

# 褐煤腐植酸的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取及增效作用机制

樊玉萍, 金伟, 马晓敏, 付元鹏, 董宪姝, 朱本康

(太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 超临界 CO<sub>2</sub>(ScCO<sub>2</sub>) 萃取技术是煤炭中可溶性有机质提取的有效途径之一, 其强大的溶解及萃取能力可改变煤样形貌特征及孔隙结构。以内蒙古某地褐煤及用 10% 过氧化氢溶液预处理后的褐煤为原料, 以乙醇为共溶剂, 进行褐煤的 ScCO<sub>2</sub> 萃取腐植类物质实验。利用 ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪、傅里叶红外光谱仪、扫描电子显微镜、紫外-可见分光光度计等对腐植类产物进行分析; 利用扫描电子显微镜、比表面积及孔径分析仪等探究在 ScCO<sub>2</sub> 萃取过程中煤样的形貌特征及孔隙的变化, 揭示 ScCO<sub>2</sub> 萃取技术对腐植类物质提取的作用机制。研究表明, 过氧化氢溶液预处理后的煤样会让有乙醇共溶的 ScCO<sub>2</sub> 更有效地渗透到褐煤的孔隙中, 与黄腐酸官能团之间通过氢键等作用发生相互作用, 使得黄腐酸从褐煤基质中大量溶解到超临界流体中, 萃取后的煤样整体疏松孔隙更多有利于后续腐植酸的提取。萃取出的黄腐酸溶液中 Mg、P、K 和 Fe 等植物营养必需元素的离子质量浓度大幅度提高, 分别为 21 432.77、148.83、8 823.84、415.12 μg/L。萃取后的煤样具有最大的总孔容为 0.017 9 cm<sup>3</sup>/g 及比表面积为 3.374 3 m<sup>2</sup>/g, 以其为原料制备出的腐植酸产率高 (49.38%)、O/C 高 (0.74)、N/C 高 (0.12)、含硫量低 (1.11%)、富含羰基和羧基、芳香度低、分子量较小、表面多孔粗糙。这表明 ScCO<sub>2</sub> 萃取技术对黄腐酸及腐植酸的有效提取及品质提高具有重要启示作用。

**关键词:** 褐煤; ScCO<sub>2</sub> 萃取; 黄腐酸溶液; 腐植酸; 作用机制

**中图分类号:** TD849 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)05-2679-13

## Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lignite humic acid and its synergistic mechanism

FAN Yuping, JIN Wei, MA Xiaomin, FU Yuanpeng, DONG Xianshu, ZHU Benkang

(College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Supercritical CO<sub>2</sub> (ScCO<sub>2</sub>) extraction technology is one of the effective ways to extract soluble organic matter from coal. Its strong dissolution and extraction ability can change the morphology and pore structure of coal samples. The experiment of extracting humic substances from lignite by ScCO<sub>2</sub> was carried out with lignite from Inner Mongolia and lignite pretreated with 10% hydrogen peroxide solution as raw materials and ethanol as cosolvent. The humic products were analyzed by ICP-MS inductively coupled plasma mass spectrometer, Fourier transform infrared spectrometer, scanning electron microscope and ultraviolet-visible spectrophotometer. Scanning electron microscopy, specific surface area and pore size analyzer were used to explore the morphological characteristics and pore changes of coal samples during

收稿日期: 2024-04-24 策划编辑: 钱小静 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0453

基金项目: 山西省回国留学人员科研资助项目 (2022-062); 煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室开放基金资助项目 (2022)

作者简介: 樊玉萍 (1988—), 女, 山西临汾人, 教授, 博士。E-mail: fanyuping@tyut.edu.cn

通讯作者: 董宪姝 (1964—), 女, 辽宁葫芦岛人, 教授, 博士。E-mail: dongxianshu@tyut.edu.cn

引用格式: 樊玉萍, 金伟, 马晓敏, 等. 褐煤腐植酸的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取及增效作用机制[J]. 煤炭学报, 2025, 50(5): 2679-2691.

FAN Yuping, JIN Wei, MA Xiaomin, et al. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lignite humic acid and its synergistic mechanism[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(5): 2679-2691.



移动阅读

ScCO<sub>2</sub> extraction, and to reveal the mechanism of ScCO<sub>2</sub> extraction technology on the extraction of humic substances. The results show that the coal sample pretreated with hydrogen peroxide solution will make ScCO<sub>2</sub> co-dissolved with ethanol more effectively penetrate into the pores of lignite, and interact with fulvic acid functional groups through hydrogen bonding and other interactions, so that fulvic acid is dissolved in a large amount from lignite matrix to supercritical fluid. The overall loose pores of the extracted coal sample are more conducive to the subsequent extraction of humic acid. The ion concentrations of Mg, P, K and Fe in the extracted fulvic acid solution were significantly increased, which were 21 432.77 μg/L, 148.83 μg/L, 8 823.84 μg/L and 415.12 μg/L, respectively. The maximum total pore volume and specific surface area of the coal sample after extraction are 0.017 9 cm<sup>3</sup>/g and 3.374 3 m<sup>2</sup>/g, respectively. The humic acid prepared from it has high yield (49.38%), high O/C (0.74), high N/C (0.12), low sulfur content (1.11%), rich in carbonyl and carboxyl groups, low aromaticity, small molecular weight and rough surface. This indicates that ScCO<sub>2</sub> extraction technology has important implications for the effective extraction and quality improvement of fulvic acid and humic acid.

**Key words:** lignite; supercritical CO<sub>2</sub> extraction; fulvic acid solution; humic acid; mechanism of action

## 0 引 言

煤炭是我国能源安全的“压舱石”和“稳定器”<sup>[1-3]</sup>, 中国煤炭齐全, 褐煤占保有煤炭资源储量的 12.51%<sup>[4-5]</sup>。其中内蒙古东部地区的褐煤赋存最集中, 约占全国褐煤总储量的 70%<sup>[6]</sup>。褐煤属于劣质燃料, 但其具有丰富的芳香环、含氧官能团及侧链等结构, 同时具有较高的化学反应性<sup>[7]</sup>, 这些都使其资源化利用成为可能, 是生产腐植类物质的重要原材料<sup>[8-9]</sup>。腐植类物质通常由一个或多个稠环芳核将羧基、羟基、酮基等多种官能团通过桥键链接起来而形成的复杂混合物, 广泛应用于农业肥料、工业生产、医疗制药等领域。

通常, 提取腐植类物质的方法有酸提取法、碱溶酸析法、化学氧化法、微生物提取法等<sup>[10]</sup>。丛兴顺<sup>[11]</sup>用 1%NaOH 为抽提剂, 提取洼里褐煤中的腐植酸, 腐植酸产率为 6.82%。该法相对温和, 不易破坏腐植酸的结构, 但产率较低。张艳玲等<sup>[12]</sup>先用盐酸预处理煤样再用碱提酸析的方法提取腐植酸, 提取率为 13.20%。该法操作相对简单, 产率有所提高, 但会损失大量黄腐酸且会含有较多杂质。陈林勇等<sup>[13]</sup>用雅致小克银汉霉和芽孢杆菌混合使用对硝酸氧化煤进行降解, 2 种菌产生协同作用, 腐植酸产率达 67.17%。该法清洁环保, 产率较高, 但存在生产周期长、效率低下的弊端。提高腐植类物质的活性以及产率一般可通过增加含氧官能团数量、降低分子量等方法实现, 目前对煤样的活化预处理是一种较为有效的方法, 一般物理法有机械活化、紫外线照射、超射波等; 化学法有臭氧氧化、硝酸氧化、过氧化氢氧化等<sup>[6]</sup>。孙鸣等<sup>[14]</sup>研究发现紫外光线照射及氧气的存在都有利于腐植酸的生成, 光-热氧化煤的腐植酸提取率最大为 9.60%。该法可提高腐植酸的提取率但光照温度、强度、氧气体积分数等实验条件较难控制且光氧化可能导致产物的不

确定性。FATIMA N 等<sup>[15]</sup>通过硝酸预处理, 使褐煤腐植酸的芳香性改善及生物活性提高, 产率提高到 57.80%。该法虽然使提取率有所提高, 但硝酸的使用会对环境产生污染且产生的副反应会影响产物的纯度与稳定性。综上所述, 有必要探究出一种既可以提高腐植酸产率同时避免黄腐酸的流失又可以提高产物品质的环保高效新方法。

ScCO<sub>2</sub> 萃取技术是一种清洁且高效的分离技术并广泛用于混合物中活性物质的提取<sup>[16]</sup>。因具有操作简单、操作温度低、选择性好、无污染等特点迅速发展并应用<sup>[17]</sup>。由于 ScCO<sub>2</sub> 流体具有气液两重性, 其密度与液体相近, 具备与液体一样优异的溶解能力<sup>[18]</sup>。它所产生的溶解能力以及对非共价键的破坏可以让煤中的有机质更加容易从大分子结构中脱离出来<sup>[19]</sup>, 同时与气体相似又具备超强的渗透能力黏度却很低, 可以使煤的孔隙连通性得到改善<sup>[20]</sup>。姜仁霞等<sup>[21]</sup>开发了适用于 ScCO<sub>2</sub> 静态/动态的煤萃取实验装置, 可用于煤种微量可溶性有机化合物的 ScCO<sub>2</sub> 萃取实验研究。KOLAK J J 等<sup>[22]</sup>等发现 ScCO<sub>2</sub> 能够从煤基质中调动碳氢化合物, 其流动过程受碳氢化合物在 ScCO<sub>2</sub> 中的溶解度控制。SAMPATH K H S M 等<sup>[23]</sup>证实了 ScCO<sub>2</sub> 会诱导键的解离和取代, 煤大分子结构的重排可能会导致碳氢化合物的流动以及孔隙结构的改变。要想在煤中提取出高质量的腐植类物质, 往往需要对煤进行结构的改性而不破坏煤的结构完整性, 而 ScCO<sub>2</sub> 萃取技术通过温度及压力的调节正好具备适宜的选择性、反应活性<sup>[24]</sup>。

