶腐植酸含量测定

用焦磷酸钠提取出褐煤中总腐植酸，用 NaOH 提取出褐煤中含有的游离腐植酸和可溶腐植酸；按 GB/T 11957—2001《腐植酸容量分析法》分析腐植酸含量。碱不溶腐植酸含量（腐植酸钙、腐植酸镁等）为总腐植酸含量与可溶腐植酸含量差值。经测试，总腐植酸质量分数为 52.06%，其中碱可溶腐植酸质量分数 31.21%，碱不溶腐植酸质量分数 20.85%。

2.2 酸活化—碱抽提工艺条件探讨

1) 活化酸种类对黏结剂提取效果的影响。试验选用盐酸和硫酸对褐煤进行活化处理，考察 2 种酸对褐煤中腐植酸钙、腐植酸镁的活化效果。具体步骤：称取 2 份各 80 g 的褐煤粉，分别放入 250 mL 烧杯中，加入 150 mL 蒸馏水，略加热搅拌使褐煤粉溶解，分别加入质量分数 37% 的盐酸 12.14 mL 和质量分数 98% 的 H₂SO₄ 3.94 mL 及 9.00 mL 蒸馏水，使 2 种酸等 H⁺ 物质的量，恒温 90 ℃ 加热 60 min 后，略冷却后，分别加入 14.48 g NaOH 溶于 50 mL 蒸馏水的碱液，恒温 90 ℃ 加热 60 min 后，适量补充蒸馏水弥补蒸发损失水，制得糊状胶体黏结剂，放入恒温水浴，将溶液冷却后至 30 ℃，用 NDJ-5S 数字旋转式黏度计测定黏结剂溶液的黏度，其结果分别为 38.20、2 152.00 mPa·s。

从理论上分析 HCl 提取效果应比 H₂SO₄ 更好，因为 H₂SO₄ 与腐植酸钙、腐植酸镁反应生成 CaSO₄、MgSO₄ 会附着在反应物褐煤和生成物腐植酸的表面，阻止反应进一步进行，所以一般采用 HCl 为酸活化剂。但是从黏结剂黏度来看，硫酸的效果却比盐酸好。分析其原因是反应生成的 CaSO₄、MgSO₄ 在溶液中为黏稠物，对黏结剂黏度有贡献。硫酸价格相对低廉，所以对从褐煤中提取腐植酸作为型煤黏结剂也可考虑以 H₂SO₄ 为酸活化剂。

2) 碱种类对黏结剂提取效果的影响。试验选用 NaOH 和 Na₂CO₃ 对活化后的褐煤进行碱抽提，考察 2 种不同种类碱对腐植酸提取效果的影

响。具体步骤: 称取2份各80 g的褐煤粉, 分别放入250 mL烧杯中, 各加入100 mL蒸馏水, 略加热搅拌使褐煤粉溶解, 分别加入质量分数37%盐酸12.14 mL, 恒温90 °C加热60 min后, 略冷却后, 分别加入14.48 g NaOH和19.20 g Na₂CO₃溶于50 mL蒸馏水的碱液, 使2种碱等OH⁻物质的量, 恒温90 °C加热60 min后, 适量补充蒸馏水弥补蒸发损失水, 放入恒温水浴, 将溶液冷却至30 °C后, 测定黏结剂溶液的黏度, 其结果分别为1 260、560 mPa·s。

从理论分析, NaOH的碱性比Na₂CO₃强, 用NaOH提取效果应更好^[8]。试验用NaOH碱抽提时, 提取效果也更好, 两者一致。所以一般采用NaOH为碱抽提剂, 但从经济方面考虑, Na₂CO₃价格低廉, 所以工业上也可考虑采用Na₂CO₃为碱抽提剂。

3) 酸活化反应时间对黏结剂提取效果的影响。采用不同酸活化反应时间对褐煤进行活化, 考察酸活化反应时间对酸活化效果的影响。试验在反应温度为90 °C, 酸活化反应时间为20、40、60、80、100 min下进行。具体步骤: 称取5份各80 g的褐煤粉, 分别放入250 mL烧杯中, 各加入100 mL蒸馏水, 略加热搅拌使褐煤粉溶解, 分别加入质量分数37%盐酸12.14 mL, 恒温90 °C加热20~100 min后, 略冷却后, 分别加入14.48 g NaOH溶于50 mL蒸馏水的碱液, 恒温90 °C加热60 min后, 适量补充蒸馏水弥补蒸发损失水, 放入恒温水浴, 将溶液冷却至30 °C后, 测定黏结剂溶液的黏度, 结果如图1所示。

