

碱性介质中腐植酸电化学氧化动力学研究

冯晴晴,何德民,范玉强,关 珺*
(大连理工大学化工学院,辽宁 大连 116024)

摘要:采用三电极体系的H型隔膜电解池对腐植酸(humic acid, HA)在碱性条件下的电化学氧化过程进行动力学研究,考察了温度、阳极电位、碱液质量浓度对电化学氧化反应的影响。结果表明,HA电化学氧化符合二级反应动力学模型,活化能为19.94 kJ/mol,各反应条件对HA进一步氧化成高附加值的煤酸(CA)有不同程度的影响。对各反应条件下的氧化过程进行分析发现,温度影响分子间键能和双电层充放电速率;阳极电位影响相应的电流密度,进而影响电子转移效率;碱液质量浓度改变溶液的电导性。HA电化学氧化后分子结构发生改变,可为进一步研究煤电化学氧化这一复杂反应提供参考。

关键词:腐植酸;碱性;电化学氧化;动力学;反应条件

中图分类号:TK124

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)01-0207-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.036

Kinetics of electrochemical oxidation of humic acid in alkaline medium

FENG Qing-qing, HE De-min, FAN Yu-qiang, GUAN Jun*

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The kinetics of the electrochemical oxidation of humic acid under alkaline conditions is studied in a three-electrode H-type diaphragm electrolytic cell. Influences of temperature, anode potential and alkali concentration on the electrochemical oxidation are investigated. It is shown that the electrochemical oxidation process of humic acid accords with the second-order reaction kinetics model, and the activation energy is 19.94 kJ·mol⁻¹. Different reaction conditions have different degrees of influence on the further oxidation of humic acid into high value-added coal acid. The oxidation process under different reaction conditions is analyzed, and it is found that temperature affects the intermolecular bond energy and double layer charge-discharge rate, anode potential affects the corresponding current density, then affects the electron transfer efficiency, and alkali concentration changes the conductivity of the solution. Molecular structure of humic acid changes after electrochemical oxidation, which can provide reference for further study of the complex coal electrochemical oxidation.

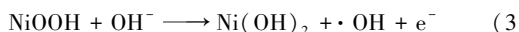
Key words: humic acid; alkaline; electrochemical oxidation; kinetics; reaction conditions

通过煤的控制氧化可以直接将其转化为腐植酸(HA)和煤酸(CA)。HA是结构复杂的有机大分子,由芳香环和烷基链组成,具有多种官能团^[1],主要源自植物和动物的分解与转化^[2],在各领域具有广泛的应用^[3-5]。CA主要成分是芳香多羧酸混合物和部分脂肪酸^[6]。

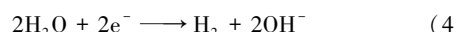
在众多氧化手段中,电化学氧化具有反应条件温和、工艺流程简单、操作条件可控等诸多优点^[7-10]。HA电化学氧化可以同时利用阳极室和阴极室,在实现HA进一步转化的同时制取高纯氢气。电化学氧化包括在电极上施加电位差,并涉及2种氧化机制,根据电极的性质分别或同时起作用^[11-13]。其通过产生物理吸附的羟基自由基或化学吸附的活性氧在阳极表面直接氧化和通过在阳极产生并在溶液中自由扩散的氧化剂间接氧化^[14]。因此,电化学氧化的效果在很大程度上取决于反应条件。

目前的研究大多是在酸性介质条件下,目的是应用在废水中加速降解HA,同时提高电化学氧化产氢的反应速率^[15-17]。与酸性介质相比,碱性介质在得到纯净H₂的同时,可提高HA电化学氧化进一步生成CA的溶解度,增大反应强度,提高HA的转化率,并减轻电解槽的腐蚀。将Ni电极作为工作电极,在碱性介质中电化学氧化HA,阴阳两极发生的化学反应方程式如下:

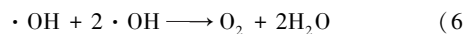
阳极



阴极



阳极室电解液



收稿日期:2024-03-01;修回日期:2024-11-03

作者简介:冯晴晴(1999-),女,硕士生,研究方向为煤的电化学氧化,fengqingqing66@163.com;关珺(1974-),女,博士,副教授,研究方向为煤的清洁高效利用,通讯联系人,guanjun@dlut.edu.cn。

笔者对 HA 在碱性介质下进行电化学氧化研究其氧化过程,同时考察了温度、阳极电位、碱液浓度对 HA 氧化速率的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

