云南大学学报(自然科学版),2024,46(0):1~8 DOI: 10.7540/j.ynu.20230417
Journal of Yunnan University: Natural Sciences Edition

H_2O_2+KOH 氧解云南褐煤提取黄腐酸实验研究

袁申富[1**], 原照然[1], 尚睿航[1], 邓　晋[1], 杨　太[1], 丁　锐[1], 马　航[2], 王国栋[2]
(1. 云南大学 化学科学与工程学院,自然资源药物化学教育部重点实验室,化学化工国家级实验教学示范中心(云南大学),云南 昆明　650091; 2. 云南云天化股份有限公司,云南 昆明　650100)

摘要:研究采用 H_2O_2 与碱液混合氧化法从褐煤中提取黄腐酸(FA),在 H_2O_2 的氧解活化作用下探究不同碱液(NaOH、KOH)对 FA 提取的影响,选用 KOH+H_2O_2 对 FA 进行混合氧化提取,通过滴加消泡剂控制反应速率,同时对提取条件进行优化,在最优条件下(50 ℃ 下反应 2.5 h)FA 产率达 40.00%. 利用 UV、IR、TG 对不同条件下提取的 FA 进行结构分析,对比发现 KOH+H_2O_2 氧解法提取的 FA 具有官能团丰富、相对分子质量小、不饱和度低等特点,对 K^+和 H_2O_2 在提取过程中发挥的作用进行合理推测. 利用 Py-GC/MS 对 FA 进行裂解,通过裂解产物对 FA 的结构组成进行分析,认为 FA 可能由醋酸、3-糠醛等结构构成,还含有直接提取得到的小分子丝氨酸. 根据表征结果提出桥键、含氧官能团、不饱和键的氧化反应过程,为褐煤的资源化利用和混合氧解提高 FA 产率提供借鉴意义.

关键词:褐煤; 黄腐酸提取; 分子结构; 提取剂; 氧解机理
中图分类号:TD849.2　　**文献标志码:**A　　**文章编号:**0258−7971(2024)00−0001−08

中国作为煤炭大国,有着丰富的褐煤储备,褐煤因具有易开采、价格低等特点受到重视,但其存在水分高、热值低、灰分大导致的燃烧能量利用率低以及环境污染问题,阻碍了褐煤的大规模开发[1-2]. 因此,高效利用褐煤资源的研究成为近年来的热点问题,同时也是迈向国家“双碳”目标的重要一步.

褐煤中存在高含量的腐殖酸,腐殖酸因分子结构大小和溶解性可分为:黑腐酸、棕腐酸、黄腐酸[3-5],对这些高附加值的产品进行加工提取是褐煤高效利用的重要途径之一. 黄腐酸(Fulvic acid, FA),是腐殖酸中相对分子质量较小的物质,能溶于稀碱、酸和水,其稀溶液是呈黄色或棕黄色的有机弱酸混合物. FA 官能团多,成分复杂,结构多样,使其在工业、农业、养殖业和医疗中发挥了很大的作用. 现有的提取方法主要分为碱溶酸析法[6,7],硫酸丙酮法[8],硫酸酸析法[9],电渗析法,发酵法,化学氧解法等.

马力通等[6]在不同的碱性条件下以碱溶酸析法提取 FA,在优化提取工艺后,FA 的提取率仍然低于 10%,该方法操作简单、成本低,可用于工业化生产,但产品产率、纯度较低. Gong 等[10]在微波场将褐煤氧化降解制备 FA,FA 的提取率最高为 35.03%,该方法绿色环保、高效、产率高,但需要在微波的条件下才可完成,工业化比较困难. 而目前对于褐煤氧解反应过程的探究多集中在羧酸官能团[11],并且在考虑 H_2O_2 体系时对 O_2、KOH 存在的协同作用探究较少.

本研究结合碱溶酸析法和化学氧解法,使用 NaOH、KOH 和 H_2O_2 等试剂对 FA 进行组合提取,在最优条件下 FA 产率得到显著提高;对制备的 FA 进行了多种分析表征,得到了 FA 大量官能团、物质组成和分子片段的信息,加深对 FA 的了解,基于上述信息推测了褐煤氧化断键的反应过程,揭示了 H_2O_2 与 KOH 在反应过程中的协同作用机制.

1　实验部分

1.1　仪器与试剂　气相色谱仪(Agilent-7890B,安捷伦科技有限公司);分析天平(先行者 CP214,奥

收稿日期:2023-11-04;　**接受日期:**2024-03-07
基金项目:国家自然科学基金(21968037);云南省基础研究项目(202301bf070001-010);国家级大学生创新训练项目(202310673093).
** **通信作者:**袁申富(1984−),男,云南人,副教授,博士生导师,主要从事煤和生物质热解、气化、催化热解及反应器开发的研究. E-mail: yuanshenfu@ynu.edu.cn.

豪斯有限公司);循环水真空泵(A-1000S, EYELA 东京理化器械);电热鼓风干燥箱(101-1A, 天津市泰斯特仪器有限公司);磁力搅拌器(85-2A, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司);电热恒温水浴锅(XMTD-4000 北京市永光明医疗仪器有限公司).

