

张志杨, 丁子萱, 冯迎辰, 等. NaZSM-5 分子筛提高秸秆水热制备胡敏酸产率的机制[J]. 江苏农业学报, 2024, 40(11): 2083-2092.
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2024.11.012

NaZSM-5 分子筛提高秸秆水热制备胡敏酸产率的机制

张志杨^{1,2,3}, 丁子萱^{1,2,3}, 冯迎辰^{1,2,4}, 徐文龙^{1,2}, 肖清波^{1,2,3,4}

(1.江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏 南京 210014; 2.农业农村部盐碱土改良与利用<滨海盐碱地>重点实验室, 江苏 南京 210014; 3.江苏大学环境与安全工程学院, 江苏 镇江 212013; 4.南京信息工程大学生态与应用气象学院, 江苏 南京 210044)

摘要: 秸秆水热降解制备腐殖酸是一种重要的秸秆资源化利用途径, 但是该过程面临胡敏酸产率较低的问题。本研究拟通过在秸秆水热处理中加入 NaZSM-5 分子筛, 探讨其对胡敏酸产率的影响。结果表明, 添加 NaZSM-5 分子筛能够显著提高胡敏酸的产率, 随着 NaZSM-5 分子筛硅铝比的提高, 胡敏酸产率呈现先上升后下降的趋势, 其中硅铝比为 50 的 NaZSM-5 分子筛能使胡敏酸产率达到 16.04%。为了深入探讨 NaZSM-5 分子筛提高胡敏酸产率的机制, 本研究采用 X 射线光电子能谱、核磁共振波谱、氮气升序升温吸附与脱附、模型化合物季铵盐吸附与脱附、红外光谱等表征技术进行相关分析。结果表明, 高硅铝比(200/85)的 NaZSM-5 分子筛中存在低强度、中强度的 Lewis 酸性位点; 随着硅铝比降低(分别由 200/85 降至 38/25), 中强度的 Lewis 酸性位点逐渐转变为高强度的 Lewis 酸性位点。在硅铝比为 50 的 NaZSM-5 分子筛中, 中强度 Lewis 酸性位点的含量最高, 中强度 Lewis 酸性位点能够有效稳定秸秆水热降解过程中形成的季铵氮结构(R_4N), 从而促进胡敏酸的生成。高硅铝比的 NaZSM-5 对季铵氮结构的吸附强度较弱, 不利于其转化为胡敏酸, 而低硅铝比的 NaZSM-5 对季铵氮结构的吸附强度较强, 可能导致季铵氮结构过度偶联, 进而降低胡敏酸产率。本研究结果可为提高秸秆水热降解制备胡敏酸的产率提供一种有效方法, 从而进一步推动秸秆的资源化利用。

关键词: NaZSM-5 分子筛; 秸秆; 水热; 胡敏酸; 产率

中图分类号: TQ44 文献标识码: A 文章编号: 1000-4440(2024)11-2083-10

Mechanism of NaZSM-5 zeolite in enhancing the yield of humic acid from straws via hydrothermal process

ZHANG Zhiyang^{1,2,3}, DING Zixuan^{1,2,3}, FENG Yingchen^{1,2,4}, XU Wenlong^{1,2}, XIAO Qingbo^{1,2,3,4}

(1. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2. Key Laboratory of Saline-Alkali Soil Improvement and Utilization (Coastal Saline-Alkali Lands), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Nanjing 210014, China; 3. School of Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 4. School of Ecology and Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: The hydrothermal preparation of humic acid from straws is a significant method for utilizing straw resources, but it is often hindered by low humic acid yields. This study explored the impact of incorporating NaZSM-5 zeolite into the hydrothermal treatment of straws on humic acid yield. The experimental results indicated that adding NaZSM-5 zeolite significantly enhanced the yield of humic acid. Specifically, as the Si/Al molar ratio of NaZSM-5 increased, the yield of humic acid increased first and then decreased, with a peak yield of 16.04% observed at a Si/

收稿日期: 2024-09-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(42407034); 江苏省农业科技自主创新项目[CX(24)3107, CX(20)3079]

作者简介: 张志杨(1991-), 男, 安徽合肥人, 博士, 助理研究员, 主要从事新型农业纳米的设计与研究。(E-mail) zhangzy@jaas.ac.cn

通讯作者: 肖清波, (E-mail) qbxiao@jaas.ac.cn

Al molar ratio of 50. To elucidate the mechanism of NaZSM-5 zeolite to improve humic acid yield, we employed several characterization techniques, including X-ray photoelectron spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, NH_3 adsorption-desorption, quaternary ammonium salt adsorption-desorption, and infrared spectroscopy. The findings revealed that NaZSM-5 zeolite with high Si/Al molar ratios (200 and 85) contained low to medium strength Lewis acid sites. As the Si/Al molar ratio decreased (from 200 and 85 to 38 and 25), medium-strength Lewis acid sites gradually converted to high-strength Lewis acid sites. The NaZSM-5 zeolite with a Si/Al molar ratio of 50 exhibited the highest content of medium-strength Lewis acid sites. These medium-strength sites effectively stabilized the quaternary ammonium nitrogen structure (R_4N) formed during the hydrothermal process, thus facilitating humic acid formation. Conversely, NaZSM-5 with high Si/Al molar ratios showed weaker adsorption strength for the quaternary ammonium nitrogen structure, which hindered its conversion to humic acid. On the other hand, NaZSM-5 with lower Si/Al molar ratios exhibited stronger adsorption, which could lead to excessive coupling of the quaternary ammonium nitrogen structure, thus reducing the yield of humic acid. This study presents an effective method for improving the yield of humic acid through straw hydrothermal treatment, thereby advancing the resource utilization of straws.