采用从褐煤中提取的腐植酸钾(麦克林生产)为实验原料,其工业分析和元素分析结果如表 1 所示。

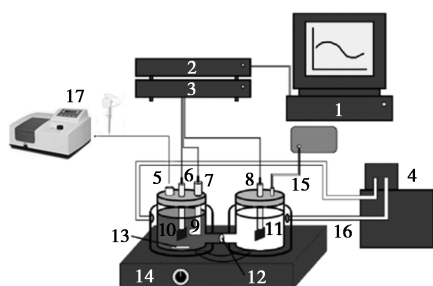
表 1 实验原料的工业分析和元素分析 $w/\%$

样品	工业分析				元素分析				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad} ①	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	O_{daf} ①
腐植酸钾	17.77	24.06	24.15	34.01	64.62	3.06	1.15	0.51	30.66

注:①通过差减法求得。

1.2 实验装置

H 型隔膜电解池装置如图 1 所示。电解槽可填充至 200 mL,用质子交换膜(美国杜邦公司生产, Nafion117)将阳极室和阴极室隔开,阴极室加入 KOH 溶液(10%),阳极室加入配置好的腐植酸钾溶液。采用三电极体系进行测试,工作电极为镍电极(20 mm×20 mm×0.2 mm),对电极为铂电极(20 mm×20 mm×0.1 mm),参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。电化学工作站(CHI760D 型,上海辰华生产)配有电流放大器(CHI680 型,上海辰华生产),利用紫外-可见分光光度计(UV-1800)测定腐植酸钾溶液的浓度。



1—数据显示系统;2—CHI760D 电化学工作站;
3—CHI680 电流放大器;4—恒温循环水槽;5—取样口;
6—工作电极;7—参比电极;8—对电极;9—液态盐桥;
10—阳极室;11—阴极池;12—N117 质子交换膜;
13—磁力搅拌子;14—磁力搅拌器;15—排气管;
16—循环水管;17—UV-1800 紫外-可见分光光度计

图 1 电化学氧化装置

1.3 实验内容与实验方法

1.3.1 HA 浓度的测定

将腐植酸钾溶解于氢氧化钾溶液(10%)中,配

置成腐植酸钾溶液(2.4 g/L)。配制一系列质量浓度的腐植酸钾溶液作为标液,利用紫外-可见分光光度计测定在 465 nm 波长下的吸光度^[18],线性拟合后得到 HA 浓度与波长的标准曲线。

1.3.2 HA 氧化实验方法

将制备好的 200 mL 腐植酸钾溶液转移至阳极室,并向阴极室中倒入 150 mL 氢氧化钾溶液(10%),电化学氧化过程中采用磁力搅拌使溶液混合均匀。利用恒温循环水槽控制电化学氧化温度(20、40、60、75℃),采用恒电位法控制工作电极保持恒定电位(0.4、0.6、0.8、1.0 V),控制碱液质量分数(1%、5%、7%、10%)等变量,控制电化学氧化时间为 6 h,用电化学工作站测量曲线。

1.3.3 HA 氧化动力学计算

电化学氧化腐植酸钾溶液过程中,每 30 min 取 1 次样测吸光度,根据 Beer-Lambert 定律计算 HA 浓度,得到电化学氧化过程中 HA 浓度随时间的变化情况。考察不同反应条件对 HA 电化学氧化的影响,线性拟合后根据动力学参数计算出 HA 电化学氧化反应活化能。

氧化反应动力学方程可以描述为:

$$-(dC_A/dt) = k(T)f(C_A) \quad (7)$$

式中: C_A 为 HA 的质量浓度, g/L; t 为氧化时间, h; k 为反应速率常数。

速率常数与温度的关系式可以使用阿伦尼乌斯方程描述:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (8)$$

式中: A 为指前因子; E_a 为反应活化能, J/mol; R 为气体摩尔常数,为 8.314 J/(K·mol); T 为电化学氧化温度, K。

HA 转化率为:

$$\eta_{HA} = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (9)$$

式中: C_0 为 HA 电化学氧化前的初始质量浓度, g/L; C_t 为电化学氧化 t 时刻 HA 的质量浓度, g/L。

1.3.4 HA 收集及表征

电化学氧化结束后,阳极室液体用硫酸(50%)酸化至 pH 为 3,过滤烘干得到 HA,通过元素分析和傅里叶红外光谱(FT-IR)对其进行微观层面的分析。

2 结果与讨论

2.1 HA 电化学氧化的动力学研究

腐植酸钾标液浓度与吸光度的线性拟合曲线如图 2 所示,满足 $y = 8.178x + 0.012$ 的关系式, $R^2 =$

0.999,说明拟合效果较好,可用 HA 的吸光度求出相应的浓度。

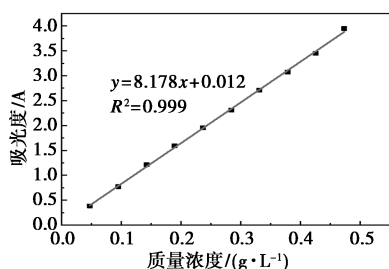
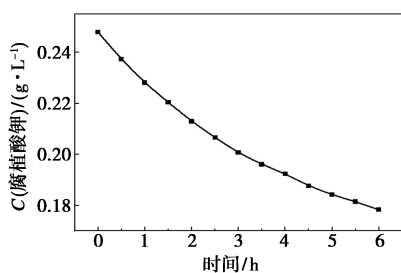