鉴于此, 笔者采用了环保溶剂过氧化氢溶液对煤样进行氧化预处理再对易流失的黄腐酸进行以乙醇为共溶剂的 ScCO<sub>2</sub> 萃取, 最后再用萃取后的煤样进行腐植酸提取的工艺流程, 确保了最大限度上对褐煤中腐植类物质提取的同时提高了产物的品质。利用 ICP-

MS 电感耦合等离子体质谱仪检测黄腐酸溶液中离子质量浓度; 利用傅里叶红外光谱仪、扫描电子显微镜、紫外-可见分光光度计等检测腐植酸的品质; 利用扫描电子显微镜、比表面积及孔径分析仪探究 ScCO<sub>2</sub> 萃取对煤样中黄腐酸的溶解、扩散及传质过程及煤样形貌、孔隙的变化, 并分析作用机制, 为褐煤高效利用提供新方法和思路。

## 1 试 验

### 1.1 样品与 ScCO<sub>2</sub> 萃取装置

试验煤样来自内蒙古某地区的褐煤, 经制样机粉碎后获得 < 0.2 mm 样品, 将其放入 50 °C 真空烘箱内干燥后密封保存备用, 记为 M。试验所用试剂过氧化氢、氢氧化钠、盐酸、乙醇、碳酸氢钠等, 均为分析纯。10% 过氧化氢处理后的煤样记为 SM。原煤 M 和过氧化氢处理后煤 SM 的工业分析及元素分析见表 1。可知, 该原煤 M 的灰分为 17.09%, 其中 C、O 的含量较高。SM 的灰分为 16.36%, 过氧化氢处理后的煤样 C 的含量有所下降, O 的含量有所升高。

表 1 原煤 M 和过氧化氢处理后煤 SM 的工业分析及元素分析

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	M <sub>ad</sub>	A <sub>ad</sub>	V <sub>ad</sub>	FC <sub>ad</sub>	C <sub>d</sub>	H <sub>d</sub>	O <sub>d</sub>	N <sub>d</sub>	S <sub>t,d</sub>
M	21.33	17.09	29.73	31.85	56.976	5.227	28.012	1.134	1.309
SM	19.78	16.36	32.24	31.62	52.348	5.104	32.469	1.145	1.203

图 1 为原煤 M 和过氧化氢处理后煤 SM 的红外光谱图, M 和 SM 的特征峰在数量及峰位上基本一致, 在峰的强度上有所差别, 说明经过过氧化氢处理后煤样整体结构未遭到较大的破坏, 官能团的种类变化较小, 一些官能团数量有所变化, 说明过氧化氢性质上较为温和, 便于后续腐植酸的提取。3 340 cm<sup>-1</sup> 附近属于羟基伸缩振动, SM 中的强度要低于 M, 可能是由于部分羟基氧化为羧基、羰基等基团<sup>[25]</sup>; 2 920 cm<sup>-1</sup> 和 2 850 cm<sup>-1</sup> 处有 2 个较小的峰属于亚甲基的 CH 键的伸缩振动, 由图中可以发现 SM 的这 2 个峰的强度弱于 M, 这表明经过过氧化氢氧化后其脂肪族共价键发生断裂生成羟基、羧基等含氧官能团, 使亚甲基基团减少; 1 705 cm<sup>-1</sup> 属于羧基 C=O 伸缩振动, SM 在此处出现一个明显的峰说明 M 经过氧化后会生成较多的羧基结构; 1 603 cm<sup>-1</sup> 属于羰基 C=O 伸缩振动, 两者的峰都较强; 1 442 cm<sup>-1</sup> 和 1 374 cm<sup>-1</sup> 附近属于甲基的 CH 键的伸缩振动; 1 300~1 000 cm<sup>-1</sup> 属于酚、醇、醚、酯等含氧结构; 说明 SM 中的含氧官能团较为丰

富, 是较好的腐植酸提取原料。

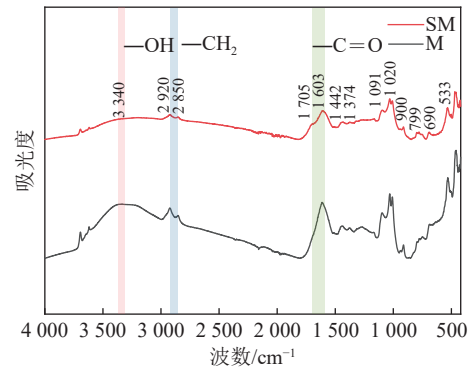


图 1 原煤 M 和过氧化氢处理后煤 SM 的红外光谱测试结果  
Fig.1 Infrared spectrum test results of raw coal M and hydrogen peroxide treated coal SM

试验设备为 DPMCLJ-1L/50 MPa-II A 型 ScCO<sub>2</sub> 流体萃取装置 (德帕姆泵业科技有限公司)。设备的主体部分是由一个 1 L 的萃取釜、一个 0.5 L 的分离釜 I、一个 0.5 L 的分离釜 II、一个净化器、一个冷凝器、一个液压泵组成。该萃取设备的设计压力为 0~50 MPa, 设计温度为 0~100 °C, 设计 CO<sub>2</sub> 流量为 0~100 L/h。该设备工作如图 2 所示, CO<sub>2</sub> 从 CO<sub>2</sub> 气瓶经过冷凝器, 冷凝器的温度保持-5 °C, 保证 CO<sub>2</sub> 的稳定供给, 液压泵将冷凝器中液化的 CO<sub>2</sub> 泵入萃取釜中, 对萃取釜进行加压, 形成具有与液体相近的密度且与气体黏度接近的 ScCO<sub>2</sub>, 通过渗透作用将目标物质融入 ScCO<sub>2</sub> 中<sup>[26]</sup>。通过调节萃取釜和分离釜的温度和压力调节器, 控制目标物随 ScCO<sub>2</sub> 进入分离釜, 继而退出超临界状态, 目标物析出, 而 CO<sub>2</sub> 会随着循环管路重新进入萃取设备, 实现重复利用<sup>[27]</sup>。

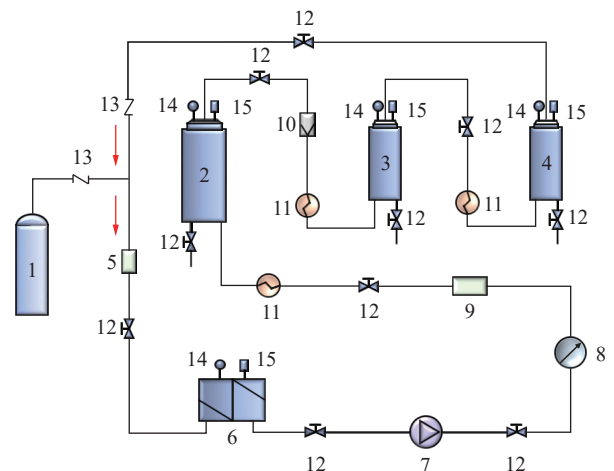


图 2 ScCO<sub>2</sub> 流体萃取装置示意  
Fig.2 ScCO<sub>2</sub> fluid extraction device schematic diagram

## 1.2 试验步骤

### 1.2.1 ScCO<sub>2</sub> 萃取试验

黄腐酸溶液 (FA) 萃取: 按照图 3 工艺流程取 20 g M 于萃取釜中, 并加入 200 mL 乙醇溶液, 设定 CO<sub>2</sub> 流量为 16 L/h, 萃取釜的压力为 20 MPa、温度为

45 ℃, 分离釜 I 的压力为 8 MPa、温度为 30 ℃, 分离釜 II 的压力为 6 MPa、温度为 30 ℃, 萃取时间为 2 h, 萃取结束后分别收集分离釜 I、分离釜 II 中液体, 取分离釜 II 中的溶液烘干后再用去离子水多次溶解并去除不溶物制备 FA 溶液。