双氧水、浓硫酸、硫酸亚铁铵、重铬酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾,均为分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司,实验用水为超纯水(UP 水).

1.2 原料预处理 本研究的原料为云南先锋煤矿褐煤. 实验前,将褐煤粉碎、筛分为 0.216 ~ 0.301 mm (60 ~ 80 目),然后在 105 ℃ 真空干燥箱中干燥 24 h 后,放置于干燥皿中冷却备用.

1.3 黄腐酸的提取 准确称取 0.500 0 g 预处理后的褐煤于锥形瓶中,加入一定量的 KOH 溶液后,放入磁力搅拌,将 H_2O_2 溶液和消泡剂缓慢滴入瓶中,持续 30 min,以 20 r/min 的转速在 60 ℃ 下反应 150 min,反应结束后通过抽滤将固体残渣和含有黄腐酸的溶液进行分离,然后在含有黄腐酸的溶液中加入浓硫酸酸化至 pH 为 1.0 ~ 1.2 析出 FA 沉淀. 实验流程见图 1.

1.4 FA 含量分析 采用中华人民共和国国家标准矿物源黄腐酸测定方法《矿物源黄腐酸含量的测定》GB/T 3476—2017 对黄腐酸含量进行分析.

1.5 表征方法

1.5.1 紫外光谱(UV) 称取 FA 0.010 0 g 溶于 10 mL 纯水,选择使用 10 mm 石英比色皿在紫外可见分光光度计上扫描记录 200 ~ 800 nm 光谱曲线.

1.5.2 红外光谱(IR) 使用傅里叶变换红外光谱仪(Nicoletis10),在 4 000 ~ 400 cm^{-1} 之间对研磨后的 FA 进行光谱扫描.

1.5.3 热重分析(TG) 采用岛津 DTG-60/DTG-60A 差热热重同步分析对提取的 FA 进行热重分析,升温速率为 10 ℃/min,终温为 800 ℃,载气使用氮气,气体流速为 200 mL/min.

1.5.4 热裂解-气相色谱-质谱联用法分析(Py-GC/MS) 采用热裂解-气相色谱-质谱联用法(Py-GC/MS)分析黄腐酸的组成和结构,裂解初始温度为 50 ℃,升温速率为 2000 ℃/s,最终裂解温度为 500 ℃,保温时间 6 min,载气为高纯氦气(99.999%),载气流速 144 mL/min,其中 GC-MS 接口处温度控制在 280 ℃ 左右;离子源为 EI 源;扫描范围(m/z): 29 ~ 500;电子能量: 70 eV;标准图谱库: NIST-14.

2 结果与讨论

2.1 原料分析 见表 1.