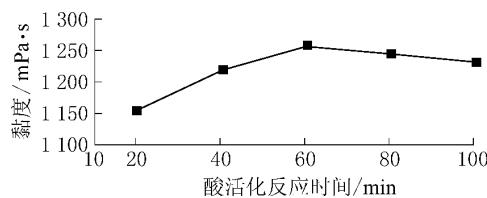


图1 酸活化反应时间对黏结剂溶液黏度的影响

从图1可见, 适宜的酸活化反应时间为60 min, 酸活化反应时间延长后会发生腐植酸分解, 使溶液的黏度略有下降, 但酸活化反应时间对黏结剂溶液的黏度的影响并不明显。工业上采用45~75 min酸活化反应时间均能取得较好的提取结果。

4) 反应温度对黏结剂提取效果的影响。在不同反应温度下对褐煤进行酸活化和碱抽提, 考察反应温度对腐植酸提取效果的影响。试验在反应时间为60 min, 酸活化和碱提取反应温度分别为60、70、80、90、100 °C条件下进行。具体步骤: 称取5份各80 g的褐煤粉, 分别放入250 mL烧杯中, 各加入100 mL蒸馏水, 略加热搅拌使褐煤粉溶解, 分别加入质量分数37%盐酸12.14 mL, 恒温60~100 °C加热60 min后, 略冷却后, 分别加入14.48 g NaOH溶于50 mL蒸馏水的碱液, 恒温90 °C加热60 min后, 适量补充蒸馏水弥补蒸发损失水, 放入恒温水浴, 将溶液冷却至30 °C后, 测定黏结剂溶液的黏度, 结果如图2所示。

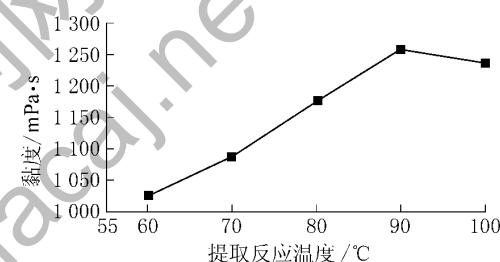


图2 反应温度对黏结剂溶液黏度的影响

由图2可见, 酸活化和碱提取反应温度85~95 °C时, 黏结剂溶液的黏度达到较高值, 之后便下降, 分析其原因是温度过高, 使腐植酸分解。所以酸活化和碱提取反应温度采用85~95 °C为宜。

2.3 传统碱抽提与酸活化-碱抽提工艺提取效果比较

工业上普遍采用的传统腐植酸碱抽提工艺, 将腐植酸转化为腐植酸钠, 作为型煤黏结剂, 但褐煤中含有的腐植酸钙、腐植酸镁为碱不溶物, 无法利用。酸活化-碱抽提工艺, 采用盐酸活化处理后, 使不溶于碱的腐植酸钙、腐植酸镁转化为游离的腐植酸, 再用碱将腐植酸转化为腐植酸钠, 可提高腐植酸提取率和型煤黏结剂黏度。

用传统碱抽提工艺或酸活化-碱抽提工艺从褐煤样中抽提的提取液, 参照GB/T 1957—2001《腐植酸容量法》分析, 将提取液中的可溶腐植酸钠在强酸性溶液中转化为不溶腐植酸, 用重铬酸钾将腐植酸中的碳氧化成二氧化碳, 剩余重铬酸钾用硫酸亚铁铵标准溶液滴至砖红色。根据硫酸亚铁铵消耗量和腐植酸含碳比, 计算腐植酸的提取率 r :

$$r = w_A / (w_H m_A) \times 100\%$$

$$w_A = \frac{3(V_0 - V_1)c}{1000R_e} \frac{a}{b}$$

式中: w_A 为提取液样中腐植酸质量, g; w_H 为褐煤质量, g; m_A 为总腐植酸含量, %; V_1 为滴定试液所消耗的标准硫酸亚铁铵溶液的体积, mL; V_0 为滴定空白所消耗的标准硫酸亚铁铵溶液的体积, mL; c 为硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, mol/L; R_e 为腐植酸的含碳比, 褐煤和低变质程度烟煤中腐植酸的含碳比为 0.59; a 为碱抽提液的总体积, mL; b 为测定时所取试液的体积, mL。

传统碱抽提工艺提取和酸活化-碱抽提工艺提取都重复 3 次, 取平均值, 传统腐植酸碱抽提工艺, 提取率仅为 55.9%, 酸活化-碱抽提工艺的提取率为 96.7%, 有大幅度的提高。