图 2 标准线性拟合曲线

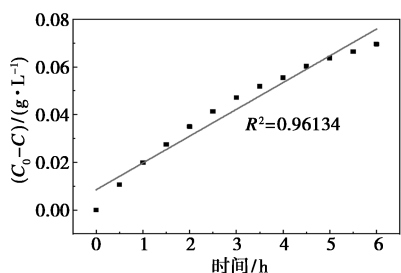
在 60℃、0.8 V 的条件下对腐植酸钾溶液电化学氧化 6 h,得到 HA 质量浓度与电化学氧化时间的关系如图 3(a)所示。将所得到的数据分别进行零级[如图 3(b)所示]、一级[如图 3(c)所示]、二级[如图 3(d)所示]反应动力学拟合,根据 R^2 的比较可知,在碱性条件下电化学氧化 HA,质量浓度与时间的关系符合二级反应动力学。说明在碱性环境中,HA 经历一系列的电化学氧化步骤,其中涉及电子的转移和 HA 的逐步氧化分解。二级反应动力学通常适用于双分子间的反应,意味着在这个过程中,HA 与活性中间体之间的直接相互作用是决定反应速率的关键步骤。因此后续实验中均采用二级动力学模型描述碱性介质中 HA 的反应动力学:

$$1/C_t - 1/C_0 = kt \quad (10)$$

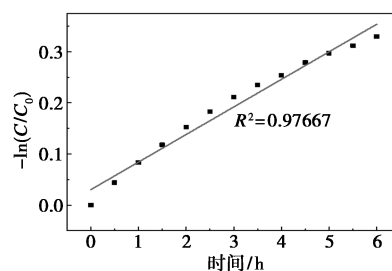
式中: C_t 为电化学氧化 t 时刻 HA 的质量浓度, g/L; C_0 为 HA 电化学氧化前的初始质量浓度, g/L; k 为二级反应动力学的速率常数, $L/(g \cdot h)$; t 为时间, h。



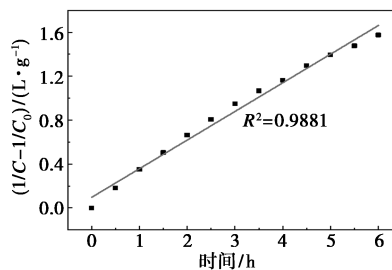
(a) 腐植酸质量浓度与电化学氧化时间的关系



(b) 零级反应动力学模型拟合



(c) 一级反应动力学模型拟合



(d) 二级反应动力学模型拟合

图 3 HA 电化学氧化的动力学曲线

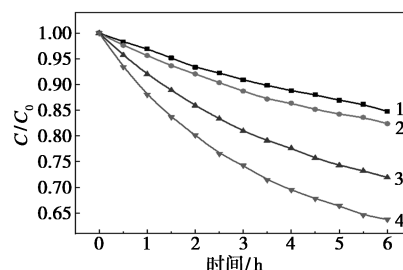
通过动力学拟合可以得到二级反应速率常数 k ,其反映了 HA 与活性中间体之间的反应速率。 k 值越大,表示反应速率越快,HA 质量浓度下降的速度也越快。此外,二级反应动力学模型还可以用来预测在不同时间下 HA 的质量浓度,这对于优化电化学氧化条件和控制 HA 的处理过程具有重要意义。

2.2 反应条件对腐植酸电化学氧化的影响

2.2.1 温度对腐植酸电化学氧化的影响

采用 0.8 V 的恒电位,在设定温度(20、40、60℃和 75℃)下电化学氧化 6 h,随着电化学氧化时间延长,HA 质量浓度与电化学氧化时间的关系如图 4(a)所示,转化率与电化学氧化时间的关系如图 4(b)所示,对数据进行二级反应动力学拟合,结果如图 4(c)所示,速率常数 k 随电解温度的变化如图 4(d)所示。

由图 4 可知,不同电化学氧化温度下,速率常数随着温度的升高而增大。一方面,随着温度的升高,分子内能越大,分子间键能减弱,反应速率就越快;