2.2 NaOH、KOH、H_2O_2 对 FA 的提取 实验结果如图 2(a)所示,随着 NaOH 溶液浓度增加,FA 的提取效果呈现先上升后下降的趋势,当 NaOH 的浓

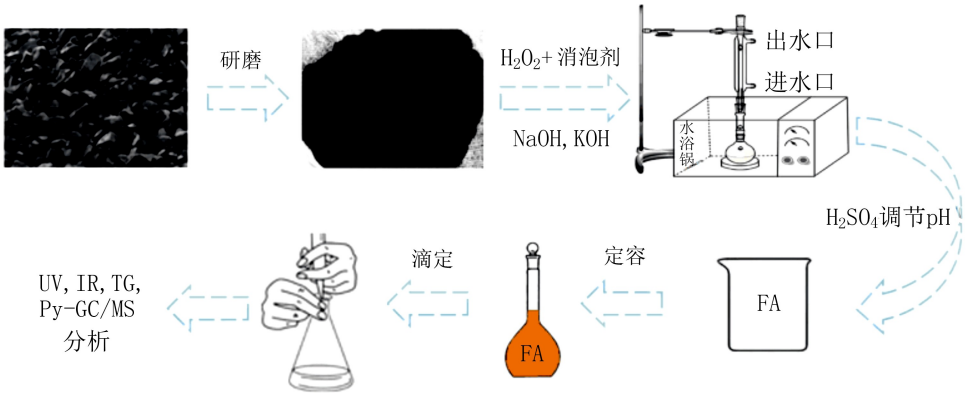


图 1 实验流程

Fig. 1 Experimental flow

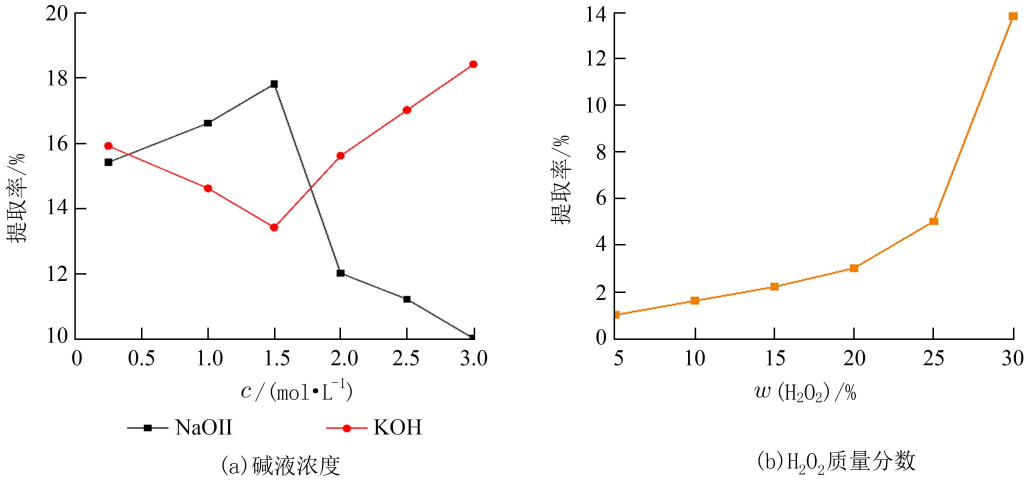
表 1 先锋褐煤原料分析结果

Tab. 1 The analysis results of lignite feedstock from Xianfeng coal mine

w/%

工业分析				元素分析 daf			
w_{*ad}	$w_{挥daf}$	$w_{灰d}$	w_{cdaf}	C	H	N	O^n+S
11.31	53.42	4.09	46.58	63.91	4.53	1.94	29.62

w_{*ad}: 空气干燥基水分; $w_{挥daf}$: 干燥无灰基挥发分; $w_{灰d}$:干燥基灰分; w_{cdaf}: 干燥无灰基固定碳; daf: 干燥无灰基; n: 差减法



(a) 碱液浓度　　(b) H_2O_2质量分数

图 2　FA 产率影响因素

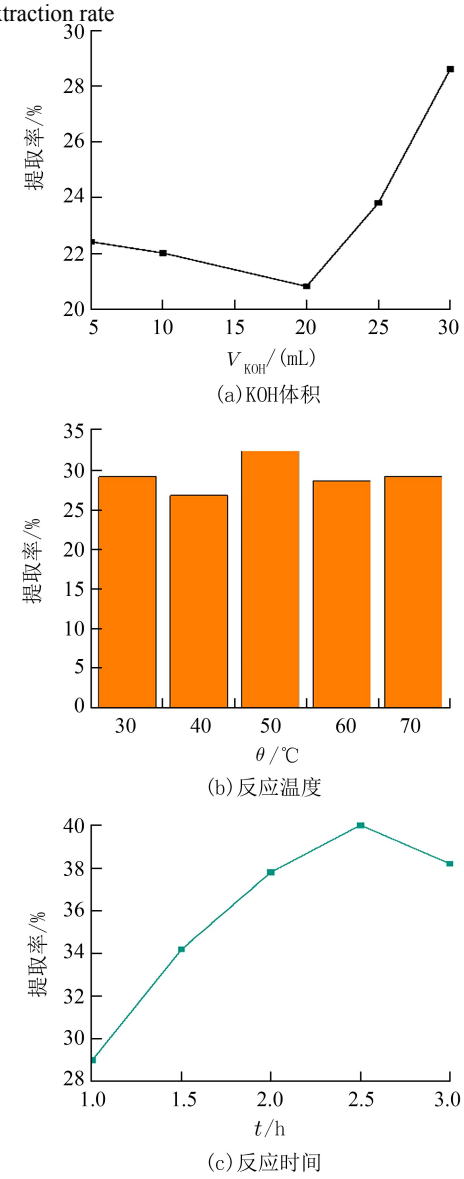
Fig. 2　Factors affecting FA extraction rate

度为 1.5 mol/L 时, 其提取效果最好, FA 产率达 17.82%; 实验发现, KOH 相较于 NaOH 有着更佳的提取效果, 当 KOH 溶液浓度为 3 mol/L 时, 产率达到了 18.42%. 故选用 3 mol/L 的 KOH 溶液用于后续实验.

在采用 H_2O_2 氧解 FA 时发现 [图 2(b)], H_2O_2 溶液质量分数越高效果越好, 而目前实验室所采用的 H_2O_2 质量分数最高为 30%, 在此条件下 H_2O_2 氧解 FA 的产率最高为 13.82%.

2.3　KOH 与 H_2O_2 混合对 FA 的提取　量取 15 mL 质量分数 30% 的 H_2O_2 溶液, 加入 3 mol/L 的 KOH 对 0.5 g FA 进行混合提取, 对固液比、提取时间、反应温度进行优化, 结果如图 3(a)所示. 随着 KOH 的加入 FA 的产率呈现出上升趋势, 当 KOH 加入的体积为 30 mL 时, FA 的产率最高达到 28.62%. 反应温度对产率也有一定影响, 如图 3(b)所示, 当反应温度为 50 ℃ 时, FA 产率最高达 32.40%. 当反应 2.5 h 后, FA 的产率最高达到 40.00%, 故 0.5 g 褐煤在 50 ℃ 下用 15 mL 质量分数为 30% 的 H_2O_2、30 mL 3 mol/L KOH 溶液混合提取 2.5 h, 有着最高的产率(40.00%).