2.4 抽提腐植酸钠工艺比较

1) 酸活化-碱抽提工艺。在褐煤中加入水搅拌溶解, 加热 80~90 °C, 先用稀盐酸对褐煤进行酸活化处理 45 min, 使不溶于碱的腐植酸钙、腐植酸镁转化为游离的腐植酸; 酸用量参照不溶性的腐植酸量及反应化学计量比确定, 由于不同的褐煤相对分子质量不同, 且难于估计, 工业上加酸量可用溶液酸度控制, 加入酸至 pH=2; 继而在混合液中加入碱液, 加热 80~90 °C, 反应 45 min, 使混合液中腐植酸转化为钠盐溶于水; 碱用量参照游离的腐植酸、活化酸量及反应化学计量比, 由于不同的褐煤相对分子质量不同, 且难于确定, 工业上加碱量可用溶液碱度控制, 加入碱至 pH=11~12。

酸、碱的合适用量可减少不必要的消耗及提高提取效果。该工艺核心是根据碱不溶物量调节酸活化过程加酸量。加酸量不足, 碱不溶物转化不完全, 对碱不溶的腐植酸提取效果较差。加酸量过量, 碱抽提时多耗碱量, 且可能导致碱抽提时碱量不足, 使得提取效果反而不如无酸活化的传统碱抽提法, 这在试验中得到验证。本工艺中不对黏稠的溶液过滤分离, 工业上较适用。

2) 碱抽提-碱不溶物-酸活化-碱抽提工艺。在褐煤中先加入碱液, 生成腐植酸钠溶液, 收集滤液; 剩下的滤渣用酸活化处理, 使不溶于碱的腐植酸钙、腐植酸镁转化为游离的腐植酸, 在混合液中加入碱液, 使腐植酸转化为腐植酸钠, 混合液与第一步得到的腐植酸钠溶液, 即为黏结剂。两步

法腐植酸型煤黏结剂提取工艺, 不会将褐煤中的腐植酸钠先酸化再碱化, 耗酸碱量少。采用两步法抽提工艺, 可提高型煤黏结剂提取率。但该工艺更复杂, 需对黏稠溶液过滤分离, 在工业上不易实现。

3 结 论

1) 褐煤中存在不溶于碱的腐植酸钙、腐植酸镁, 碱不溶物腐植酸质量分数为 20.85%。采用传统碱抽提工艺, 无法抽提碱不溶物, 腐植酸提取率仅为 55.9%。采用盐酸活化处理, 可提高腐植酸型煤黏结剂黏度和提取率, 酸活化-碱抽提工艺的腐植酸提取率为 96.7%。

2) 以 HCl 为酸活化剂, 使不溶于碱的腐植酸钙、腐植酸镁转化为游离的腐植酸, 制取型煤黏结剂。采用 NaOH 比 Na₂CO₃ 对酸活化后的褐煤进行碱抽提, 对腐植酸提取效果好。酸活化反应时间达一定后对酸活化效果的影响不大, 适宜的酸活化反应时间为 60 min。适宜酸活化和碱提取反应温度为 80~90 °C。

3) 腐植酸钠型煤黏结剂提取工艺采用碱抽提-碱不溶物-酸活化-碱抽提工艺效果比酸活化-碱抽提工艺略好。虽然酸活化-碱抽提工艺耗酸碱量较大, 但工艺更简单, 提取率能满足要求, 避免了黏稠溶液过滤分离, 工业上宜采用。

参考文献:

- [1] 崔国星, 王文生, 张启卫. 型煤移动床富氧连续气化系统的热力学分析 [J]. 武汉工程大学学报: 自然科学版, 2009, 31 (7): 9~12, 29.
- [2] 詹俊怀, 崔国星, 刘德和, 等. 型煤固定床富氧连续气化试验运行分析 [J]. 洁净煤技术, 2012, 18 (2): 46~49, 55.
- [3] XING B S, LIU J D, LIU X B, et al. Extraction and Characterization of Humic Acids and Humin Fractions from a Black Soil of China [J]. Pedosphere, 2005, 15 (1): 1~8.
- [4] 李登新, 吴家珊, 宋永玮. 煤与黏结剂的相互作用和型煤抗压强度的关系 [J]. 煤炭转化, 1992, 15 (4): 76~82.
- [5] 曹文华, 瑞行松, 赵红丽. 风化煤活化制备高纯腐植酸的研究 [J]. 唐山师范学院学报, 2001, 23 (5): 19~21.
- [6] 徐东耀, 徐小方, 王岩, 等. 提取褐煤中腐殖酸的新方法 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2007 (2): 29~32, 58.
- [7] 李静萍, 许世红, 陈峰, 等. 天祝褐煤酸活化法制备腐植酸 [J]. 甘肃高师学报, 2006, 11 (5): 122~124.
- [8] 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.