Key words: NaZSM-5 molecular sieve; straw; hydrothermal; humic acid; yield

腐殖酸是由动植物残体在土壤中通过微生物分解、转化及经过地球化学过程形成的一类有机大分子混合物,富含羧基、甲氧基和酚羟基等官能团^[1-3],在土壤改良等方面发挥了重要作用,能够改善土壤结构、提升土壤肥力^[4-6]。腐殖酸分为黑腐酸、黄腐酸和胡敏酸,其中黄腐酸的相对分子量最小,黑腐酸的相对分子量最大,胡敏酸的相对分子量介于二者之间,但胡敏酸的应用最为广泛^[7-9]。目前,人们获取胡敏酸的主要途径是从褐煤、泥炭中提取,或者通过农林废弃物经堆肥制备^[10]。然而,这些方法面临消耗不可再生资源、腐殖酸产率低和性质不稳定的问题。因此,发展一种绿色且高效的胡敏酸制备技术显得尤为重要。

利用废弃生物质如秸秆、厨余垃圾,通过水热法进行腐殖化处理是一种新型高效的胡敏酸制备技术^[11-13],相比于矿物源胡敏酸,水热法制备的胡敏酸具有更丰富的官能团结构^[14-17]。水热法制备腐殖酸的原理是利用高温、高压的水热条件,降解废弃生物质中的纤维素、半纤维素、木质素、多糖和蛋白质等大分子,后续进一步通过偶联反应将降解物转化为腐殖酸^[18-21]。水热腐殖化过程分为 3 个阶段^[22-24]:(1)水分子分解形成氢离子,氢离子会促进单糖、氨基酸、糖醛酸分解成含氮化合物、有机酸;(2)木质素等芳香结构单元经脱水、脱甲醛等作用转化为芳香化合物;(3)芳香化合物与含氮化合物、有机酸缩合形成腐殖酸。研究发现,季铵氮结构是连接腐殖酸中基本结构单元的桥梁,季铵氮结构的进一步偶联会降低胡敏酸产率^[23,25]。因此,稳定季铵氮结构对于提高用秸秆水热法制备胡敏酸的产率

具有积极作用。

本研究拟以小麦秸秆为研究对象,系统探讨在小麦秸秆水热腐殖化过程中添加 NaZSM-5 分子筛对胡敏酸产率的影响。通过 X 射线光电子能谱、氨气升序升温吸附与脱附、核磁共振波谱、模型化合物季铵盐吸附与脱附、红外光谱等多种表征技术,研究 NaZSM-5 提升秸秆水热法制备胡敏酸产率的微观机制。本研究旨在明确 NaZSM-5 提高秸秆水热腐殖化过程中胡敏酸产率的微观机制,为秸秆高效水热法制备胡敏酸提供一种有效方法,从而推动秸秆的资源化利用。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本研究所用的所有化学试剂均为分析纯,包括氢氧化钾(无水 KOH,阿拉丁生化科技股份有限公司产品)、浓盐酸(阿拉丁生化科技股份有限公司产品)和去离子水;NaZSM-5 分子筛购自天津南化催化剂有限公司,硅铝摩尔比设为 25、38、50、85 和 200,分别简称为 25NaZSM-5、38NaZSM-5、50NaZSM-5、85NaZSM-5 和 200NaZSM-5。小麦秸秆的粉碎过程如下:首先将小麦秸秆在 80 °C 干燥 48 h,然后破碎成 200 目粉末,待用。

1.2 试验方法

秸秆水热腐殖化过程在 1 个 50.0 mL 不锈钢水热高压釜中进行(图 1)。试验过程如下:首先,将破碎后的秸秆粉末、去离子水、KOH 和 NaZSM-5 分子筛放入反应器中,其中秸秆粉末 5 g,去离子水 25 mL,NaZSM-5 分子筛 0.05 g,KOH 浓度为 0.1 mol/L;然后,通入氮气,将水热高压釜冲洗 3 次,以

排除残留的氧气,接着一边搅拌一边将混合物加热至指定温度(设置温度为 155 ℃、170 ℃、185 ℃、200 ℃、215 ℃和 230 ℃),升温速率为 5.0 ℃/min。反应结束后,通过离心分离得到液体产品,向收集的液相中缓慢加入 6 mol/L 盐酸,调节 pH 值至 1.5~2.0,搅拌后静置 3 h,待完全沉淀后,通过离心分离得到固体。将得到的固相在 80 ℃烘干 48 h,即得到纯胡敏酸(HA)样品。



图1 秸秆水热腐殖化高压反应装置

Fig.1 High pressure reaction device for straw hydrothermal humification

1.3 测定方法

X 射线衍射光谱(XRD)使用 Bruker D8 AVANCE 衍射仪进行测定,配有 Cu K α 射线($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)。试验条件设定如下:管压 40 kV,管电流 40 mA,扫描角度范围为 5°~90°,扫描速度为 15°/min且步程为 0.017°。

X 射线光电子能谱(XPS)利用美国产光电子能谱仪(ESCALAB 250Xi,购自 Thermo Fisher Scientific)进行原位测定,配备半球电子分析仪和单色 Al K α X 射线激发源。首先将样品置于连接 XPS 室的原位池中,在 H₂气氛(20 mL/min)中于 350 ℃还原 30 min。待样品冷却至室温后,将样品从原位池中迅速转移到 XPS 测量室中,在真空下进行光谱测定。

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试采用 Thermo Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪进行。取一定量样品置于样品池中,采集背景图谱,再切换为采集样品图谱。

氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)测试采用天津先权公司的 TP-5080 仪器进行。取一定量样品放入

仪器中的“U”形管中,将样品加热到 600 ℃,于氩气气氛中脱水 10 min,再降温到 50 ℃,将气体切换成纯氮气,吸附 30 min。随后,将气体切换成纯氩气,按程序升温到 600 ℃,记录热导(TCD)信号。

四甲基氯化铵程序升温脱附[N(CH₃)₄Cl-TPD]测试采用天津先权公司的 TP-5080 仪器进行。取一定量样品放入仪器中的“U”形管中,将样品加热到 600 ℃,于氩气气氛中脱水 10 min 后再降温到 80 ℃,注射 1 μL 四甲基氯化铵于流动的氩气气氛中,保持 30 min。随后按程序升温到 600 ℃,记录热导(TCD)信号。

液体核磁氢谱(¹H-NMR)的测定在 Bruker Avance III 光谱仪上进行,分别在 400.1 MHz、104.3 MHz 的共振频率下记录。1H 自旋回声核磁共振波谱(NMR)试验使用 2.9 μs 的 p/2 脉冲长度、15 s 的重复时间和 14 kHz 的样品旋转速度。1H 化学位移以四甲基硅烷为参考。27Al 魔角旋转(MAS)NMR 光谱使用 4 mm MAS 探头和 14 kHz 旋转速度记录。采用 0.33 μs 的 $\pi/18$ 脉冲长度和 0.1 s 的重复时间。