2.4　光谱分析　如图 4(a)所示, 在 H_2O_2 活化作用下所提取的 FA 均存在强的 π→π*和 n→π*紫外信号[11], 这表明 H_2O_2 的加入增加了提取物中杂原子的含量; π→π*信号的降低证明 K^+可以减短共轭骨架, 破坏不饱和体系. 在 215 nm 左右出现了明显的肩峰, 对应脂肪族羧酸和酯的紫外吸收, 各组 E2/E3 值分别为 6.22、4.80、5.22、2.78, E2/E3 值大意味着相对分子质量小[12], 一定程度上可以体现裂解能力强弱, KOH 组最弱, H_2O_2 的分解效果较



(a) KOH体积

(b) 反应温度

(c) 反应时间

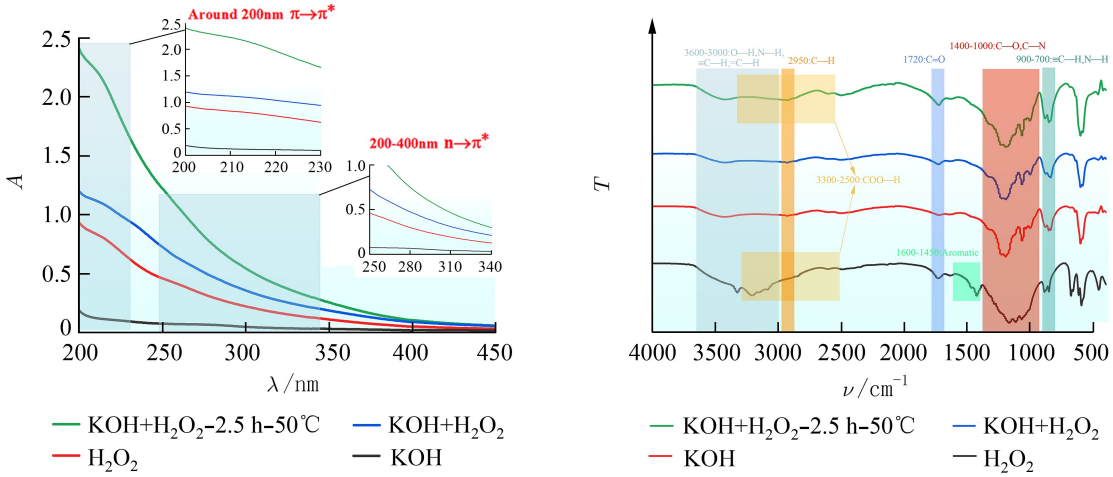
FA 为 0.5 g.

图 3　实验条件优化

Fig. 3　Optimisation of experimental conditions

好,混合后 H_2O_2 增强了 KOH 的分解能力,分解效果最强;由图 4(b)中红外光谱可以发现,不同条件下提取的 FA 均含有 O—H, N—H, =C—H, C—O, C—N, C=O 等官能团结构[13], H_2O_2 单独氧解的 FA 具有最明显羧酸吸收峰 COO—H,其他两组则没有明显信号,这暗示着 K^+具有减少羧酸的作用,而 H_2O_2 则能产生氧化环境,促进产生更多羧酸结构,并随着反应时间的增长,羧酸的特征峰增强. 此外,仅采用 H_2O_2 氧解的 FA 存在芳香结构,这印证了 K^+对不饱和体系的破坏作用.

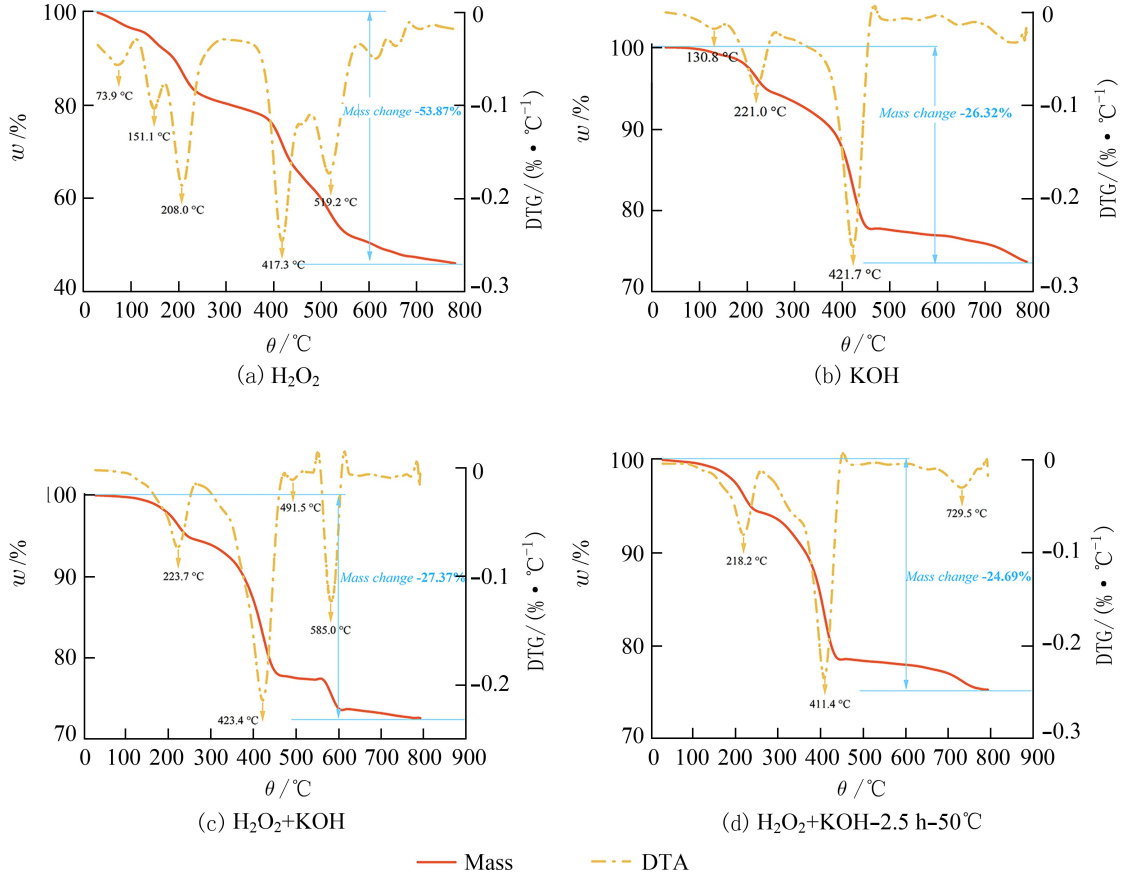
2.5 热重分析 热重分析(图 5)显示,H_2O_2 单独氧解的 FA 在 800 ℃ 失重为 53.87%,而其他条件