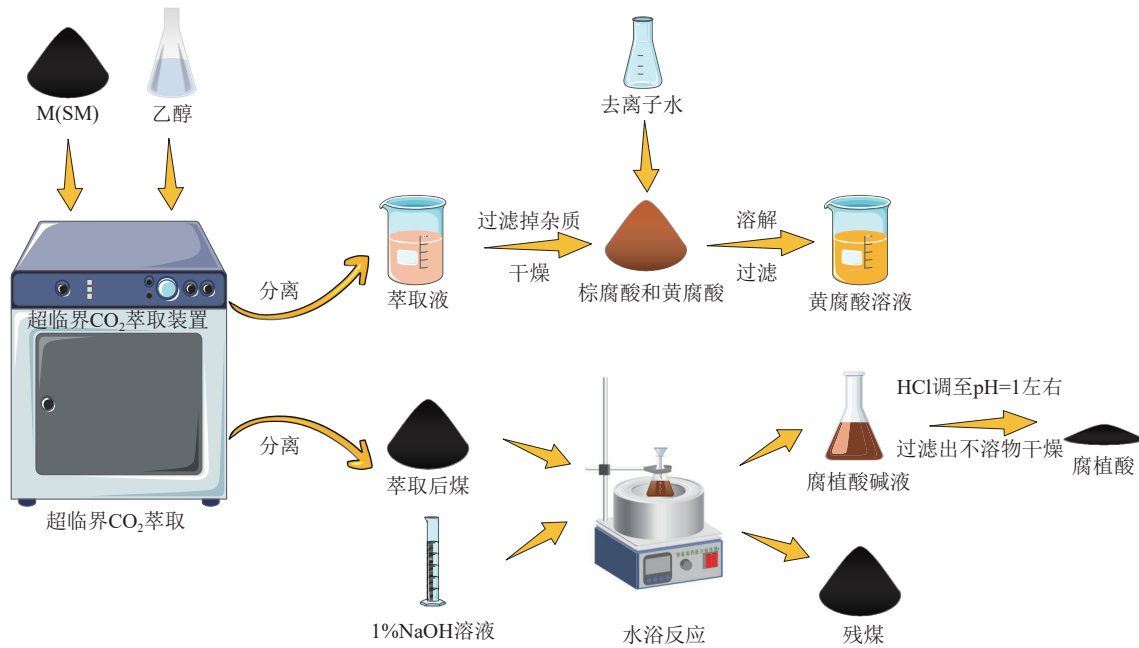


图 3 ScCO<sub>2</sub> 萃取实验工艺流程

Fig.3 ScCO<sub>2</sub> extraction experimental process flow chart

腐植酸 (HA) 分离: 采用碱溶酸析法对萃余物进行提纯。将萃余物烘干后称取 5 g 样品加入锥形瓶中, 用 1% NaOH 溶液按固液比 1:20 置于 100 ℃ 水浴中碱提 2 h, 冷却至室温并多次离心至上清液无色, 将滤液用 HCl 调至 pH 为 1, 静置 24 h 后离心分离, 将沉淀物放入 50 ℃ 真空烘箱中烘干得到 HA 样品。

过氧化氢热氧化褐煤 (SM): 为提高腐植酸的产率, 采用过氧化氢对样品进行氧化处理。称取 100 g 粒径小于 0.2 mm 的原煤 M 放入反应瓶中, 缓缓加入 100 mL 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液, 并不断搅拌使其充分混合, 反应 1 h 后过滤并烘干反应后样品, 过氧化氢热氧化后的煤样记为 SM。

SM 煤样按照上述步骤进行同条件实验。M 萃取后煤样记为 CM、黄腐酸溶液记为 CFA、腐植酸记为 CHA、提取腐植酸后残渣记为 ZCM, SM 萃取后煤样记为 CSM、黄腐酸溶液记为 CSFA、腐植酸记为 CSHA、提取腐植酸后残渣记为 ZCSM。

### 1.2.2 非 ScCO<sub>2</sub> 处理实验

使 CO<sub>2</sub> 处于气体状态, 其他条件不变, 进行非 ScCO<sub>2</sub> 处理实验, 同样进行过氧化氢热氧化褐煤前后腐植酸提取效果的对比与分析。其实验过程的样品

名称与 ScCO<sub>2</sub> 萃取实验相对应, 样品编号见表 2。

表 2 ScCO<sub>2</sub> 萃取及非 ScCO<sub>2</sub> 处理过程样品注释

Table 2 ScCO<sub>2</sub> extraction and non-ScCO<sub>2</sub> treatment sample annotation table

样品	操作/处理方法	萃取/反应后煤样	黄腐酸溶液	腐植酸	提取腐植酸后残渣
M	ScCO <sub>2</sub> 萃取	CM	CFA	CHA	ZCM
SM	ScCO <sub>2</sub> 萃取	CSM	CSFA	CSHA	ZCSM
M	非 ScCO <sub>2</sub> 处理	FM	FFA	FHA	ZFM
SM	非 ScCO <sub>2</sub> 处理	FSM	FSFA	FSHA	ZFSM

## 1.3 腐植酸产率及性质分析

腐植酸 HA 产率  $\eta$ : 按照质量法计算, 如下:

$$\eta = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $m_0$  为萃余物质量, g;  $m_1$  为腐植酸质量, g。

腐植酸分子量  $A$ : 可通过紫外分光光度计测定 465 nm 和 665 nm 的光密度比值  $E_4/E_6$ , 并通过公式换算可得, 分子量  $A$  与  $E_4/E_6$  之间的特征函数关系<sup>[28]</sup> 如下:

$$A = -0.0893 \frac{E_4}{E_6} + 5.193 \quad (2)$$

$E_4/E_6$  值计算方法为使用紫外分光光度计测定 465 nm 和 665 nm 的光密度,用 0.05 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 作参比液,取 3 次测定的平均值做为测定结果,如下:

$$E_4/E_6 = \frac{E_{465}}{E_{665}} \quad (3)$$

#### 1.4 样品表征与分析

1) 紫外测试。利用 UV3600 型紫外-可见分光光度计(岛津有限公司)进行 HA 的  $E_4/E_6$  值分析,称取 HA 样品 0.02 g 溶于 70 mL 0.05 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液中,在搅拌器上搅拌 30 min 使其充分溶解,用 1% NaOH 或 0.1 mol/L HCl 将溶液 pH 调至 8.0,再用 0.05 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液定容至 100 mL,在 200~800 nm 波长范围内扫描。

2) 红外测试。使用 EQUINOX 55 型傅里叶红外光谱仪(德国 BRUKER 公司),混合压片后测试分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 40 次,测试波数范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。

3) 电镜测试。利用 Zeiss Sigma 300 型扫描电子显微镜(SEM)及能谱分析(SEM-EDS)(德国 ZEISS 公司)对样品的形貌、表面元素分布及含量进行分析,加速电压为 3 kV,能谱拍摄时加速电压为 15 kV。

4) 比表面积及孔径测试。采用 BSD-660 型比表面积及孔径分析仪(贝士德仪器科技有限公司)探究样品的比表面积及孔径变化,原位脱气 N<sub>2</sub>, 77.3 K,脱气温度 150 °C,时长 10 h。

5) ICP-MS 测试。采用 ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)对样品元素含量进行测定,其测定线性度在 0~100 μg/L,相关系数,  $R^2 > 0.9999$ ,相对标准偏差小于 5.0%。

6) 总氮测试。对样品利用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定其总氮含量,分析实验过程中氮含量的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐植酸产率及特性分析

用质量法测定的 4 种 HA 的产率结果如图 4 所示,FHA 的产率为 13.01%,FSHA 的产率为 37.69%,CHA 的产率为 18.13%,CSHA 的产率为 49.38%,表 3 列举了不同方法提取腐植酸的对比,可以看出,过氧化氢预处理结合 ScCO<sub>2</sub> 萃取技术对 HA 产率的提升具有重大作用。 $E_4/E_6$  是腐植酸结构表征的一个重要参数,其大小可以反映出分子中芳香环的缩合度、芳香化度和分子量的大小, $E_4/E_6$  值越大表明腐植酸分子的芳香化程度及羰基的共轭程度越低,分子量也就越低<sup>[28]</sup>。如图 5 可知,不同方法获得腐植酸的分子量大小为:FHA > CHA > FSHA > CSHA。

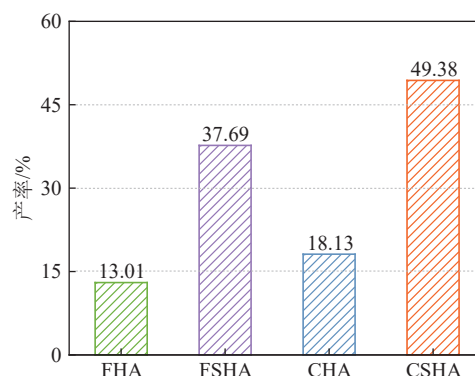


图 4 HA 的产率

Fig.4 Yield of HA

表 3 不同方法提取腐植酸的对比

Table 3 Comparison of humic acid extracted by different methods

序号	提取方法	提取条件	腐植酸产率/%	方法特点
1	碱溶酸析法 <sup>[12]</sup>	固液比1:3, 50 °C, 1 h	13.20	操作简单, 损失大量黄腐酸, 杂质较多
2	微生物提取法 <sup>[13]</sup>	雅致小克银汉霉+芽孢杆菌, 30 °C, 5 d	67.17	清洁环保, 生产周期长, 效率低下
3	光-热氧化法 <sup>[14]</sup>	紫外光, 固液比1:20, 36 h	9.60	实验条件较难控制, 产物有不确定性
4	酸提取法 <sup>[15]</sup>	10%HNO <sub>3</sub> , 60 °C, 2 h	57.80	污染环境, 影响产物的纯度与稳定性
5	超临界CO <sub>2</sub> 萃取法	10%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20 MPa, 45 °C, CO <sub>2</sub> 流量16 L/h	49.38	清洁环保, 可提产提质, 黄腐酸不会流失

一方面是由于过氧化氢作为一种温和的氧化剂会破坏煤样中与芳香族簇相连的桥键和侧链<sup>[29]</sup>,让腐植酸的结构更容易暴露出来,同时可以防止煤样的过度氧化。另一方面 ScCO<sub>2</sub> 萃取可以削弱煤中有机物的分子间作用力,破坏共价键<sup>[19]</sup>,让腐植酸更容易被

提取。因此过氧化氢预处理结合 ScCO<sub>2</sub> 萃取后煤样制备出来的 HA 产率最高。同时会使脂肪烃大量消耗,复杂的芳香结构降解得更多,提取的 HA 分子聚合度显著降低,导致 HA 的分子量也为最低。分子量较低的腐植酸具有较好的溶解性,更容易被作物吸收