元素分析(EA):通过 Elementar 仪器(仪器型号为 Vario macro cube)的元素分析仪对胡敏酸的组成成分进行测试。

1.4 数据统计与分析

在本验中,胡敏酸产率的计算公式如下:

$$Y = \frac{W_1}{W_0} \times 100\%$$

式中,Y 为胡敏酸产率,W₁为胡敏酸重量,W₀为小麦秸秆重量。

用 SPSS 27.0 对所得数据进行统计分析,采用单因素方差分析(ANOVA)、最小显著性差异法(LSD)对不同处理的差异显著性进行多重比较($\alpha = 0.05$)。用 Origin 2015 软件作图,图表中的数据为“平均值 \pm 标准差”。

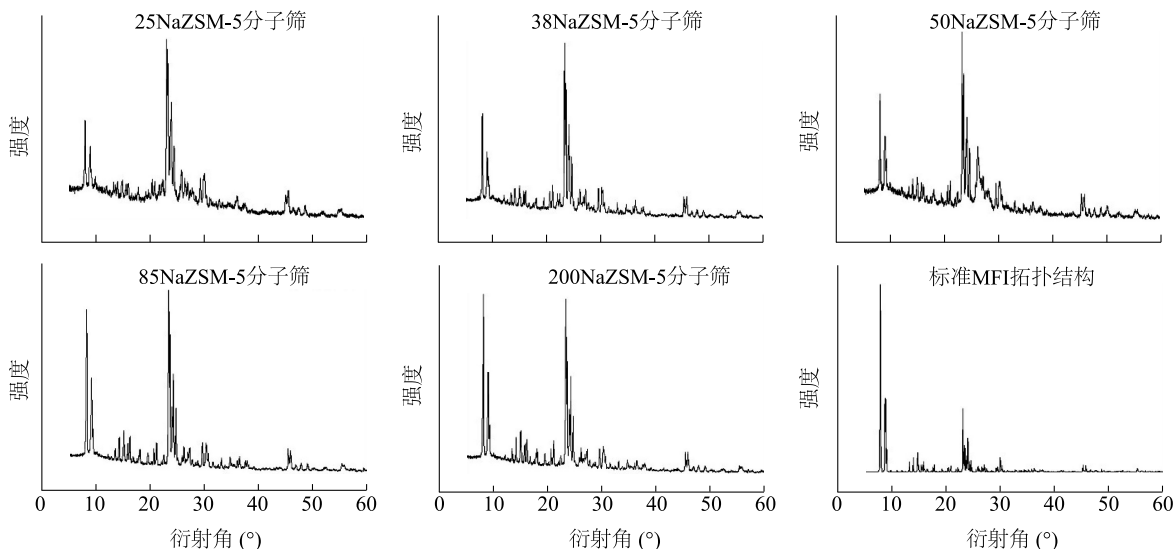
2 结果与分析

2.1 不同硅铝摩尔比的 NaZSM-5 分子筛结构和 Lewis 酸强度

X 射线衍射(XRD)是一种常用的材料定性分析方法,其原理是利用 X 射线照射到材料的不同晶面,由于晶面结构的差异,导致 X 射线衍射图谱中峰值的强度和位置发生变化。本研究拟通过分析

NaZSM-5 分子筛的 X 射线衍射图谱来确定其成分和结构。通过与标准图谱进行比较,分析 NaZSM-5 的晶体结构和成分。不同硅铝摩尔比的 NaZSM-5 分子筛和标准 MFI(一种分子筛的拓扑骨架结构简称)分子筛的 XRD 图谱见图 2。可以看出,不同硅铝摩尔比的 NaZSM-5 分子筛显示出典型的 MFI 拓扑结构特征峰,表明该样品具有高度晶化的 MFI 结

构^[26]。从图 2 还可以看出,NaZSM-5 分子筛晶体的结晶性能良好,除 NaZSM-5 分子筛晶体衍射峰外,均没有出现其他杂质的衍射峰。此外,不同硅铝摩尔比 NaZSM-5 分子筛的 X 射线衍射峰位置没有发生明显变化,且未出现新的衍射峰,说明硅铝摩尔比变化不会导致 NaZSM-5 分子筛晶体结构发生变化。



25NaZSM-5、38NaZSM-5、50NaZSM-5、85NaZSM-5 和 200NaZSM-5 分别表示硅铝摩尔比为 25、38、50、85 和 200 的 NaZSM-5 分子筛。MFI:一种分子筛的拓扑骨架结构简称。

图 2 不同硅铝摩尔比 NaZSM-5 分子筛及标准 MFI 拓扑结构的 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction spectra of NaZSM-5 zeolite with different Si/Al molar ratios and standard MFI structures

X 射线光电子能谱(XPS)的原理是用 X 射线辐射样品,使原子或分子的内层电子或价电子受激发而发射,被光子激发出来的电子称为光电子。分子筛中的骨架 Al 是 NaZSM-5 分子筛 Lewis 酸性位点的来源,我们利用 X 射线光电子能谱对 NaZSM-5 中的 Al 电子态进行研究,从而获得 NaZSM-5 分子筛中具有 Lewis 酸性的骨架 Al 结构信息。一般而言,常采用外来污染碳的 C1s 作为基准峰来进行校准与荷电校正,以测量值、参考值(碳单质的标准峰位为 284.8 eV)之差作为荷电校正值(Δ)来校正谱中其他元素的结合能^[27],在整个校正过程中 XPS 谱图的强度不变。以碳谱为标准进行铝谱的校正,对校正后的峰位、强度作图,得到的就是校正后的 XPS 图。在本试验中,笔者按照上述方法进行 Al 的 X 射线光电子能谱的校正。