(a) 紫外吸收光谱 (b) 红外光谱

图 4 不同条件下提取的 FA 紫外和红外吸收光谱图

Fig. 4 UV and IR absorption spectra of FA under different conditions



(a) H_2O_2 (b) KOH

(c) H_2O_2+KOH (d) H_2O_2+KOH-2.5 h-50℃

图 5 不同条件下提取 FA 热重分析图

Fig. 5 Thermogravimetric analysis of FA extracted under different conditions

下提取的 FA 失重均在 25% 左右, 这可能是 K^+的加入降低了 FA 的不饱和度, 使得 FA 的熔点和沸点升高, 失重向低温区移动[14]. KOH 单独提取的 FA 在 450 ℃ 之前失重更加明显, 而 H_2O_2 单独氧解的 FA 则在 450 ℃ 之后仍存在较快的失重, 并且在 H_2O_2+KOH 混合条件下效果叠加, 但在增长时间(2.5 h)后超过 450 ℃ 部分消失, 最终快速失重集中在 450 ℃ 之前, 可见 FA 整体相对分子质量较小, 不饱和度较低.

2.6　Py-GC/MS 分析　在 500 ℃ 快速加热裂解的条件下, 对 Py-GC/MS 得到的分子信息进行分析, 以获得 FA 分子的结构片段信息. 如图 6(a)所示, 将所分析到的 77 种物质分为磺化物、醛、酸、酮、二氧化碳和其他低含量组分(每项含量均低于 3%) 6 个部分, 高含量(>3%)物质有 7 种, 分别为磺基丙氨酸、氨基甲磺酸、3-糠醛、醋酸、3,3-二甲基-2,4-戊二酮、二氧化碳和巴豆醛(总和>90%), 具体结构见图 6(b). 推测了 3 种可能发生的反应, 结果如图 6(c)所示, 一是磺酸根亲核取代羟基[15], 二是脱羧反应[16], 三是酯和酮的缩合反应. 综上分析, 推测提取的 FA 中含有的大量的醋酸、3-糠醛、巴豆醛、3-甲基-2-丁酮结构片段, 丝氨酸则可能是褐煤直接提取得到的, 结构见图 6(d), 这样的推测结果符合此前分析得到的信息: 小相对分子质量、大量羧酸、不饱和度低、水溶性良好等[17], 此外糠醛、丝氨酸、乙酸等物质均为生物体相关物质, 结合褐煤的生成过程, 使得推测的几种高含量物质更具有准确性. 这样的结果加深了对 FA 的理解, 有利于拓展 FA 的应用[18].

2.7　KOH 和 H_2O_2 协同氧解过程推测　结合褐煤氧化机理和本文表征结果, 提出了如图 7 的反应机理. H_2O_2 与羧酸结合生成过氧酸, 褐煤大分子的结构单元间主要通过桥键连接, 亚甲基和醚键是常见的脂肪桥键结构[11], 如图中①、②, 可被氧气或过氧酸产生的羟基自由基[19] 氧化为醛、酮. 过氧酸可以在 KOH 的存在下发生 Baeyer-Villiger 氧化(B-V 反应)醛、酮生成酯[20], 酯再被水解后即实现了基团的分离, 也就是褐煤大分子被分裂开来; 同时水解出的羧酸基团又与 H_2O_2、KOH 促进 B-V 反应, 使该反应始终保持很高的活性, 这大大增强了体系