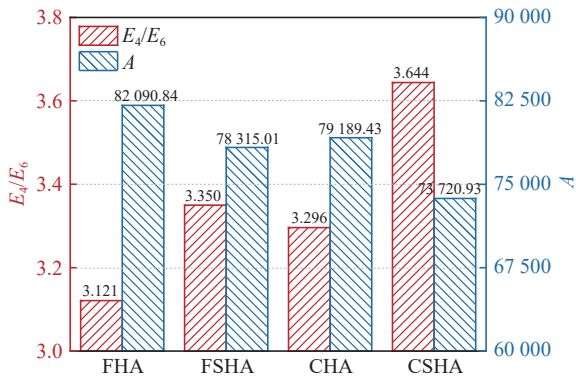


图 5 HA 的  $E_4/E_6$  及  $A$  值

Fig.5  $E_4/E_6$  and  $A$  value of HA

和利用。

### 2.2 HA 含氧官能团吸收振动区分峰拟合分析

不同条件制备的腐植酸的红外光谱如图 6 所示, 经过  $\text{ScCO}_2$  萃取后产出的腐植酸 CHA 和 CSHA 相比于非  $\text{ScCO}_2$  处理的腐植酸 FHA 及 FSHA 的峰强度要强, 为了更好的探究 4 种 HA 的性质, 对其性质影响最大的含氧官能团吸收振动区 ( $1\ 000\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ ) 进行分峰拟合。

对 4 种 HA 的含氧官能团吸收振动区 ( $1\ 000\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ ) 进行分峰拟合如图 7 所示, 含氧官能团结构归属以及含量统计见表 4, 由图 7 可以看出在羰基

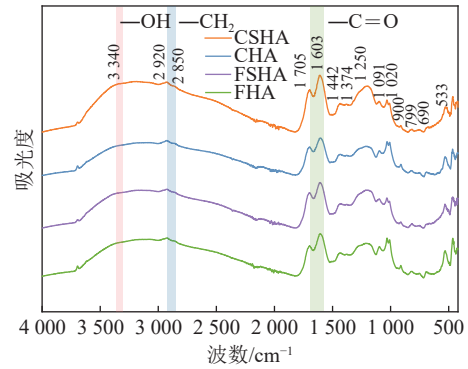


图 6 HA 的红外光谱

Fig.6 Infrared spectra of HA

$\text{C}=\text{O}$  伸缩振动 ( $1\ 603\ \text{cm}^{-1}$ )、羧基  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动 ( $1\ 705\ \text{cm}^{-1}$ ) 附近出现最明显的峰, 这是 HA 中最具有代表性的特征峰, 它们是  $\text{COO}$  以及  $\text{COOH}$  存在的重要依据。CSHA 中的羰基  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰面积占比为 26.37%、羧基  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰面积占比为 15.36%, 为 4 种 HA 中这 2 种伸缩振动峰面积占比中最大的。CSHA、FSHA 中这 2 种伸缩振动峰面积占比要分别大于 CHA、FHA, 这是由于过氧化氢预处理会使的煤样中有机物的部分碳碳键断裂形成羰基、羧基<sup>[30]</sup>, 进而使后续提取的腐植酸中这 2 种基团的含量增大。对于 CHA、CSHA 中这 2 种伸缩振动峰面积

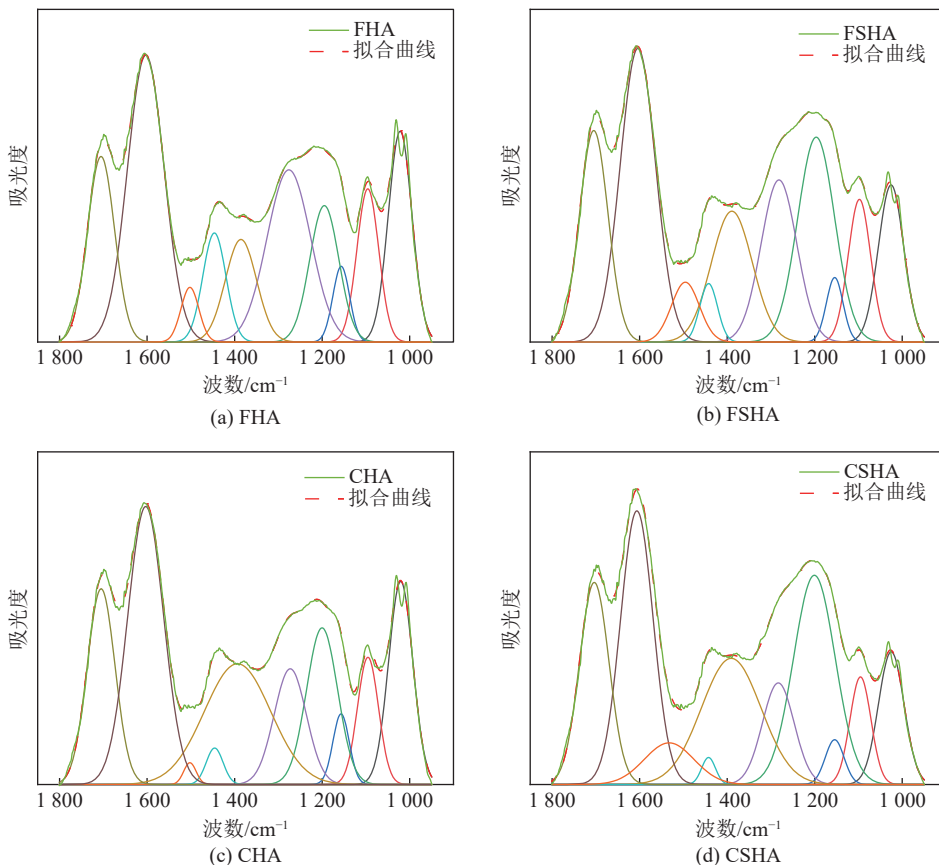


图 7 HA 的含氧官能团吸收振动区 ( $1\ 000\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ ) 分峰拟合示意

Fig.7 Oxygen-containing functional group absorption vibration region ( $1\ 000\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ ) of HA peak fitting diagram

占比要分别大于 FHA、FSHA,说明在 ScCO<sub>2</sub> 的高压高温条件下,煤样中的有机物会发生氧化反应,使腐植酸中的羰基、羧基增加<sup>[31]</sup>。而对于芳烃 C=C 伸缩振动峰 CSHA 中的峰面积占比 1.61%,为 4 种 HA 中最低,是由于过氧化氢预处理以及 ScCO<sub>2</sub> 萃取共同作用使煤样中的芳烃发生分解<sup>[32]</sup>,最后提取出来的腐植酸中芳烃的含量减少。说明经过过氧化氢预处理结合 ScCO<sub>2</sub> 萃取技术制备出来的腐植酸具有羰基、羧基等含氧官能团较多、芳香度较低的特点。

2.3 HA 形貌及表面元素分布分析

利用 SEM-EDS 对不同条件下生产的 HA 的元素分布以及微观形貌进行分析,先在 250 倍下对 4 种 HA 样品进行观察,如图 8 所示,其颗粒形态都比较清晰,FHA 及 FSHA 都具有较大的棱角分明的块状物质,且较为分散,而经过 ScCO<sub>2</sub> 萃取处理后的煤样生产出来的 CHA 及 CSHA 其块状物明显减少,出现较多的细碎颗粒且较为聚集,对于元素分布,主要元素为 C、O、N、S,且分布都比较分散,对 C、O、N、S 的相对含量进行分析,结果见表 5,在 4 种 HA 样品中,CSHA 的 O/C 比为 0.74、N/C 比为 0.12、(O+N)/C 为 0.86,为 4 种 HA 中最高,而 S 元素的相对含量为 1.11%,

表 4 HA 的含氧官能团结构归属以及含量统计  
Table 4 Structure attribution and content statistics of oxygen-containing functional groups of HA

波数/cm <sup>-1</sup>	归属	面积占比/%			
		FHA	FSHA	CHA	CSHA
1 020	烷基醚C—O—C	13.05	8.61	11.40	7.41
1 091	芳基醚—CO	7.72	6.97	6.95	4.96
1 250	酚、醇、醚、酯C—O	31.04	32.60	24.22	26.92
1 374	对称—CH <sub>3</sub>	7.40	11.65	17.66	16.55
1 442	不对称—CH <sub>3</sub> 、—CH <sub>2</sub>	5.82	2.25	2.94	0.82
1 495	芳烃C=C	3.85	2.38	2.72	1.61
1 603	羰基C=O	21.09	22.47	21.61	26.37
1 705	羧基C=O	10.02	13.08	12.49	15.36

为 4 种 HA 中最低。说明经过过氧化氢预处理后再经过 ScCO<sub>2</sub> 萃取后的煤样制备出来的 HA 的氧、氮元素有较大的提高以及硫元素有较大的降低。这是由于过氧化氢预处理会增加煤样中含量官能团的数量,再接触 ScCO<sub>2</sub> 后会进一步增加腐植酸中的氧含量,氮化合物也会转化为腐植酸中的含氮结构单元<sup>[33]</sup>。煤样中的硫含量在过氧化氢预处理过程中已经减少一部