1—20℃;2—40℃;3—60℃;4—75℃

(a) 不同温度下 HA 浓度与电化学氧化时间的关系

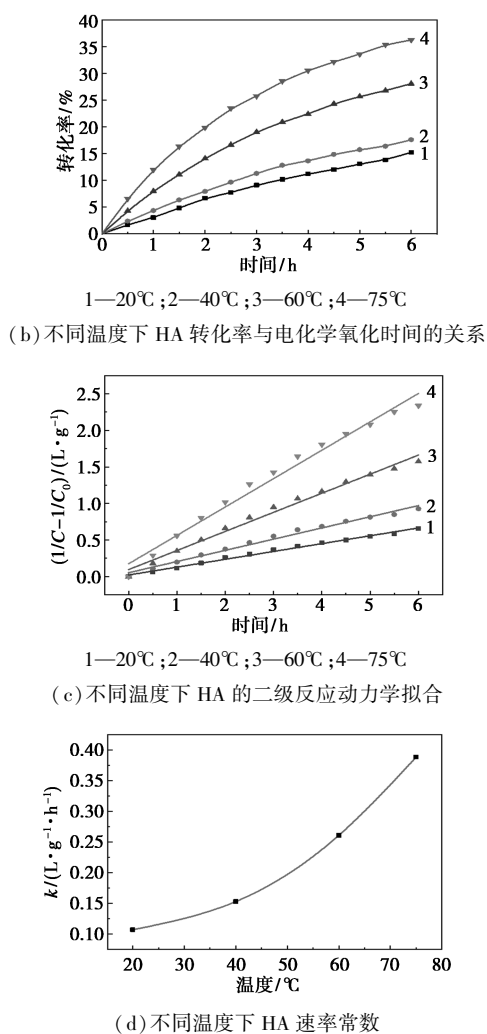


图 4 温度对 HA 电化学氧化的影响

另一方面,因为电极表面存在着表面电场和双电层,随着温度的升高,双电层的充放电速率会加快,电极表面的·OH 生成速率加快^[19],HA 与更多的·OH 接触,促进 HA 发生进一步转化。随着反应的进行,电极表面发生了一系列的化学或电化学反应,导致 Ni 电极表面覆盖一层耐腐蚀的钝化膜,主要由一层致密的氧化物或氢氧化物层构成。钝化膜的形成和积累会改变 Ni 电极表面的电子传递性质,阻碍电子从电极表面传递到溶液中,从而降低了电解池中氧化电子的产生^[20]。这种阻碍作用直接影响了·OH 的生成速率,因为·OH 通常是电化学氧化过程中的重要中间体,对于 HA 的进一步氧化至关重要。由于·OH 生成速率的降低,HA 的进一步氧化速率也会减慢。这不仅影响了 HA 电化学氧化的效率,还导致反应需要更长的时间才能达到所需的氧化程度。

在电化学氧化 HA 的过程中,对其反应速率与电化学氧化温度之间的关系进行线性拟合,如图 5 所示,拟合度为 0.980 62,利用式(8)得到阿伦尼乌

斯方程为:

$$k = 92\,536 \exp(-2\,398.03/T)$$

求得 HA 电化学氧化的活化能为 $E_a = 19.94$ kJ/mol。

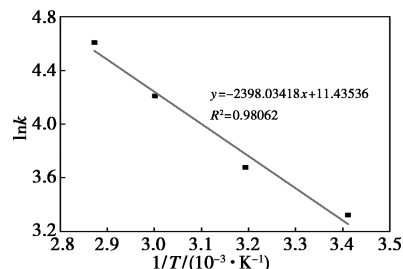
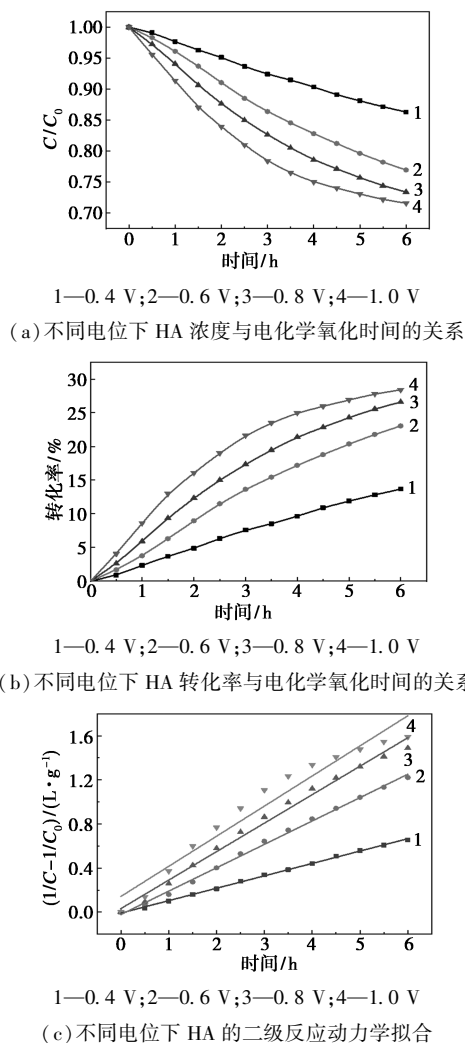
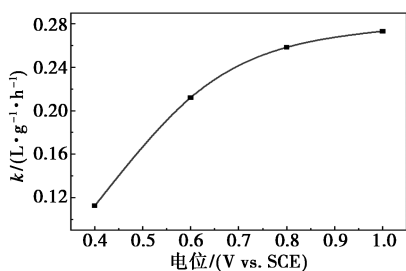