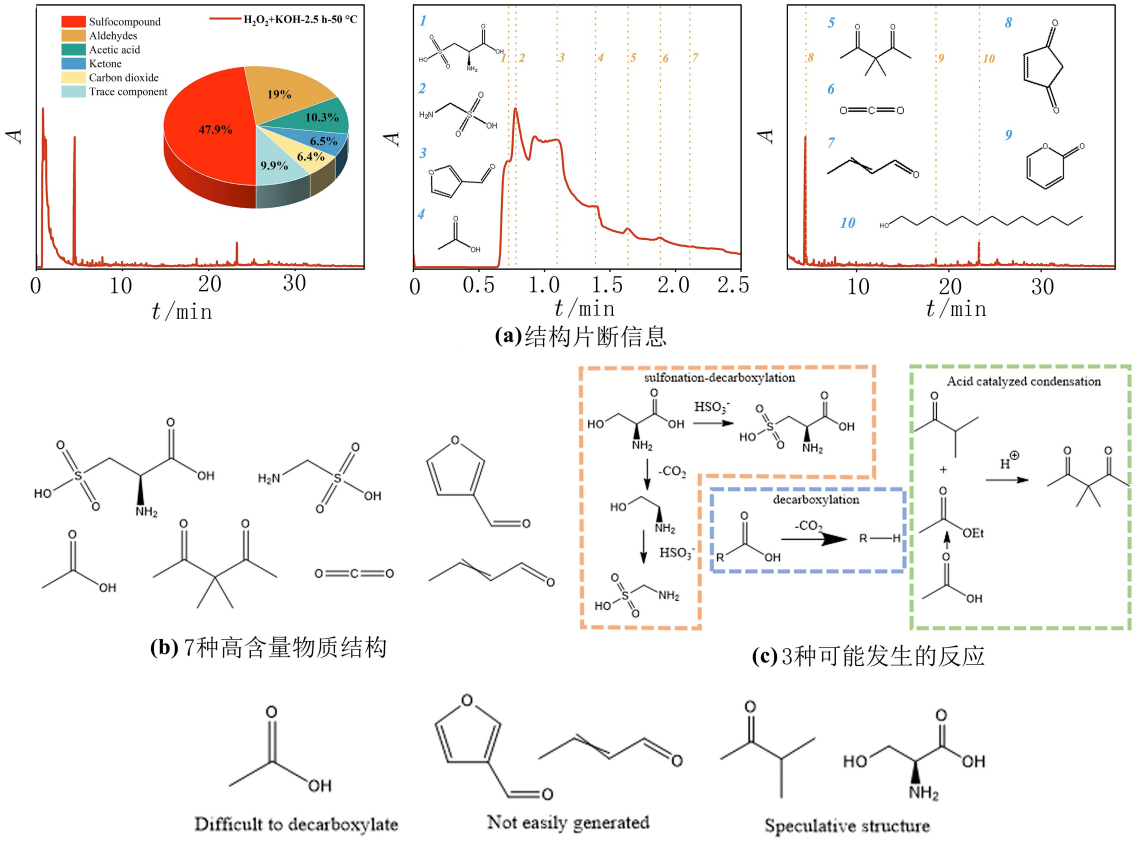


图 6　KOH+H_2O_2-2.5 h-50 ℃ 组提取 FA 原位碳热还原过程中热解的 Py-GC/MS 分析

Fig. 6　Py-GC/MS analysis of pyrolysis during in situ carbothermal reduction of FA extracted from KOH+H_2O_2-2.5 h-50 ℃ group

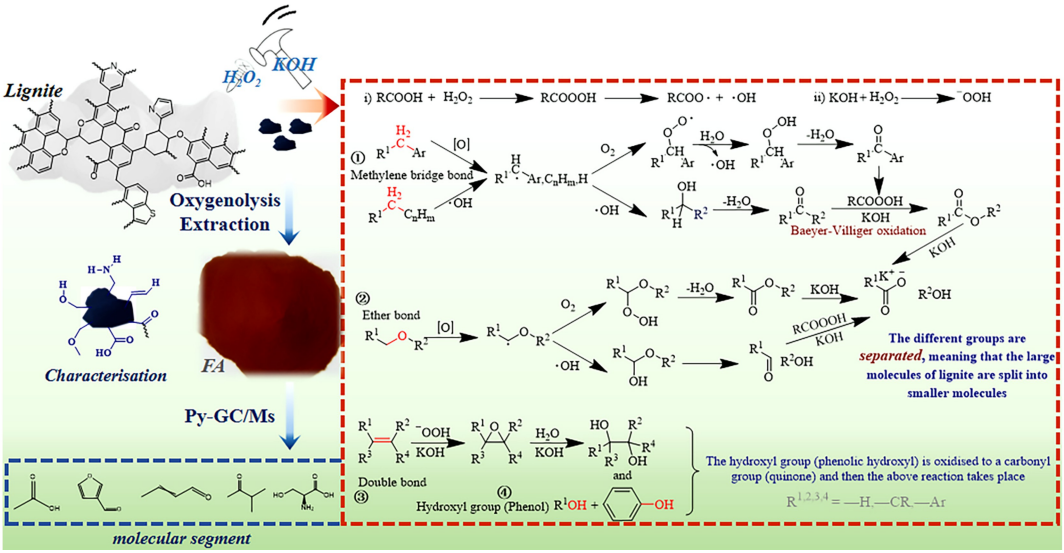


图 7 H_2O_2 与 KOH 混合氧解褐煤可能的反应过程

Fig. 7 Possible reaction processes for oxygenolysis of lignite by mixing H_2O_2 and KOH

对褐煤大分子的裂解能力,使得提取的 FA 产率提高. H_2O_2 与 KOH 产生$^-$OOH,其可将烯烃环氧化最后生成频哪醇[21],频哪醇等羟基结构会被氧化为羰基(酚会被氧化为醌),而后再发生 B-V 反应和酯水解反应实现基团分离. 推测的机理符合了褐煤底物的特点,并对应了前述分析表征的结果和规律,可以很好地为不同体系提取 FA 优化实验条件提供理论支持.