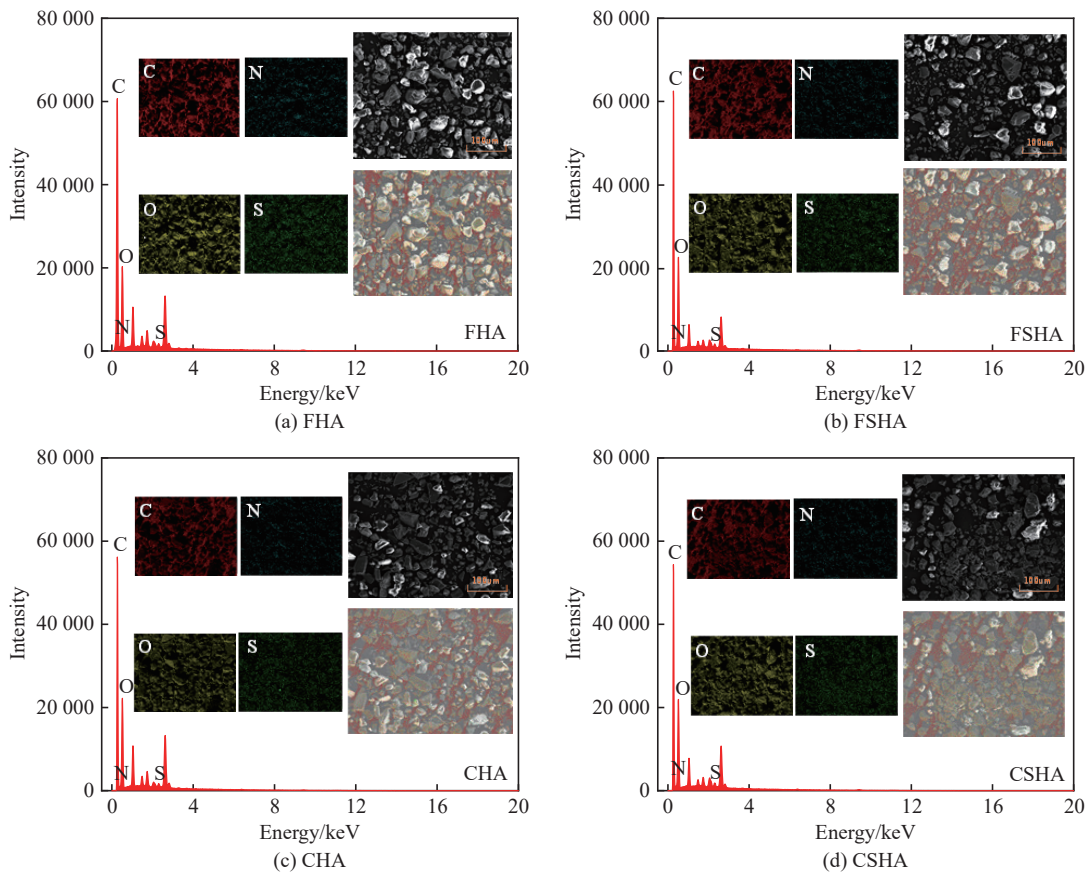


图 8 不同实验条件下 HA 的 SEM-EDS 图

Fig.8 SEM-EDS images of HA under different experimental conditions

分,再经过  $\text{ScCO}_2$  对硫化物的溶解脱除作用,使后续制备出的腐植酸中硫含量进一步降低<sup>[34]</sup>。因此,过氧化氢预处理结合  $\text{ScCO}_2$  萃取可制备出更高质量的 HA。

表 5 HA 的 SEM-EDS 下元素的相对含量

Table 5 Relative content of elements in HA under SEM-EDS

样品	元素分析/%				原子比		
	C	O	N	S	O/C	N/C	(O+N)/C
FHA	57.17	37.87	3.17	1.79	0.50	0.05	0.54
FSHA	50.20	42.81	5.57	1.42	0.64	0.10	0.73
CHA	48.73	44.47	5.40	1.40	0.68	0.10	0.78
CSHA	46.43	45.83	6.64	1.11	0.74	0.12	0.86

随后在 1 000 倍下对 4 种 HA 样品的单一颗粒表

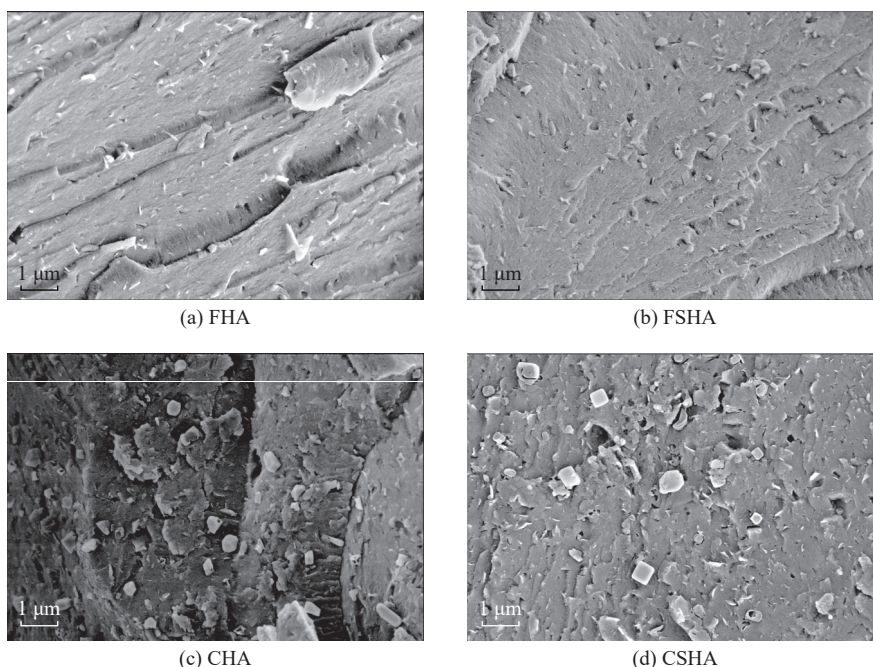


图 9 不同实验条件下 HA 的 SEM 图

Fig.9 SEM images of HA under different experimental conditions

## 2.4 萃取过程样品形貌及结构特性分析

### 2.4.1 反应及萃取过程样品形貌分析

反应及萃取过程煤样的 SEM 图如图 10 所示,原煤 M 表面具有较大的颗粒,颗粒之间有较大间隙,原煤经过过氧化氢预处理后的样品 SM 具有较明显的层状结构。非  $\text{ScCO}_2$  处理反应的煤样 FM 出现较小的颗粒,而其经过腐植酸提取后的残渣 ZFM 可以看出,整体出现块状结构,但还有不少的颗粒结构,块状结构不明显。对于经过  $\text{ScCO}_2$  萃取的煤样 CM 较 FM 具有更加细小的颗粒,其提取腐植酸后的残渣 ZCM 可以看出具有较为明显的块状结构,颗粒状结构减少;对于过氧化氢预处理后的煤样在非  $\text{ScCO}_2$  处理反应条件下的煤样 FSM,可以看出层状结构变为较多的小

面进行观察,如图 9 所示,可以看出 4 种 HA 样品的表面都具有较多没有规则形状的裂纹,对比 4 种 HA 的 SEM 图片可以看出,FHA 的表面较为光滑,孔隙较少,而经过过氧化氢预处理后生产的 FSHA 表面也比较光滑,但可以看出孔隙有所增加。而经  $\text{ScCO}_2$  萃取后的煤样生产出来的腐植酸明显看出其表面变的凹凸不平且粗糙,相对于 CHA,CSHA 其表面更加粗糙且具有更多的孔隙结构,表面还分布了大量不规则的小颗粒,腐植酸的后续应用可作为吸附材料,这些特征增加了材料的表面积,提供更多的吸附位点,使被吸附物质更快地在材料表面和孔隙中扩散及吸附,提高材料的吸附能力和效率<sup>[35]</sup>。进一步说明  $\text{ScCO}_2$  萃取技术对腐植酸的提取及后续应用具有积极的作用。

片状结构,颗粒结构变多且较细碎,其提取腐植酸后的残渣 ZFSM 的块状结构更明显,表面光滑,密实,而对于过氧化氢预处理后的煤样在  $\text{ScCO}_2$  萃取后的 CSM 小片状结构更为明显,且颗粒状结构更加细碎且更多,整体呈现疏松的海绵状,结构形貌更加丰富,经过腐植酸提取后的残渣 ZCSM 出现更加密实的整体性块状结构,表面更加光滑且颗粒状结构几乎全部消失。

整体上通过 SEM 表征可以看出,经过过氧化氢预处理结合  $\text{ScCO}_2$  萃取处理后的煤样具有更加明显的小片状结构以及更多、更细碎的不规则的分散颗粒,而其提取腐植酸后的残渣结构比其他条件下的残渣具有更加整体紧密且光滑无残余颗粒的结构,说明过