图 5 电化学氧化温度对 HA 反应速率的影响

2.2.2 阳极电位对腐植酸电化学氧化的影响

在电化学氧化温度为 60°C 的条件下,恒电位(0.4、0.6、0.8 V 和 1.0 V)氧化 6 h,随着电化学氧化时间延长,HA 质量浓度与电解时间的关系如图 6(a)所示,转化率与电解时间的关系如图 6(b)所示,对数据进行二级反应动力学拟合,结果如图 6(c)所示,速率常数 k 随电位的变化如图 6(d)所示。





(d) 不同电位下 HA 速率常数

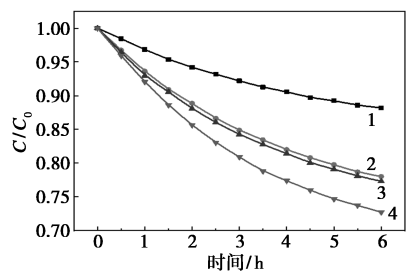
图 6 阳极电位对 HA 电化学氧化的影响

由图 6 可知, HA 质量浓度随时间的变化趋势相同, 速率常数随着电位的升高而增大。在外加电场作用下, 阳极电位越高, 相应的电流密度越大。电化学氧化系统中阳极表面的电子转移和 $\cdot\text{OH}$ 的形成都受电流密度的影响, 是腐植酸氧化过程的决定因素^[21]。首先, 电子转移是指阳极表面失去电子进入电解液的过程, 电流密度增加意味着更多的电子通过电极表面, 从而提高了电子转移的效率。这种效率的提升有助于加速 HA 的氧化过程。其次, 电流密度的增加促进阳极表面 OH^- 转化为强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 单位时间内 $\cdot\text{OH}$ 的数量增加, 迅速与 HA 反应将其氧化为 CA, 加速 HA 的氧化速率, 从而提高整个电化学氧化过程的效率。

2.2.3 碱液浓度对腐植酸电化学氧化的影响

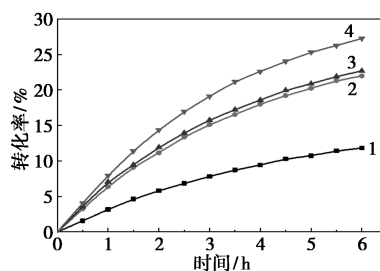
KOH 作为电化学氧化介质, 碱液质量浓度的大小也会影响电导率。在 60°C 的电化学氧化温度和 0.8 V 的恒电位下, 采用不同的碱液质量浓度 (1%、5%、7% 和 10%) 氧化 6 h。随着电化学氧化时间延长, HA 质量浓度与电解时间的关系如图 7(a) 所示, 转化率与电解时间的关系如图 7(b) 所示, 对数据进行二级反应动力学拟合, 结果见图 7(c) 所示, 速率常数 k 随碱液质量分数的变化如图 7(d) 所示。

由图 7 可知, 不同的碱液质量分数下, 腐植酸钾溶液的质量浓度随时间的变化趋势相同, 速率常数随着碱液质量分数的升高而增大。结果表明, 在一定范围内碱液质量分数对腐植酸电化学氧化起着积极的作用, 具体归结为以下 3 点: 第一, HA 在不同