3 结论

采用 H_2O_2 与 KOH 混合氧化提取 FA 效果更佳,使用滴加 H_2O_2 和消泡剂解决反应过激问题,最优条件下 FA 的产率达 40.00%. 对不同条件下提取的 FA 进行分析表征,结果表明混合氧解法提取的 FA 具有相对分子质量小、官能团复杂等特点,发现在提取过程中 K^+可以有效降低 FA 的不饱和度和破坏其芳香结构,而 H_2O_2 则可以增加 FA 中羧酸的含量. 利用 Py-GC/MS 对 FA 进行裂解分析,推测 FA 组成,提出氧化、Baeyer-Villiger 氧化、环氧化等反应机理,为调节氧解工艺和提高 FA 产量提供思路.

参考文献:

[1] 夏勇. 中国褐煤加工利用现状分析 [J]. 内蒙古煤炭经济, 2021(24): 126-128.
Xia Y. Analysis of processing and utilization status of lignite in China[J]. Inner Mongolia Coal Economy, 2021(24): 126-128.

[2] 李鑫, 李臣威, 张海军, 等. 浅析我国褐煤应用现状及问题研究 [J]. 应用化工, 2020, 49(5): 1 226-1 230. .
Li X, Li C W, Zhang H J, et al. Analysis on the application status and problems of lignite in China[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(5): 1 226-1 230.

[3] 郭书利. 关于矿物源 (煤基) 黄腐酸标准化的几个问题 [J]. 腐植酸, 2023(1): 80-81.
Guo S L. Some problems on standardization of fulvic acid from mineral source (coal-based)[J]. Humic Acid, 2023(1): 80-81

[4] 孙彬, 刘子静, 冯莉杰. 矿物源腐殖酸的活化及改性研究进展 [J]. 肥料与健康, 2023, 50(3): 1-4.
Sun B, Liu Z J, Feng L J. Research progress on the activation and modification of mineral-derived humic acid[J]. Fertilizer and Health, 2023, 50(3): 1-4.

[5] Votolin K S, Zherebtsov S I, Shpakodraev K M, et al. Composition of humic and fulvic acids from lignite[J]. Coke and Chemistry, 2022, 65(5): 191-200. . DOI: 10.3103/S1068364X22050040.

[6] 马力通, 李丽萍, 路亚楠, 等. 碱液对提取褐煤黄腐酸的影响 [J]. 煤炭转化, 2023, 46(5): 83-89.
Ma L T, Li L P, Lu Y N, et al. Effect of lye on extraction of fulvic acid from lignite[J]. Coal Conversion, 2023, 46(5): 83-89.

[7] 吴鹏, 王硕, 尹博星, 等. 水热–碱提条件与褐煤矿物成分对腐殖酸提取率的耦合影响 [J]. 煤炭技术, 2023, 42(5): 260-263.
Wu P, Wang S, Yin B X, et al. Coupling effect of hydrothermal alkali extraction conditions and lignite mineral composition on extraction yield of humic acid[J]. Coal Technology, 2023, 42(5): 260-263.

[8] 周剑林, 刘伟银, 张欣. 风化煤中黄腐酸的提取及其表征研究进展 [J]. 广州化工, 2017, 45(15): 1-2.
Zhou J L, Liu W Y, Zhang X. Research progress on extraction and characterization of fulvic acid from weathered coal[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(15): 1-2.

[9] 李梦东, 谷守玉, 张亚丽. 云南褐煤黄腐酸提取工艺的研究 [J]. 腐植酸, 2019(4): 21-25.
Li M D, Gu S Y, Zhang Y L. Study on extraction process of fulvic acid from Yunnan lignite[J]. Humic Acid, 2019(4): 21-25.

[10] Gong G Q, Liang S J, Zhang Y J, et al. Extraction, fractional structure and physiological activities of fulvic acid from Yunnan Xundian Lignite[J]. Chemistry Select, 2022, 7(36): e202202411.

[11] 潘春秀, 魏贤勇, 李汉青, 等. 先锋褐煤及其热溶残煤的过氧化氢氧解 [J]. 燃料化学学报, 2013, 41(12): 1 415-1 421.
Pan C X, Wei X Y, Li H Q, et al. Hydrogen peroxide oxygenation of pioneer lignite and its thermolysed residual coal[J]. Journal of Fuel Chemistry, 2013, 41(12): 1 415-1 421.

[12] 周石磊, 张艺冉, 黄廷林. 周村水库主库区水体热分层形成过程中沉积物间隙水 DOM 的光谱演变特征 [J]. 环境科学, 2018, 39(12): 5 451-5 463.
Zhou S L, Zhang Y R, Huang T L. Spectral evolution characteristics of DOM in sediment interstitial water during the formation stage of thermal stratification in the main reservoir area of the Zhoucun Reservoir[J]. Environmental Science, 2018, 39(12): 5 451-5 463.