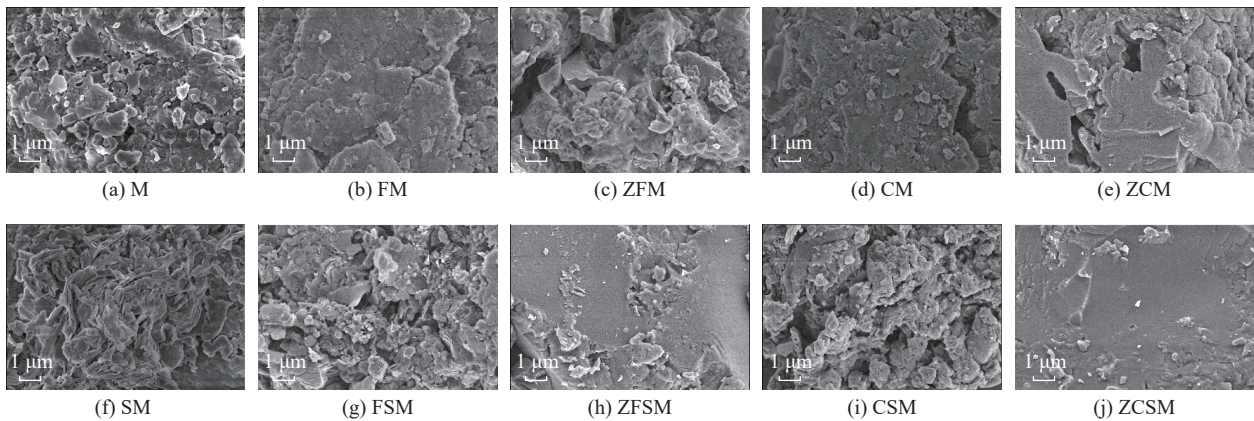


图 10 反应及萃取过程煤样的 SEM 图

Fig.10 SEM images of coal samples in reaction and extraction process

氧化氢预处理再加上 ScCO<sub>2</sub> 萃取处理后的煤样具有更加明显的多孔疏松的海绵状, 这有利于药剂的充分浸入提高腐植酸的产率。

2.4.2 反应及萃取过程煤样孔隙结构分析

采用氮气吸附实验探究处理过程对煤结构的影响, 结果如表 6 及图 11 所示。M 的比表面积为 2.700 0 m<sup>2</sup>/g, 总孔容为 0.041 6 cm<sup>3</sup>/g, 其孔隙结构主要是由介孔 (0.008 6 cm<sup>3</sup>/g) 和大孔 (0.005 9 cm<sup>3</sup>/g) 组成, 微孔极少为 (0.000 1 cm<sup>3</sup>/g), 经过氧化氢预处理后的煤样 SM 其比表面积为 2.319 5 m<sup>2</sup>/g, 总孔容为 0.014 0 cm<sup>3</sup>/g, 介孔 (0.005 9 cm<sup>3</sup>/g) 的孔容有所下降, 可能是由于氧化过程中煤基体的膨胀内部机构孔隙

结构遭到挤压所致, 而大孔 (0.007 4 cm<sup>3</sup>/g) 的孔容有所增加, 可能是由于煤的表面遭到过氧化氢的侵蚀, 孔隙变大。

表 6 煤样的比表面积及总孔容测试结果

Table 6 Test results of specific surface area and total pore volume of coal samples

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	总孔容/(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )
M	2.700 0	0.014 6
SM	2.319 5	0.014 0
FSM	2.751 5	0.015 4
CSM	3.374 3	0.017 9

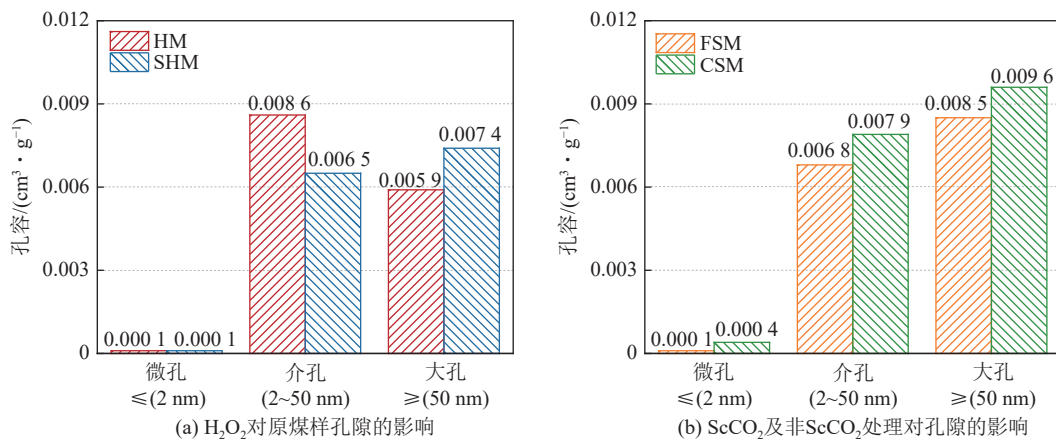


图 11 煤样的孔容分布

Fig.11 Pore volume distribution diagram of coal sample

非 ScCO<sub>2</sub> 萃取条件下利用乙醇来抽提出煤中的黄腐酸, 乙醇的侵入及携带作用会使部分黄腐酸从煤中剥离, 使 FSM 的介孔 (0.006 8 cm<sup>3</sup>/g) 和大孔 (0.008 5 cm<sup>3</sup>/g) 的孔容都有所增加, FSM 的比表面积为 2.751 5 m<sup>2</sup>/g, 总孔容为 0.015 4 cm<sup>3</sup>/g, 都有所增加, 这与 SEM 电镜下 FSM 具有较多的小片状结构以及细碎小颗粒相对应。CSM 的比表面积为 3.374 3 m<sup>2</sup>/g,

总孔容为 0.017 9 cm<sup>3</sup>/g, 为 4 种样品中最大, ScCO<sub>2</sub> 萃取条件下因其具有很强的流动、传输和渗透能力, 可以有有效的穿透微孔以及裂隙, 使煤体产生复杂的孔隙网络, CSM 的微孔 (0.000 4 cm<sup>3</sup>/g)、介孔 (0.007 9 cm<sup>3</sup>/g) 和大孔 (0.009 6 cm<sup>3</sup>/g) 的孔容都有较大幅度的提高。ScCO<sub>2</sub> 条件下会使封闭孔隙以及一些瓶颈孔隙、半开放孔隙变为开放孔隙, 增强连通性<sup>[23]</sup>, 而从中脱离的

大量黄腐酸又会随着乙醇和  $\text{ScCO}_2$  流体及时的带离出来,使孔隙不会堵塞,保持孔隙的畅通性,这会使 FA 溶液中的离子浓度有较大的提高,而 CSM 具有的多孔隙结构与 SEM 电镜下观察到的多孔蓬松海绵状相对应,这种多孔疏松结构在后续的 HA 提取中会加大药剂对煤样的浸入,使反应更加充分,有效提高 HA 的产率。

## 2.5 FA 溶液成分分析

植物营养必需元素包括 Mg、N、P、K、Fe 等元素,它们在调控植物的许多生理和生化过程中扮演着重要角色,直接影响作物的产量和品质<sup>[36-37]</sup>。对不同 FA 溶液中离子成分 Mg、P、K、Ca、Mn、Fe、Na、Al、Ti、Si、N 进行分析,结果见表 7。FSFA 中大部分离子的浓度较 FFA 有所提升,但幅度较小,说明过氧化氢预处理对 FA 溶液中离子浓度的提升具有一定促进作用,而 CFA 较 FFA 中大部分离子的浓度有所提升,但提升幅度较小,说明  $\text{ScCO}_2$  萃取对 FA 溶液中离子浓度的提升也具有一定促进作用。对于 CSFA 中大部分植物营养必需元素的离子质量浓度有着大幅度提升,镁离子质量浓度达到 21 432.77  $\mu\text{g/L}$ ,磷离子质量浓度达到 148.83  $\mu\text{g/L}$ ,钾离子质量浓度达到 8 823.84  $\mu\text{g/L}$ ,铁离子质量浓度达到 415.12  $\mu\text{g/L}$  等。说明过氧化氢预处理结合  $\text{ScCO}_2$  萃取可以使 FA 溶液中离子质量浓度大幅度提升。总氮经过过氧化氢预处理以及  $\text{ScCO}_2$  萃取后其含量呈现下降趋势,但降低得较少,可以认为过氧化氢预处理及  $\text{ScCO}_2$  萃取对黄腐酸溶液中总氮含量的影响不大。FSFA 样品是经过过氧化氢预处理后的煤样所制备出来的,其中铝离子的含量要比 FFA 低的多,而经过  $\text{ScCO}_2$  萃取后生产出来的黄腐酸溶液 CFA 及 CSFA 中的铝离子含量都较 FFA 和 FSFA 多。

一方面过氧化氢预处理可以氧化煤样中的有机质,将大分子有机物分解成较小的分子,使其释放出更多的有机物质,增加了黄腐酸中植物营养必需元素的来源。另一方面  $\text{ScCO}_2$  萃取过程中, $\text{ScCO}_2$  具有良好的溶解性和渗透性,萃取出大量的黄腐酸,黄腐酸

的络合作用对植物营养必需元素具有高亲和力,使煤样中大量的植物营养必需元素一同携带出来<sup>[38]</sup>,说明过氧化氢预处理结合  $\text{ScCO}_2$  萃取促进了大部分植物营养必需元素的离子质量浓度提高,对黄腐酸溶液的制备及品质提高具有积极作用。

以过氧化氢预处理后的样品为例,揭示  $\text{ScCO}_2$  萃取作用机制。黄腐酸在煤中的存在形式主要是游离态、与煤基质中的官能基团结合形成的微孔嵌入态以及与煤基质之间形成三维交联结构的网络嵌入态 3 种形式。乙醇可以与黄腐酸等有机质之间产生溶解、扩散和形成氢键等相互作用<sup>[39]</sup>。