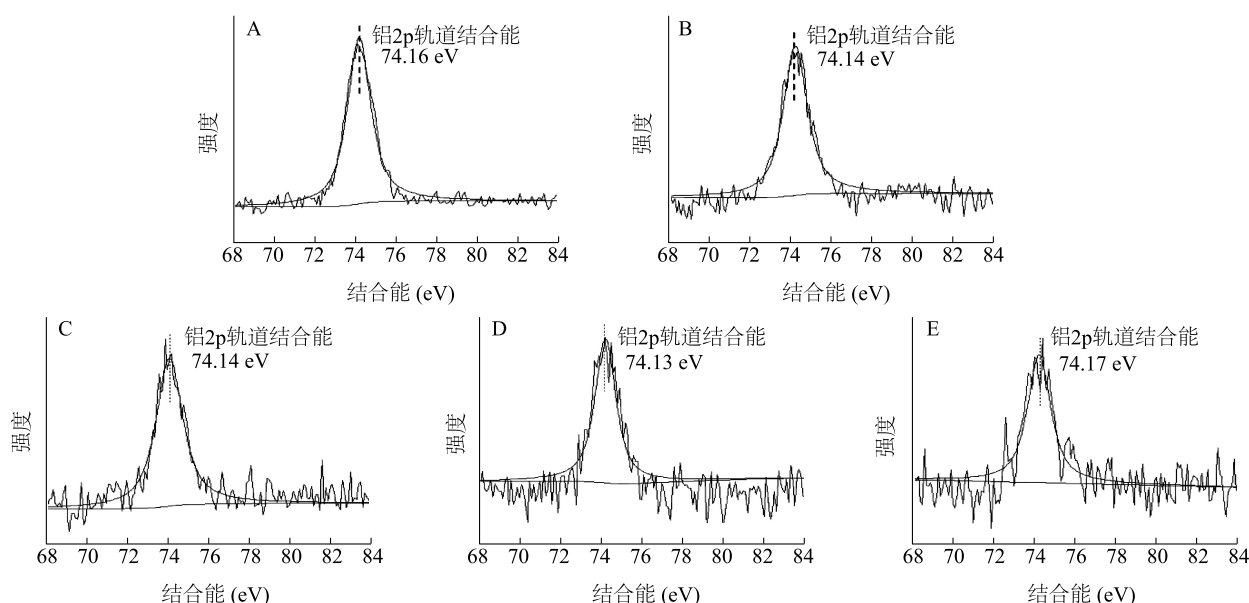
由图 3 给出的不同硅铝摩尔比的 NaZSM-5 中 Al 的 XPS 谱图可以看出,不同硅铝摩尔比的

NaZSM-5 分子筛均在 72.10 eV 处出现骨架铝的特征峰^[26],且 5 种分子筛中铝的结合能基本相同,说明 NaZSM-5 中铝的化学态保持一致,均为三价骨架铝结构,而分子筛中的三价骨架铝是分子筛 Lewis 酸性特征的来源^[28]。

为了进一步研究不同硅铝摩尔比的 NaZSM-5 分子筛的 Lewis 酸强度,我们对不同硅铝摩尔比的 NaZSM-5 分子筛进行了氨气升序升温吸附与脱附(NH_3 -TPD)研究。 NH_3 -TPD 是表征催化剂酸性位点/酸量的一种试验方法,不同的酸性位点会导致 NH_3 在不同温度下脱附,从升序升温吸附、脱附图谱中可以获得如酸性位点数量、酸性中心温度、酸强度及分布等信息。 NH_3 在样品上的吸附能力与吸附位点的酸性存在正比线性关系。一般而言,吸附位点的酸性越强, NH_3 脱附所需的温度越高。不同温度下脱附气体中的 NH_3 含量,可以表征样品的酸性分布情况。图 4 给出了不同硅铝摩尔比的 NaZSM-5 分子筛的 NH_3 -TPD 试验结

果,可以看出,200 ℃以下温度区间的脱附峰对应 Lewis 的弱酸性位点,200~400 ℃温度区间的脱附峰对应 Lewis 的中强酸性位点,400 ℃以上温度区间的脱附峰对应 Lewis 强酸性位点^[29]。由上述研究结果可以看出,高硅铝摩尔比(200、85、50)的 NaZSM-5 分子筛中存在 Lewis 弱酸性位点、中强酸性位点,从峰面积结果来

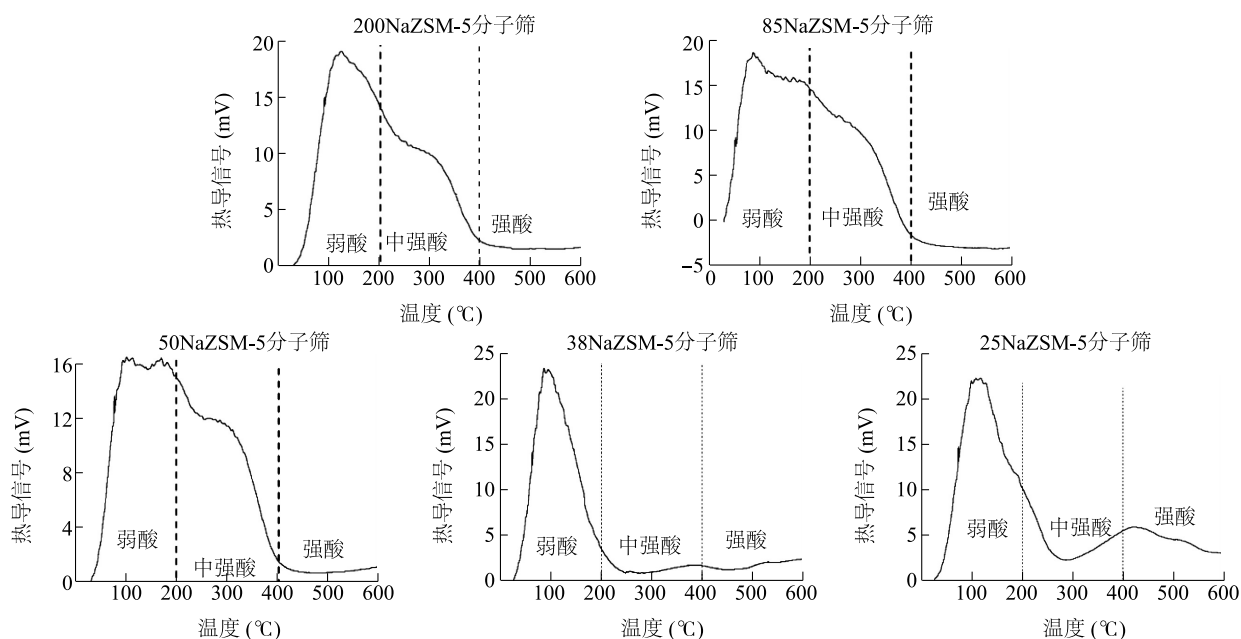
看,50NaZSM-5 分子筛中具有最高含量的中强酸性位点。进一步分析可知,随着硅铝摩尔比的降低,在 38NaZSM-5、25NaZSM-5 分子筛中,中强度的 Lewis 酸性位点逐渐演变为高强度的 Lewis 酸性位点。上述结果说明,不同硅铝摩尔比 NaZSM-5 分子筛中的 Lewis 酸性位点分布具有较大差异。



A~E 分别表示硅铝摩尔比为 25、38、50、85、200 的 NaZSM-5 分子筛。

图 3 不同硅铝摩尔比的 NaZSM-5 分子筛中 Al 的 X 射线光电子能谱

Fig.3 X-ray photoelectron spectroscopy of Al in NaZSM-5 zeolite with different Si/Al molar ratios