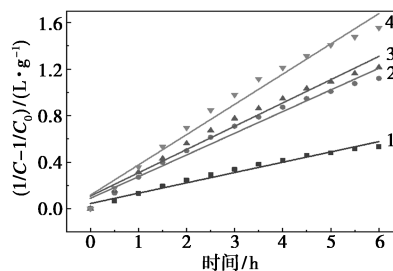
1—1%; 2—5%; 3—7%; 4—10%

(a) 不同碱液质量分数下 HA 浓度与电化学氧化时间的关系



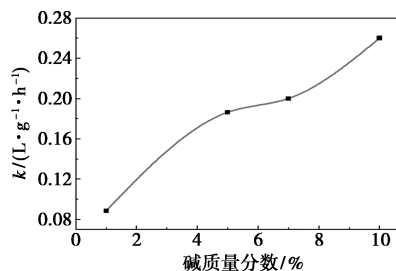
1—1%; 2—5%; 3—7%; 4—10%

(b) 不同碱液质量分数下 HA 转化率与电化学氧化时间的关系



1—1%; 2—5%; 3—7%; 4—10%

(c) 不同碱液质量分数下 HA 的二级反应动力学拟合



(d) 不同碱液质量分数下 HA 速率常数

图 7 碱液质量浓度对 HA 电化学氧化的影响

的碱液质量分数下会呈现不同的构象和电离状态^[22-23]。当碱液质量分数增加时, 溶液中的 OH^- 浓度随之升高, 高浓度的 OH^- 会与 HA 中的酸性官能团 (如羧基和酚羟基) 发生反应, 导致 HA 发生去质子化作用。去质子化作用本质上是负电荷之间的相互排斥作用, 这会使 HA 转变为更紧凑的构象, 即 CA; 第二, 在电化学氧化过程中, OH^- 在阴阳两极间的运动是形成宏观电流的关键。 OH^- 作为电解质溶液中的主要载流子, 在电场的作用下, 从阳极移动到阴极, 完成电流的传导。这个过程对于电化学氧化反应至关重要, 因为其直接关联着电子的转移和能量的转换。随着碱液质量分数的增加, 更多的 OH^- 参与导电, 电流在溶液中的传输更顺畅, 溶液的导电性增强^[24]; 第三, 碱液质量分数越高, 高浓度的 OH^- 为阳极表面的水分子电解提供了更多的反应物, 促进阳极上 $\cdot\text{OH}$ 的产生。然而 $\cdot\text{OH}$ 的寿命非常短暂, 具有很高的反应活性, 几乎在产生后立即就会与周围的分子发生反应, 使得氧化反应主要发生在靠近

阳极的地方。在较高的碱液质量浓度下,由于溶液中 OH^- 的增多,HA 受到电场作用的影响更大,更容易迁移到阳极附近,因此高碱液浓度有利于增加腐植酸分子与 $\cdot\text{OH}$ 自由基之间的碰撞几率^[25],从而获得更高的转化率。因此在碱液质量分数为 10% 时,速率常数达到最大。

2.3 元素分析

对电化学氧化前后的 HA 进行元素分析,通过 C 和 H 的相对质量分数可计算出样品的芳香度 fa ^[26],结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,HA 经过电化学氧化后,O 质量分数升高, fa 升高。说明 HA 中的有机物质会与电极发生氧化还原反应。在这个过程中,有机物中的碳原子会与氧原子结合生成更多的含氧官能团,同时 HA 中的一些脂肪族组分会被氧化成芳香族组分,芳香族组分之间的缩合反应也会增加芳香度。因此,经过电化学氧化后,HA 中的 O 质量分数会升高,芳香度增加。

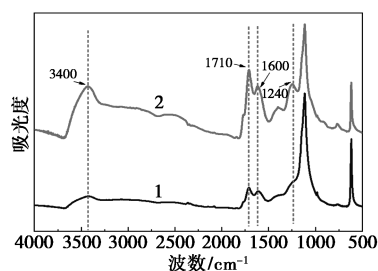
表 2 电化学氧化前后的 HA 的元素分析

样品	元素分析(w/%)					fa
	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	$O_{\text{daf}}^{\text{①}}$	
HA 氧化前	1.13	60.48	3.51	0.97	33.91	0.744
HA 氧化后	0.88	50.68	2.82	2.02	43.60	0.761

注:①通过差减法求得。

2.4 FT-IR 分析

反应前后 HA 红外光谱图如图 8 所示,HA 在电化学氧化后表面官能团发生了显著变化。从图 8 中可以看出,电化学氧化前后 HA 具有相似的光谱特征,经电化学氧化后,HA 的氧化程度逐渐加深,3 400 cm^{-1} 附近的 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰^[27]和 1 710 cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰^[28-29]增强,氧质量分数增加,溶液中的水参与反应,通电后可将 HA 支链中不饱和键 ($\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$)、醚键 ($\text{R}-\text{O}-\text{R}'$) 和酯键 ($\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$) 等高键能结构氧化破裂形成羰基^[30],为