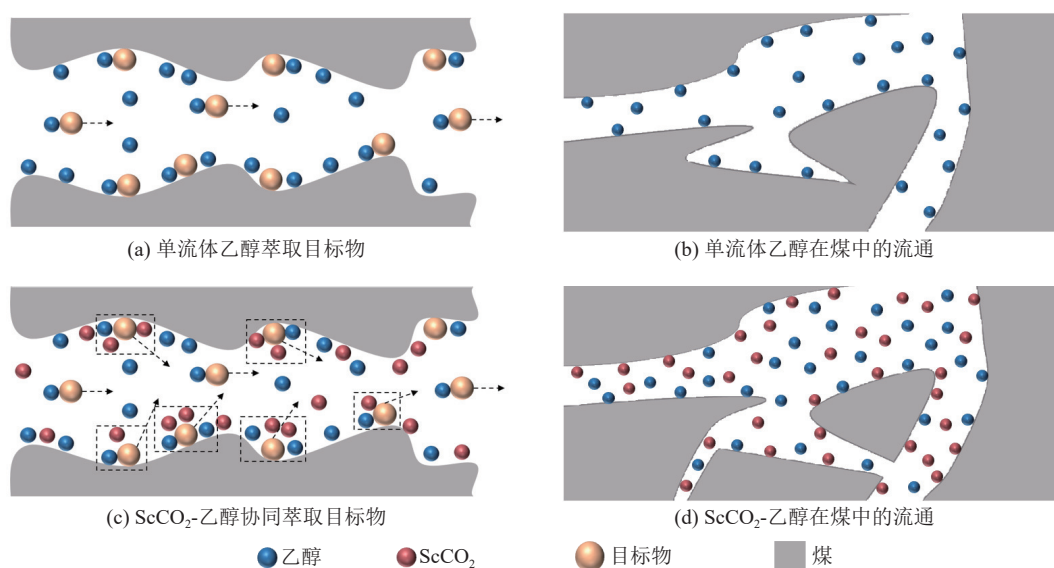
图 12a 表示单流体乙醇的溶解效果,乙醇是亲核试剂可破坏煤中的醚键 ( $-\text{C}-\text{O}-$ ),使大分子有机物降解成小分子化合物,增加黄腐酸的生成量并通过氢键作用溶解和稳定黄腐酸分子<sup>[40]</sup>。图 12b 表示乙醇与  $\text{ScCO}_2$  流体的协同作用,乙醇与  $\text{ScCO}_2$  流体的结合,构成了一个极性与非极性特性兼备的二元溶剂体系,乙醇提高了溶剂体系的极性而  $\text{ScCO}_2$  流体则提供了优异的传质能力<sup>[41]</sup>。如图 12b 所示, $\text{ScCO}_2$  流体的低黏度及高扩散性可减少传质阻力,使其快速渗透到褐煤的孔隙中,将乙醇带入更为深层的煤基质中,显著提高了黄腐酸的溶解释放和运移效率。非  $\text{ScCO}_2$  萃取条件下以乙醇为溶剂获得的黄腐酸溶液 FSFA 中镁、磷、钾、铁的离子质量浓度分别为 27.61、15.20、105.43、0.19  $\mu\text{g/L}$ 。而  $\text{ScCO}_2$  萃取条件下以乙醇为共溶剂获得的黄腐酸溶液 CSFA 中镁、磷、钾、铁的离子质量浓度分别为 21 432.77、148.83、8 823.84、415.12  $\mu\text{g/L}$ ,离子的质量浓度升高几倍甚至几千倍,充分体现了乙醇与  $\text{ScCO}_2$  流体协同溶解黄腐酸的效果。

图 12c 表示单流体乙醇在煤中的流通情况,乙醇分子进入褐煤的孔隙中,但由于乙醇的黏度较高,传质效率会受到限制,孔隙变化不显著。图 12d 表示乙醇与  $\text{ScCO}_2$  流体的协同作用下在褐煤中的流通情况, $\text{ScCO}_2$  流体迅速渗透并扩散,乙醇分子溶解目标物质并破坏煤中的化学键,形成更多的微孔和通道<sup>[42]</sup>,非

表 7 FA 溶液中元素含量测定结果

Table 7 Determination results of element content in FA solution

样品	质量浓度/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )										
	Mg	P	K	Ca	Mn	Fe	Na	Al	Ti	Si	总氮
FFA	25.82	5.20	22.32	23.34	—	—	83.80	5.21	—	1 592.31	$9.62 \times 10^6$
FSFA	27.61	15.20	105.43	178.05	1.02	0.19	162.31	0.78	—	3 252.15	$9.10 \times 10^6$
CFA	363.82	29.20	39.71	123.26	22.41	14.67	747.59	140.57	1.05	4 804.39	$8.52 \times 10^6$
CSFA	21 432.77	148.83	8 823.84	8 025.85	108.25	415.12	43 221.37	151.65	272.79	24 875.15	$8.24 \times 10^6$

图 12 ScCO<sub>2</sub> 和乙醇对褐煤腐植酸萃取作用机制示意Fig.12 Mechanism of extraction of humic acid from lignite by ScCO<sub>2</sub> and ethanol

ScCO<sub>2</sub> 萃取条件下的煤样 FSM 的微孔孔容为 0.000 1 cm<sup>3</sup>/g, ScCO<sub>2</sub> 萃取条件下的煤样 CSM 的微孔孔容为 0.000 4 cm<sup>3</sup>/g, 微孔孔容的增加率为 300%, 非 ScCO<sub>2</sub> 萃取条件下的煤样 FSM 的总孔容为 0.015 4 cm<sup>3</sup>/g, ScCO<sub>2</sub> 萃取条件下的煤样 CSM 的总孔容为 0.017 9 cm<sup>3</sup>/g, 总孔容的增加率为 16.23%。充分说明乙醇与 ScCO<sub>2</sub> 流体的协同作用下, 煤的微孔结构变得更加连通并形成了更多的通道, 使溶剂能够更加深入到煤基质中提高黄腐酸萃取效率, 同时让萃取后的煤样具有丰富的孔隙结构使药剂与其充分反应, 提高后续 HA 提取的产率。

### 3 结 论

1) 本研究采用了环保溶剂过氧化氢溶液对煤样进行氧化预处理再对易流失的黄腐酸进行以乙醇为共溶剂的 ScCO<sub>2</sub> 萃取, 最后再用萃取后的煤样进行腐植酸提取的工艺流程, 确保了最大限度上对褐煤中腐植类物质提取的同时提高了产物的品质。

2) 黄腐酸 CSFA 溶液中的植物营养必需元素的离子质量浓度大幅度提高, 镁、磷、钾和铁离子质量浓度分别为 21 432.77、148.83、8 823.84、415.12 μg/L, 对黄腐酸溶液的品质具有很大的提高作用。

3) 黄腐酸 CSFA 溶液提取后的煤样 CSM 因 ScCO<sub>2</sub> 萃取技术的强大流动、传输、渗透能力会连通更多孔道, 并保持孔隙的畅通使其具有最大的总孔容为 0.017 9 cm<sup>3</sup>/g 及比表面积为 3.374 3 m<sup>2</sup>/g。煤样整体呈现多孔隙的疏松海绵状结构, 有利于后续药剂充分浸入, 促进 CSM 中腐植酸 CSHA 的产率提高。

4) 利用煤样 CSM 制备得到的腐植酸 CSHA 其产

率为 49.38%, 是 4 种腐植酸样品中产率最高的。同时 O/C、N/C 也为最高分别是 0.74、0.12, S 元素含量最低为 1.11%, 其含有最多的羰基和羧基、芳香度低、分子量低、表面较粗糙且孔隙较多, 这些优势将有利于其在农业生产和废水处理等方面的应用。

### 参考文献(References):

- [1] 郝建秀, 丁志伟, 刘倩, 等. 褐煤解聚产物利用及分离研究进展[J]. 煤炭学报, 2022, 47(4): 1679–1691.  
HAO Jianxiu, DING Zhiwei, LIU Qian, et al. Research progress on utilization and separation of depolymerized products of lignite[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(4): 1679–1691.
- [2] LI Z K, WEI X Y, YAN H L, et al. Advances in lignite extraction and conversion under mild conditions[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(11): 6869–6886.
- [3] YU J L, TAHMASEBI A, HAN Y N, et al. A review on water in low rank coals: The existence, interaction with coal structure and effects on coal utilization[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 9–20.
- [4] 韩方伟, 胡福宏, 奚志林, 等. AEO<sub>3</sub> 润湿褐煤性能及机制[J]. 煤炭学报, 2023, 48(10): 3766–3775.  
HAN Fangwei, HU Fuhong, XI Zhilin, et al. Wettability and mechanism of AEO<sub>3</sub> for lignite wetting[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(10): 3766–3775.
- [5] 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): 1226–1230.  
LI Xin, LI Chenwei, ZHANG Haijun, et al. Analysis on the status and problems of lignite application in China[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(5): 1226–1230.
- [6] 任麒帆, 刘海飞, 李洋, 等. 浅谈矿物源腐植酸的理化性质、活化提取及应用展望[J]. 腐植酸, 2021(4): 7–12.  
REN Qifan, LIU Haifei, LI Yang, et al. Talking about the physical and chemical properties, activation extraction and application prospects of mineral humic acid[J]. Humic Acid, 2021(4): 7–12.