25NaZSM-5、38NaZSM-5、50NaZSM-5、85NaZSM-5 和 200NaZSM-5 分别表示硅铝摩尔比为 25、38、50、85 和 200 的 NaZSM-5 分子筛。

图 4 NH_3 在不同硅铝摩尔比 NaZSM-5 分子筛上的程序升温脱附

Fig.4 Programmed temperature desorption of NH_3 on NaZSM-5 zeolite with different Si/Al molar ratios

2.2 不同硅铝摩尔比 Na-ZSM-5 对胡敏酸产率的影响

为了确定秸秆水热腐殖化的最佳反应温度,本研究分析了不同反应温度对胡敏酸产率的影响。如图 5 所示,在 155~200 °C,胡敏酸产率随着反应温度的升高而增加,从 155 °C 时的 2.05% 上升至 200 °C 时的 6.08%,表明较高的水热温度能够有效提高秸秆腐殖化产率,这与相关报道^[3]一致。然而,当反应温度继续升高时,胡敏酸产率却下降。这一现象表明,形成稳定胡敏酸结构的最佳温度为 200 °C,过高的反应温度会导致秸秆水热产物发生过度偶联反应^[22],从而降低胡敏酸的产率。因此,在后续试验中,我们将水热反应温度设为 200 °C。

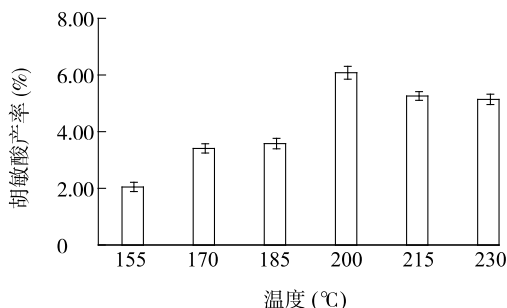
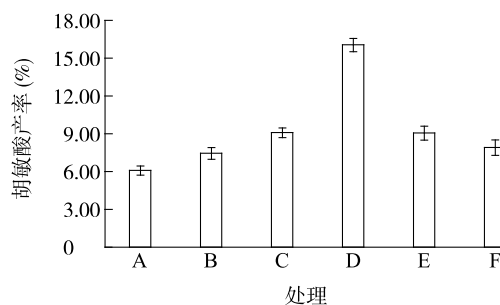


图 5 水热反应温度对胡敏酸产率的影响

Fig.5 Effects of hydrothermal reaction temperature on the yield of humic acid

随后,本研究分析了不同硅铝摩尔比的 NaZSM-5 分子筛对秸秆水热腐殖化制备胡敏酸产率的影响,试验在 200 °C 进行。如图 6 所示,引入 NaZSM-5 分子筛能够提高胡敏酸产率,并且 NaZSM-5 分子筛的硅铝摩尔比的变化会影响胡敏酸产率。具体而言,随着硅铝摩尔比的升高,胡敏酸产率表现出先上升后下降的趋势。当使用硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛时,胡敏酸产率从 CK 的 6.08% 显著提升至 16.04%。相比之下,低硅铝摩尔比(25、38)或高硅铝摩尔比(85、200)的 NaZSM-5 分子筛虽然也能提高胡敏酸产率,但是其效果均不及硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛。出现上述现象主要归因于不同硅铝摩尔比的 NaZSM-5 分子筛中具有不同强度的 Lewis 酸性位点,这一微观机制将在后面进行深入探讨。

进一步地,我们采用红外光谱、核磁共振波谱研究了不同硅铝摩尔比的 NaZSM-5 分子筛对制备的胡敏酸微观结构的影响。图 7 展示了不同硅铝摩尔



A:CK;B:硅铝摩尔比为 25 的 NaZSM-5 分子筛;C:硅铝摩尔比为 38 的 NaZSM-5 分子筛;D:硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛;E:硅铝摩尔比为 85 的 NaZSM-5 分子筛;F:硅铝摩尔比为 200 的 NaZSM-5 分子筛。

图 6 不同硅铝摩尔比 NaZSM-5 分子筛对胡敏酸产率的影响

Fig.6 Effects of NaZSM-5 zeolite with different Si/Al molar ratios on the yield of humic acid

比 NaZSM-5 分子筛制备的胡敏酸的傅里叶变换红外光谱。可以看出,这些胡敏酸在化学结构上具有较高的相似性。在 3 350~3 450 cm^{-1} 的波数区间,所有样品均出现了由胡敏酸中羟基伸缩振动引起的吸收峰^[9];在 2 800~2 950 cm^{-1} 的波数区间,观察到了 $-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰,显示胡敏酸中含有较多的脂肪结构^[30]。此外,在 1 680~1 750 cm^{-1} 波数区间出现的吸收峰归因于羧酮的 $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动,而在 900~1 250 cm^{-1} 波数区间出现的吸收峰则为苯环及支链上的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动。上述特征表明,这 5 种胡敏酸均含有较多的芳香环结构,其中以用硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛制备的胡敏酸中的芳香结构含量最高。更重要的是,从红外光谱中 1 640 cm^{-1} 的波数处观察到了季铵氮的振动吸收峰^[20],用硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛制备的胡敏酸中季铵氮的含量明显高于用其他硅铝摩尔比的 NaZSM-5 分子筛制备的胡敏酸。结合芳香结构的含量,笔者推测,硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛中适宜强度的 Lewis 酸性位点能够稳定秸秆水热降解过程中的季铵氮结构(R_4N),从而有效促进胡敏酸的生成。因此用硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛制备的胡敏酸中的季铵氮、芳香结构含量明显高于用其他硅铝摩尔比的 NaZSM-5 分子筛制备的胡敏酸中的相应含量。

图 8 给出了用不同硅铝摩尔比 NaZSM-5 分子筛制备得到的胡敏酸¹H 核磁共振谱图,可以看出,用不同硅铝摩尔比 NaZSM-5 分子筛制备得到的胡敏酸的微观结构相似。3.30~3.50 化学位移处代表