[13] Aranganathan L, Radhika R S R, Govindaraju K. Spectral and microscopic analysis of fulvic acids isolated from marine fish waste and sugarcane bagasse co-compost[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2020, 29: 101 762. DOI: 10.1016/j.bcab.2020.101762.

[14] 吴江苏, 李焱冰, 于志浩, 等. 碳酸钾和高铁酸钾催化热解中药渣固废的对比实验 [J]. 燃料化学学报, 2023, 51(8): 1-12.
Wu J S, Li Y B, Yu Z H, et al. Comparative experiment of catalytic pyrolysis of potassium carbonate and potassium ferrate in Solid waste of pharmaceutical residues [J]. Journal of Fuel Chemistry, 2023, 51(8): 1-12.

[15] Mennani Mehdi, Kasbaji Meriem, Benhamou Anass Ait, et al. Effects of direct sulfonation on the catalytic activity and recyclability of novel lignin-based solid acid catalysts from agri-food waste[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 230: 123 242. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123242.

[16] 李舒彤. 不同压力环境下原油及其拟组分氧化动力学行为及产物变化规律 [D]. 北京: 中国石油大学 (北京), 2023.
Li S T. Oxidation kinetics and product variation of crude oil and its pseudo-components under different pressure environments [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2023.

[17] 王震平, 路亚楠, 邓雅卉, 等. 甲烷发酵与碱液对碱溶酸析法提取泥炭黄腐酸光谱学变化特征的影响 [J]. 应用化工, 2377, 50(9): 2 377-2 381.
Wang Z P, Lu Y N, Deng Y H, et al. Effects of methane fermentation and alkaline solution on the characteristics of spectroscopic extraction of fulvic acid from peat by alkali-soluble acid extraction[J]. Applied Chemical Industry, 21, 50(9):, 2377, 50(9): 2 377-2 381.

[18] 张萌欣, 薛胜平, 王晓环, 等. 黄腐酸应用概述及研究课题展望 [J]. 腐植酸, 2020(5): 15-19.
Zang M X, Xue S P, Wang X H, et al. Application and research prospect of fulvic acid[J]. Humic Acid, 2020(5): 15-19.

[19] Zi G, Chen D, Li B, et al. Liquid phase oxidation of 2-methylnaphthalene to 2-methyl-1, 4-naphthoquinone over lanthanum doped MCM-41[J]. Catalysis Communications, 2014, 49: 10-14. DOI: 10.1016/j.catcom.2014.01.027.

[20] 陈蕊蕊, 于凤丽, 于世涛. 脯氨酸类催化剂催化 2-庚基环戊酮的 Baeyer-Villiger 氧化反应 [J]. 青岛科技大学学报 (自然科学版), 2021, 42(1): 14-19.
Chen R R, Yu F L, Yu S T. Baeyer-Villiger oxidation reaction of 2-heptyl cyclopentanone catalyzed by proline catalyst[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021, 42(1): 14-19.

[21] Abdullayev Yusif, Abbasov Vagif, Nasirov Fuzuli, et al. Computational mechanistic studies of the carbon–carbon double bond difunctionalization via epoxidation and subsequent aminolysis in vegetable oils[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2021, 121(10): e26609. DOI: 10.1002/qua.26609.

Experimental study on extraction of fulvic acid from Yunnan lignite with H_2O_2+KOH

YUAN Shenfu[1**], YUAN Zhaoran[1], SHANG Ruihang[1], DENG Jin[1], YANG Tai[1], DING Rui[1], MA Hang[2], WANG Guodong[2]

(1. School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resource-Ministry of Education, National Demonstration Center for Experimental Chemistry and Chemical Engineering Education (Yunnan University), Kunming 650091, Yunnan, China;

2. Yunnan Yun tian hua Co., Ltd, Kunming 650100, Yunnan, China)

Abstract: In this study, FA was extracted from lignite of Xianfeng coal mine by mixed oxidation with H_2O_2 and alkali, and the effects of different alkalis (NaOH and KOH) on FA extraction were investigated under the oxygenation activation of H_2O_2. KOH+H_2O_2 was selected for the mixed oxidation and extraction of FA, and the reaction rate was controlled by the addition of antifoam agent dropwise, and the conditions of extraction were optimized, and the FA yield was up to 40.00% under the optimal conditions (2.5 h at 50 ℃). The structures of FA extracted under different conditions were analysed by UV, IR and TG, and it was found that the FA extracted by KOH+H_2O_2 oxygenation method was rich in functional groups, small molecular weight and low unsaturation, and the roles of K^+ and H_2O_2 in the extraction process were reasonably speculated. FA was cleaved using Py-GC/MS, and the structural composition of FA was analysed by the cleavage products, which suggested that FA might be composed of structures such as acetic acid and 3 furfural, and also had a small molecule of serine that was directly extracted. Based on the characterisation results, the oxidation reaction process of bridge bonds, oxygen-containing functional groups, and unsaturated bonds was proposed to provide implications for the resourceful utilisation of lignite and the mixed-oxygen cleavage to improve the FA yield.

Key words: lignite; fulvic acid extraction; molecular structure; extractant action; oxygen hydrolysis mechanism