1—电化学氧化前;2—电化学氧化后

图 8 电化学氧化前后的 HA 的红外光谱图

氧化反应提供更多的反应位点,有助于发生进一步转化。1 600 cm^{-1} 附近的芳香族 $\text{C}=\text{C}$ 骨架的伸缩振动峰增强,说明电化学氧化将 HA 上的部分支链转化为羰基,含有羰基的单环芳香族分子更易发生转化,复杂的芳香族结构继续保留在 HA 中,这与前面元素分析得到的结果相同。

3 结论

(1) HA 在碱性条件下进行电化学氧化的动力学过程符合二级反应动力学模型,经计算活化能为 19.94 kJ/mol。根据速率常数变化幅度,可在本实验范围内对反应条件进行评估,影响强度大小为:温度 > 碱液质量浓度 > 阳极电位。

(2) 各反应条件均会对 HA 的电化学氧化过程造成影响。温度会在影响分子间键能的同时,影响双电层充放电速率,温度越高,反应速率越快;阳极电位会影响相应的电流密度,进而影响电子转移效率和 $\cdot\text{OH}$ 的形成,电压越高,反应速率越快;碱液质量浓度会使 HA 结构发生改变,同时会改变溶液的导电性,碱液质量浓度越高,反应速率越快。

(3) 通过元素分析和 FT-IR 从微观层面对 HA 电化学氧化前后进行分析发现,在氧化过程中,碳原子会与氧原子结合,使部分高键能结构转化为羰基等含氧官能团,连有羰基的单环芳香族结构发生转移,复杂的芳香族结构留在腐植酸中继续被氧化。

参考文献

- [1] Capasso S, Chianese S, Musmarra D, et al. Macromolecular structure of a commercial humic acid sample [J]. *Environments*, 2020, 7 (4): 32.
- [2] 张则有. 国外泥炭及其腐植酸资源开发与研究 [J]. *腐植酸*, 1999, 3: 1-6.
- [3] Liu, M. Modified biochar/humic substance/fertiliser compound soil conditioner for highly efficient improvement of soil fertility and heavy metals remediation in acidic soils [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 325: 116614-116614.
- [4] Qu C, Chen J, Mortimer M, et al. Humic acids restrict the transformation and the stabilization of Cd by iron (hydr)oxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 430: 128365-128365.
- [5] 王永奇. 腐殖酸基复合材料对水中镉的去除研究 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2023.
- [6] Inoue T, Kumagai Y, Kakimoto M A, et al. High pressure synthesis and properties of aliphatic-aromatic polyimides via nylon-salt-type monomers derived from aliphatic diamines with pyromellitic acid and biphenyltetracarboxylic acid [J]. *Macromolecules*, 1997, 30 (7): 1921-1928.
- [7] Zambrano J, Park H, Min B, et al. Enhancing electrochemical degradation of phenol at optimum pH condition with a Pt/Ti anode elec-