- [7] LIU F J, WEI X Y, GUI J, et al. Characterization of organonitrogen species in Xianfeng lignite by sequential extraction and ruthenium ion-catalyzed oxidation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 126: 199–206.
- [8] LV J H, WEI X Y, QING Y, et al. Insight into the structural features of macromolecular aromatic species in Huolinguole lignite through ruthenium ion-catalyzed oxidation[J]. *Fuel*, 2014, 128: 231–239.
- [9] LI N, LI Y, ZHOU H C, et al. Direct production of high hydrogen syngas by steam gasification of Shengli lignite/chars: Significant catalytic effect of calcium and its possible active intermediate complexes[J]. *Fuel*, 2017, 203: 817–824.
- [10] 刘超, 赵建亮, 尹春艳, 等. 腐植酸提取及其应用的研究进展[J]. *农业与技术*, 2022, 42(6): 45–48.  
LIU Chao, ZHAO Jianliang, YIN Chunyan, et al. Research progress of humic acid extraction and its application[J]. *Agriculture and Technology*, 2022, 42(6): 45–48.
- [11] 丛兴顺. 从洼里褐煤中提取腐植酸的绿色工艺研究[J]. *山东化工*, 2010, 39(5): 13–15.  
CONG Xingshun. Study on the green extraction technology of humic acid from wali lignite[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2010, 39(5): 13–15.
- [12] 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.
- [13] 陈林勇, 刘建民, 崔宇翔, 等. 雅致小克银汉霉与芽孢杆菌联合降解义马煤产腐植酸[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(11): 4224–4232.  
CHEN Linyong, LIU Jianmin, CUI Yuxiang, et al. Humic acid production from the degradation of Yima coal by *Cunninghamella elegans* combined with *Bacillus* sp.[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(11): 4224–4232.
- [14] 孙鸣, 周安宁, 么秋香. 煤的液相光催化氧化研究[J]. *煤炭学报*, 2010, 35(9): 1553–1558.  
SUN Ming, ZHOU Anning, YAO Qiuxiang. Photocatalysis oxidating of coal in liquid phase[J]. *Journal of China Coal Society*, 2010, 35(9): 1553–1558.
- [15] FATIMA N, JAMAL A, HUANG Z X, et al. Extraction and chemical characterization of humic acid from nitric acid treated lignite and bituminous coal samples[J]. *Sustainability*, 2021, 13(16): 8969.
- [16] 张宇杰, 郭红光, 李治刚, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取提高褐煤生物甲烷产气模拟实验[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(10): 3278–3285.  
ZHANG Yujie, GUO Hongguang, LI Zhigang, et al. Promoted microbial degradation of lignite by supercritical CO<sub>2</sub> extraction to enhance coalbed methane production[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(10): 3278–3285.
- [17] 贾文龙, 宋硕硕, 李长俊, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取含油污泥研究现状与进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(12): 6573–6585.  
JIA Wenlong, SONG Shuoshuo, LI Changjun, et al. Progress of oily sludge extraction by supercritical CO<sub>2</sub>[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(12): 6573–6585.
- [18] 刘勇, 张东鑫, 张宏图, 等. 超临界二氧化碳射流冲击短时浸泡煤体破坏特征分析[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(9): 3310–3319.  
LIU Yong, ZHANG Dongxin, ZHANG Hongtu, et al. Analysis of damage characteristics of coal body with supercritical carbon dioxide jet impact short time soaking[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(9): 3310–3319.
- [19] HU R N, WANG Z C, LI L, et al. Effect of solvent extraction pretreatments on the variation of macromolecular structure of low rank coals[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, 46(7): 778–786.
- [20] LIU S Q, MA J S, SANG S X, et al. The effects of supercritical CO<sub>2</sub> on mesopore and macropore structure in bituminous and anthracite coal[J]. *Fuel*, 2018, 223: 32–43.
- [21] 姜仁霞, 于洪观, 王力. 基于煤层封存 CO<sub>2</sub> 的煤中有机质超临界 CO<sub>2</sub> 萃取试验装置的建立[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(3): 680–686.  
JIANG Renxia, YU Hongguan, WANG Li. Development of an apparatus for the supercritical CO<sub>2</sub> extraction of organic matter from coal based on CO<sub>2</sub> sequestration in coal seams[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(3): 680–686.
- [22] KOLAK J J, BURRUSS R C. Geochemical investigation of the potential for mobilizing non-methane hydrocarbons during carbon dioxide storage in deep coal beds[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(2): 566–574.
- [23] SAMPATH K H S M, SIN I, PERERA M S A, et al. Effect of supercritical-CO<sub>2</sub> interaction time on the alterations in coal pore structure[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 76: 103214.
- [24] 刘佳佳, 聂子硕, 于宝种, 等. 超临界二氧化碳对煤体增透的作用机理及影响因素分析[J]. *煤炭科学技术*, 2023, 51(2): 204–216.  
LIU Jiajia, NIE Zishuo, YU Baozhong, et al. Analysis of the mechanism and influencing factors of supercritical carbon dioxide on coal permeability enhancement[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(2): 204–216.
- [25] 路亚楠, 韩茂华, 巩冠群, 等. 萃取剂对褐煤腐植酸提取的影响[J]. *应用化工*, 2023, 52(1): 58–62, 67.  
LU Yanan, HAN Maohua, GONG Guanqun, et al. Study on process optimization and characteristics of humic acid extraction from lignite with different extractant[J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(1): 58–62, 67.
- [26] 宗建军, 廖传华. 超临界二氧化碳萃取葡萄籽油工艺优化[J]. *化工进展*, 2018, 37(2): 485–491.  
ZONG Jianjun, LIAO Chuanhua. Optimization of grape seed oil extracted with supercritical carbon dioxide[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(2): 485–491.
- [27] YILMAZ E E, ÖZVURAL E B, VURAL H. Extraction and identification of proanthocyanidins from grape seed (*Vitis Vinifera*) using supercritical carbon dioxide[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011, 55(3): 924–928.
- [28] 李艳玲, 陈曦, 张翠清, 等. 麦秸秆与黑龙江褐煤共热氧化法制备腐植酸及其结构分析[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2023, 51(2): 145–154.  
LI Yanling, CHEN Xi, ZHANG Cuiqing, et al. Preparation and structural analysis of humic acid by co-thermal oxidation of wheat straw and Heilongjiang lignite[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(2): 145–154.

- [29] XIONG Y K, JIN L J, LI Y, et al. Hydrogen peroxide oxidation degradation of a low-rank Naomaohu coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 207: 106484.
- [30] LAZIC B D, JANJIC S D, KORICA M, et al. Electrokinetic and sorption properties of hydrogen peroxide treated flax fibers (*Linum usitatissimum* L)[J]. *Cellulose*, 2021, 28(5): 2889–2903.
- [31] ZHANG Y H, LEBEDEV M, SARMADIVALEH M, et al. Swelling-induced changes in coal microstructure due to supercritical CO<sub>2</sub> injection[J]. *Geophysical Research Letters*, 2016, 43(17): 9077–9083.
- [32] WANG F F, ZHANG X D, WU C F, et al. Mechanism of supercritical CO<sub>2</sub> on the chemical structure and composition of high-rank coals with different damage degrees[J]. *Fuel*, 2023, 344: 128027.
- [33] ELMANOVICH I V, STAKHANOV A I, ZEFIROV V V, et al. Thermal oxidation of polypropylene catalyzed by manganese oxide aerogel in oxygen-enriched supercritical carbon dioxide[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, 158: 104744.
- [34] DECUIR M J, GUPTA R B, SASTRI B. Beneficiation of coal using supercritical water and carbon dioxide extraction: Sulfur removal[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2021, 8(4): 717–726.
- [35] HU M Q, YAN X L, HU X Y, et al. Ultra-high adsorption capacity of MgO/SiO<sub>2</sub> composites with rough surfaces for Congo red removal from water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 510: 111–117.
- [36] 陈迪, 潘伟槐, 周哉材, 等. 植物营养元素运输载体的功能及其调控机制研究进展[J]. *浙江大学学报 (农业与生命科学版)*, 2018, 44(3): 283–293.  
CHEN Di, PAN Weihui, ZHOU Zaicai, et al. Research progresses on functional roles and regulation mechanisms of nutrient element transporters in plants[J]. *Journal of Zhejiang University(Agriculture & Life Sciences)*, 2018, 44(3): 283–293.
- [37] 白由路. 植物营养与肥料研究的回顾与展望[J]. *中国农业科学*, 2015, 48(17): 3477–3492.  
BAI Youlu. Review on research in plant nutrition and fertilizers[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2015, 48(17): 3477–3492.
- [38] BOTERO W G, OLIVEIRA L C, CAVAGIS A D M, et al. Influence of the extractant on the complexing capacity of humic substances from peat for macro and micronutrients using continuous flow: Agricultural application and environmental impacts[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2013: 2015–2020.
- [39] 笪雄志, 郝小红, 张旗, 等. 油酸-甘油-无水乙醇共混体系与超临界 CO<sub>2</sub> 的相平衡[J]. *中国油脂*, 2023, 48(5): 116–119.  
DA Xiongzi, HAO Xiaohong, ZHANG Qi, et al. Phase equilibrium of oleic acid-glycerol-anhydrous ethanol co-blended system with supercritical CO<sub>2</sub>[J]. *China Oils and Fats*, 2023, 48(5): 116–119.
- [40] LIU F J, GASEM K A M, TANG M C, et al. Mild degradation of Powder River Basin sub-bituminous coal in environmentally benign supercritical CO<sub>2</sub>-ethanol system to produce valuable high-yield liquid tar[J]. *Applied Energy*, 2018, 225: 460–470.
- [41] RUBI R V C, QUITAIN A T, AGUTAYA J K C N, et al. Synergy of *in situ* formation of carbonic acid and supercritical CO<sub>2</sub>-expanded liquids: Application to extraction of andrographolide from *Andrographis paniculata*[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 152: 104546.
- [42] SONG Y, ZOU Q L, SU E L, et al. Changes in the microstructure of low-rank coal after supercritical CO<sub>2</sub> and water treatment[J]. *Fuel*, 2020, 279: 118493.