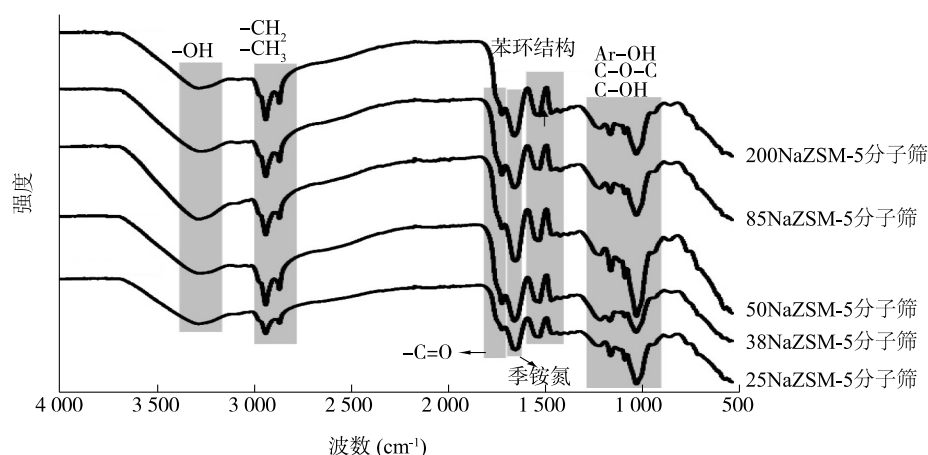


图7 不同硅铝摩尔比 NaZSM-5 分子筛制备的胡敏酸红外谱图

Fig.7 Infrared spectra of humic acid prepared from NaZSM-5 zeolite with different Si/Al molar ratios

季铵中心与氮原子相连的甲基^[25], ^1H 核磁共振谱图显示,在用硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛制备得到的胡敏酸微观结构中,季铵中心与氮原子相连的甲基含量更高,说明其胡敏酸结构中富含季铵氮结构,这与上述红外光谱结果一致,也从侧面说明,在硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛中,适宜强度的 Lewis 酸性位点能够稳定秸秆水热过程中的季铵氮结构(R_4N),从而有效促进胡敏酸的生成。除此之外,通过秸秆水热法制备得到的胡敏酸中具有丰富的各种官能团,如芳香结构、脂肪结构等,这对于土壤修复至关重要,在未来的土壤治理中具有潜在应用前景。

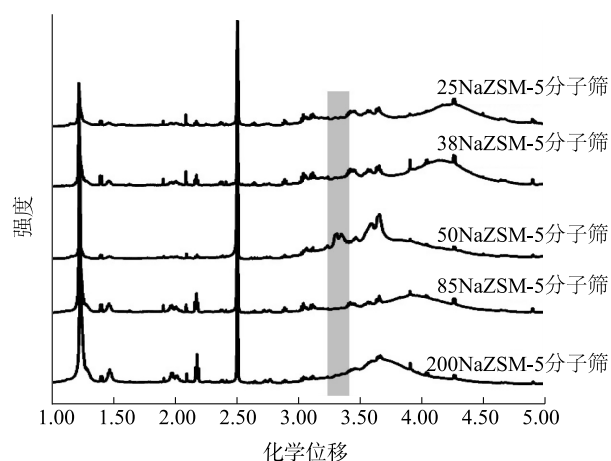

 图8 不同硅铝摩尔比 NaZSM-5 分子筛制备的胡敏酸 ^1H 核磁共振谱图

 Fig.8 ^1H nuclear magnetic resonance spectra of humic acid prepared from NaZSM-5 zeolite with different Si/Al molar ratios

2.3 NaZSM-5 分子筛提高胡敏酸产率的微观机制

如上文所述,硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛可以显著提高用秸秆水热腐殖化方法制备胡敏酸的产率,我们因此猜测,硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛中适宜强度的 Lewis 酸性位点能够稳定秸秆水热过程中的季铵氮结构(R_4N),从而有效促进胡敏酸的生成。为了验证此猜想,我们利用红外光谱、元素分析和模型化合物四甲基氯化铵的程序升温脱附等手段对硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛提高胡敏酸产率的微观机制进行详细研究。图 9 给出了硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛在不同水热时间下制备得到的胡敏酸红外谱图,可以看出,随着水热时间的延长,季铵氮含量逐渐升高,在 90 min 时达到最大值;继续延长反应时间至 110 min 时,季铵氮含量降低,芳香结构含量升高。上述结果说明,水热反应时间过长会导致季铵氮结构过度偶联,形成更大分子量的结构,从而降低胡敏酸产率,也从侧面验证了季铵氮是形成胡敏酸大分子的关键中间结构。

本研究进一步分析了不同硅铝摩尔比 NaZSM-5 分子筛对胡敏酸中氮的质量分数的影响。从图 10 可以看出,用硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛制备得到的胡敏酸中氮的质量分数最高。具体而言,随着硅铝摩尔比的升高,胡敏酸中氮的质量分数表现出先上升后下降的趋势。相比之下,低硅铝摩尔比(25 和 38)或高硅铝摩尔比(85 和 200)的 NaZSM-5 分子筛处理的胡敏酸中氮的质量分数均低于硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛。上述结果说明,硅铝摩尔比

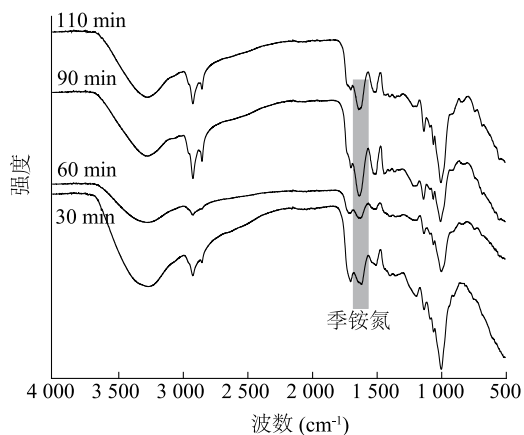
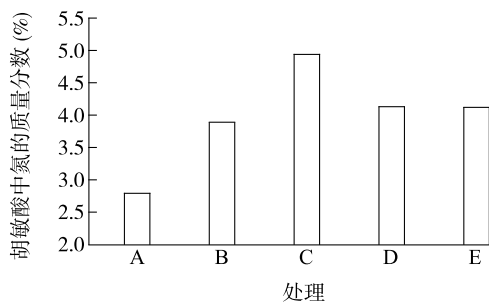


图9 50NaZSM-5 分子筛在不同水热时间下制备的胡敏酸红外谱图

Fig. 9 Infrared spectra of humic acid obtained from 50NaZSM-5 zeolite at different hydrothermal times

为 50 的 NaZSM-5 分子筛中适宜强度的 Lewis 酸性位点能够稳定秸秆水热降解过程中的季铵氮结构 (R_4N), 从而有效促进胡敏酸的生成, 提高胡敏酸中氮的质量分数。