- trode[J]. *Environmental Technology*, 2020, 41(24): 3248–3259.
- [8] Qin Y, Cui Y, Yan P, *et al.* An electrochemical process comparison of As(III) in simulated groundwater at low voltage in mixed and divided electrolytic cells[J]. *Water*, 2020, 12(4): 1126.
- [9] Dao, Yang, Chen, *et al.* Recent trends in removal pharmaceuticals and personal care products by electrochemical oxidation and combined systems[J]. *Water*, 2020, 12(4): 10.
- [10] Sarkka, Heikki, Sillanpaa, *et al.* Recent developments of electro-oxidation in water treatment-A review[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 754: 46–56.
- [11] Carlos A, Martínez-Huitle, Sergio, *et al.* Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment; Direct and indirect processes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2006, 35(12): 1324–1340.
- [12] Mandal P, Dubey B K, Gupta A K. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation; Drawbacks, challenges and future scope[J]. *Waste Management*, 2017, 69: 250–273.
- [13] Deng Y, Chen N, Feng C, *et al.* Treatment of organic wastewater containing nitrogen and chlorine by combinatorial electrochemical system; Taking biologically treated landfill leachate treatment as an example[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 349–360.
- [14] Salvestrini S, Fenti A, Chianese S, *et al.* Electro-oxidation of humic acids using platinum electrodes; An experimental approach and kinetic modelling[J]. *Water*, 2020, 12(8): 2250.
- [15] 钱微. 电化学水处理体系在特定条件下对污染物的转化新机理[D]. 北京: 中国地质大学, 2019.
- [16] 诸旻. 有机废水电催化处理工艺方法研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2022.
- [17] 李雪. 有序介孔碳粒子电极的制备及降解腐植酸的研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2024.
- [18] 成绍鑫编; 中国腐植酸工业协会组织编写. 腐植酸类物质概论第二版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2020.08.
- [19] Ahn, S, Kerby. Selective electrochemical oxidation of coal in aqueous alkaline electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(3): 782–787.
- [20] Fan Y, Guan J, He D, *et al.* Evolution of coal molecular structure during constant current electro-oxidation of coal-water slurry in alkaline media[J]. *Fuel*, 2022, 321: 123921.
- [21] Siahrostami S, Li G L, Viswanathan V, *et al.* One- or Two-electron water oxidation, hydroxyl radical, or H₂O₂ evolution[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(6): 1157–1160.
- [22] Baalousha M, Motelica-Heino M, Coustumer P L. Conformation and size of humic substances; Effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2006, 272(1): 48–55.
- [23] Long-Fei, Wang, Ling-Ling, *et al.* Coagulation kinetics of humic aggregates in mono- and di-valent electrolyte solutions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10): 5042–5049.
- [24] Niu J, Li Y, Shang E, *et al.* Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water[J]. *Chemosphere*, 2016, 146(2): 526–538.
- [25] Liu J Y S. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid by macro-porous titanium suboxide anode in the presence of sulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 7–14.
- [26] 宋健伟, 李其祥, 王红亮, 等. 脱除煤沥青中 3,4-苯并芘及其机理研究[J]. *化学与生物工程*, 2014, 31(10): 4.
- [27] 谭波. 不同变质程度煤在氧化过程中的表面官能团红外光谱定量分析[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2019, 50(11): 2886–2895.
- [28] Wang Y N, Wei X Y, Li Z K, *et al.* Extraction and thermal dissolution of piliqing subbituminous coal[J]. *Fuel*, 2017, 200: 282–289.
- [29] Sonibare O O, Haeger T, Foley S F. Structural characterization of nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FT-IR spectroscopy[J]. *Energy*, 2010, 35(12): 5347–5353.
- [30] 魏世平. 不同来源腐植酸红外光谱的比较研究[J]. *腐植酸*, 2018, 1: 20–25. ■
- (上接第 206 页)
- [19] Duan Y Z, Cao Y J, Shang X L, *et al.* Synthesis of g-C₃N₄/W-SBA-15 composites for photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, 31(5): 2140–2149.
- [20] Kojima K, Osuga R, Yasuda S, *et al.* Characterization of H₄SiW₁₂O₄₀ supported on mesoporous silica (SBA-15), non-structured amorphous silica and γ -alumina[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 395: 387–398.
- [21] Wu L, Ren Z, He Y, *et al.* Atomically dispersed Co²⁺ sites incorporated into a Silicalite-1 zeolite framework as a high-performance and coking-resistant catalyst for propane nonoxidative dehydrogenation to propylene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(41): 48934–48948.
- [22] Li Y, Zhang Q, Fu S, *et al.* Active species and fundamentals of their creation in Co-containing catalysts for efficient propane dehydrogenation to propylene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141778.
- [23] Zhao D, Feng J, Huo Q, *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. *Science*, 1998, 279(5350): 548–552.
- [24] Meng L, Zhu X, Wannapakdee W, *et al.* A dual-templating synthesis strategy to hierarchical ZSM-5 zeolites as efficient catalysts for the methanol-to-hydrocarbons reaction[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 361: 135–142.
- [25] Li X, Wang P, Wang H, Li C. Effects of the state of Co species in Co/Al₂O₃ catalysts on the catalytic performance of propane dehydrogenation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 688–693.
- [26] Lapidus A, Krylova A, Kazanskii V, *et al.* Hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen on impregnated cobalt catalysts Part I. Physico-chemical properties of 10% cobalt/alumina and 10% cobalt/silica[J]. *Applied Catalysis*, 1991, 73(1): 849–850.
- [27] Arnoldy P, Franken M C, Scheffer B, *et al.* Temperature-programmed reduction of CoMoO₃Al₂O₃ catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1985, 96(2): 381–395.
- [28] Wang W J, Chen Y W. Influence of metal loading on the reducibility and hydrogenation activity of cobalt/alumina catalysts[J]. *Applied Catalysis*, 1991, 77(2): 223–233.
- [29] Wang G, Jiang Y, Zhang S, *et al.* Insight into the active Co phase of Co/Al₂O₃ catalyst for ethane dehydrogenation[J]. *Catalysis Letters*, 2022, 152(10): 2971–2979.
- [30] 袁琴琴, 梁靖岳, 李韡, 等. Pd/Al-Al₂O₃ 催化剂用于蒽醌加氢制备过氧化氢[J]. *化学工业与工程*, 2023, 40(6): 28–36. ■