A: 25NaZSM-5 分子筛; B: 38NaZSM-5 分子筛; C: 50NaZSM-5 分子筛; D: 85NaZSM-5 分子筛; E: 200NaZSM-5 分子筛。

图10 不同硅铝摩尔比 NaZSM-5 分子筛对胡敏酸中氮的质量分数的影响

Fig.10 Effects of NaZSM-5 zeolite with different Si/Al molar ratios on the mass fraction of nitrogen in humic acid

为了深入研究不同硅铝摩尔比 NaZSM-5 分子筛对季铵氮结构 (R_4N) 的稳定化作用, 我们采用模型化合物四甲基氯化铵, 探索其在不同硅铝摩尔比的 NaZSM-5 分子筛上的程序升温脱附 [$N(CH_3)_4Cl$ -TPD] 性能的变化规律。 $N(CH_3)_4Cl$ 在 NaZSM-5 分子筛中不同酸性位点上的脱附温度不同, 从升序升温吸附、脱附图谱中可以获得脱附峰信息。 $N(CH_3)_4Cl$ 在样品上的吸附能力与吸附位的酸性存在正比线性关系。一般而言, 吸附位点的酸性越强, $N(CH_3)_4Cl$ 脱

附所需温度越高。通过分析 $N(CH_3)_4Cl$ 的脱附图谱, 可以得到 NaZSM-5 分子筛中不同酸性位点对 $N(CH_3)_4Cl$ 的稳定化作用规律。图 11 给出了四甲基氯化铵在不同硅铝摩尔比 NaZSM-5 分子筛上的程序升温脱附结果, 可以看出, 200 °C 以下温度区间的脱附峰对应 Lewis 弱酸位点对 $N(CH_3)_4Cl$ 的弱吸附, 200~300 °C 温度区间的脱附峰对应 Lewis 中强酸位点对 $N(CH_3)_4Cl$ 的中等吸附, 350 °C 以上温度区间的脱附峰对应 Lewis 强酸位点对 $N(CH_3)_4Cl$ 的强吸附。可以看出, 高硅铝摩尔比 (200、85 和 50) 的 NaZSM-5 分子筛中因存在 Lewis 弱酸位点、中强酸位点, 从而使得 $N(CH_3)_4Cl$ 在硅铝摩尔比为 200 的 NaZSM-5、硅铝摩尔比为 85 的 NaZSM-5 和硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛上的吸附主要表现为弱吸附和中等吸附, 并且随着硅铝摩尔比的降低, $N(CH_3)_4Cl$ 在分子筛上的弱吸附逐渐向中等吸附转变。在硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛上, $N(CH_3)_4Cl$ 以中等吸附为主, 弱吸附的 $N(CH_3)_4Cl$ 极少。随着 NaZSM-5 分子筛硅铝摩尔比的进一步降低 (38 和 25), $N(CH_3)_4Cl$ 在硅铝摩尔比为 38 的 NaZSM-5、硅铝摩尔比为 25 的 NaZSM-5 分子筛上表现出强吸附, 这归因于硅铝摩尔比为 38 的 NaZSM-5 和硅铝摩尔比为 25 的 NaZSM-5 分子筛中存在强 Lewis 酸性位点。上述结果说明, 硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛中的中强度 Lewis 酸性位点含量最高, 显示其对季铵氮结构的专一性吸附; Lewis 中强度酸性位点通过有效稳定秸秆水热过程中形成的季铵氮结构 (R_4N), 促进了胡敏酸的生成。然而, 高硅铝摩尔比的 NaZSM-5 对季铵氮结构的吸附强度较弱, 不利于其进一步形成胡敏酸结构, 低硅铝摩尔比的 NaZSM-5 对季铵氮结构的吸附强度较强, 会导致季铵氮结构的过度偶联, 也会降低胡敏酸产率。

2.4 NaZSM-5 分子筛提高胡敏酸产率的机制总结

通过上述试验结果, 可以得出 NaZSM-5 分子筛在秸秆水热法制备胡敏酸中的重要作用, 对此, 我们对 NaZSM-5 分子筛促进胡敏酸形成的机制进行了如下总结。(1) 在碱性环境的高温水热条件下, 水分解生成活性氢离子, 这些氢离子会促进秸秆中易降解的有机物分解成如单糖、氨基酸、糖醛酸等小分子; (2) 大分子难降解有机物 (如木质素等) 经过脱水、脱甲醛等作用转化为芳香族化合物; (3) 芳香族化合物与含氮化合物、水解糖 (包括单糖、多糖等) 和有机酸 (如

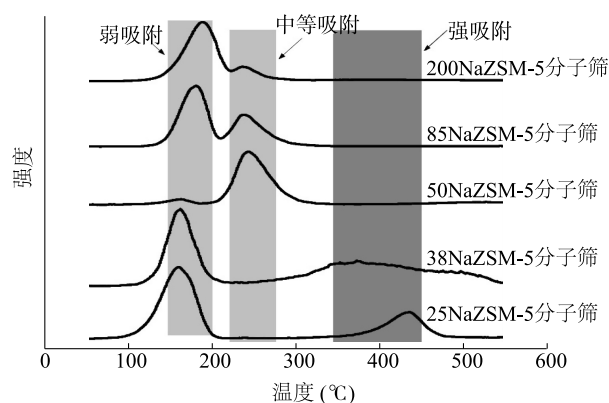


图 11 四甲基氯化铵在不同硅铝摩尔比 NaZSM-5 分子筛上的程序升温脱附

Fig.11 Programmed temperature desorption of tetramethylammonium chloride on NaZSM-5 zeolite with different Si/Al molar ratios

糖醛酸、氨基酸等)缩合形成胡敏酸。硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛的中强度 Lewis 酸性位点可以稳定秸秆水热过程中形成的季铵氮结构(R_4N),从而促进胡敏酸的形成,同时阻止其过度偶联,显著提高了胡敏酸产率。经合理核算,NaZSM-5 分子筛成本为约为 1 t 5 000 元,仅从原料成本和胡敏酸转化率角度进行估算,在实际使用时添加 1 kg NaZSM-5 分子筛可生产 16 kg 纯胡敏酸,生产 1 kg 胡敏酸的 NaZSM-5 分子筛成本仅为 0.312 5 元。本研究结果为秸秆高效水热降解法制备胡敏酸提供了一种有效方法,进一步促进了秸秆的资源化利用。

3 结 论

(1)在秸秆水热腐殖化过程中加入 NaZSM-5 分子筛可显著提高胡敏酸产率,随着 NaZSM-5 硅铝摩尔比的提高(硅铝摩尔比为 25、38、50、85、200),胡敏酸产率呈现先升高后降低的趋势。(2)在反应温度为 200 °C、秸秆使用量为 5 g、去离子水用量为 25 mL、硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛添加量 0.05 g、KOH 浓度为 0.1 mol/L 的反应条件下,胡敏酸产率可达 16.04%。(3)高硅铝摩尔比(200 和 85)的 NaZSM-5 分子筛中存在低强度和中强度的 Lewis 酸性位点,随着硅铝摩尔比降低(分别由 200、85 降至 38 和 25),中强度的 Lewis 酸性位点逐渐转变为高强度的 Lewis 酸性位点。在硅铝摩尔比为 50 的 NaZSM-5 分子筛中,中强度 Lewis 酸性位点的含量最高,中强度 Lewis 酸性位点能够有效稳定秸秆

水热过程中形成的季铵氮结构(R_4N),从而促进胡敏酸的生成。

参考文献:

- [1] 宋海燕,尹友谊,宋建中. 不同来源腐殖酸的化学组成与结构研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版),2009,41(1):61-66.
- [2] 程 娟,何 环,衡曦彤,等. 微生物降解昭通褐煤提高游离腐殖酸含量[J]. 江苏农业科学,2020,48(17):296-301.
- [3] CAO Y Y, JIN H M, ZHU N, et al. High-efficiency fungistatic activity of vegetable waste-based humic acid related to the element composition and functional group structure[J]. Process Safety and Environmental Protection,2023,169:697-705.
- [4] 韩剑宏,孙一博,张连科,等. 生物炭与腐殖酸配施对盐碱土壤理化性质的影响[J]. 干旱地区农业研究,2020,38(6):121-127.
- [5] 孟 磊,许 义,刘严蓬,等. 沸石腐殖酸复合型土壤调理剂对黄河三角洲盐碱化农田土壤的改良效果[J]. 安徽农业科学 2022,50(14):70-72,75.
- [6] DU Q, ZHANG S S, SONG J P, et al. Activation of porous magnetized biochar by artificial humic acid for effective removal of lead ions[J]. Journal of Hazardous Materials,2020,389:122115.
- [7] 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.
- [8] 蔡茜茜,袁 勇,胡 佩,等. 腐殖质电化学特性及其介导的胞外电子传递研究进展[J]. 应用与环境生物学报,2015,21(6):996-1002.
- [9] 张仪春,余 震,袁 勇. 水热腐殖化人工腐殖质的光谱和电化学特性研究[J]. 生态环境学报,2024,33(4):585-596.
- [10] 吴炳孙,韦家少,何 鹏,等. 不同来源腐殖酸对香蕉园土壤理化性状及抗逆酶活性的影响[J]. 热带农业工程,2017,41(5):26-31.
- [11] 王文祥,张 雷,李爱民. 废弃生物质水热腐殖化产物与介质酸碱响应关系[J]. 大连理工大学学报,2022,62(1):9-17.
- [12] CHEN P F, YANG R J, PEI Y H, et al. Hydrothermal synthesis of similar mineral-sourced humic acid from food waste and the role of protein[J]. Science of the Total Environment,2022,828:154440.
- [13] GUO X X, LIU H T, WU S B. Humic substances developed during organic waste composting: formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions[J]. Science of the Total Environment,2019,662:501-510.
- [14] 闫雨东,窦 森,张博岩,等. 不同比例猪粪混合玉米秸秆还田对黑土腐殖质组成及胡敏酸结构特征的影响[J]. 吉林农业大学学报,2022,44(6):733-741.
- [15] 舒 迪,熊 晨,池 涌. 厨余垃圾水热处理的腐殖化特性研究[J]. 环境科学学报,2016,36(7):2563-2570.
- [16] DU Q, ZHANG S S, ANTONIETTI M, et al. Sustainable leaching process of phosphates from animal bones to alleviate the world phosphate crisis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020,8(26):9775-9782.
- [17] LIU K R, BADAMDORJ B, YANG F, et al. Accelerated anti-

- Markovnikov alkene hydrosilylation with humic-acid-supported electron-deficient platinum single atoms [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2021, 60(45): 24220-24226.
- [18] YANG F, ANTONIETTI M. Artificial humic acids; sustainable materials against climate change [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(5): 1902992.
- [19] YANG F, DU Q, SUI L, et al. One-step fabrication of artificial humic acid-functionalized colloid-like magnetic biochar for rapid heavy metal removal [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 328: 124825.
- [20] YANG F, ZHANG S S, SONG J P, et al. Synthetic humic acids solubilize otherwise insoluble phosphates to improve soil fertility [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(52): 18813-18816.
- [21] ZHANG S S, DU Q, CHENG K, et al. Efficient phosphorus recycling and heavy metal removal from wastewater sludge by a novel hydrothermal humification-technique [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124832.
- [22] WANG L X, CHI Y, DU K, et al. Hydrothermal treatment of food waste for bio-fertilizer production; formation and regulation of humus substances in hydrochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 838: 155900.
- [23] YANG F, TANG C Y, ANTONIETTI M. Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(10): 6221-6239.
- [24] ZHOU X L, LI J B, ZHANG J, et al. Bioaugmentation mechanism on humic acid formation during composting of food waste [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 830: 154783.
- [25] YANG F, ZHANG S S, CHENG K, et al. A hydrothermal process to turn waste biomass into artificial fulvic and humic acids for soil remediation [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 686: 1140-1151.
- [26] LIU G, LIU P F, MENG D M, et al. CO_x hydrogenation to methanol and other hydrocarbons under mild conditions with Mo₃S₄@ZSM-5 [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 513.
- [27] ZHANG Z Y, HU M, GUI Q F, et al. Highly enhanced direct catalytic oxidation of cyclohexane to adipic acid with molecular oxygen; dynamic collaboration between zeolite channel micro-environment and Au clusters [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143501.
- [28] WANG H Q, SHEN B Y, CHEN X, et al. Modulating inherent lewis acidity at the intergrowth interface of mortise-tenon zeolite catalyst [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 2924.
- [29] KLUKOWSKI D, BALLE P, GEIGER B, et al. On the mechanism of the SCR reaction on Fe/HBEA zeolite [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 93(1/2): 185-193.
- [30] 王文祥, 张雷, 李爱民. 废弃生物质水热腐殖化产物与介质酸碱性响应关系 [J]. *大连理工大学学报*, 2022, 62(1): 9-17.

(责任编辑:徐 艳)