

电催化氧化技术中传质系数的测试与验证

雷佳妮¹, 廖正伟², 杨鸿辉¹, 徐浩¹, 王瑜²

(1. 西安交通大学环境科学与工程系, 710049, 西安; 2. 陕西水务集团水务科技有限公司, 710000, 西安)

摘要: 为通过电催化氧化体系中的极限电流密度(j_{lim})确定电催化氧化过程的传质/传荷界限, 分别采用传统测试方法铁氰化钾-亚铁氰化钾体系和反向推导法, 评价了两种方法用于测定电催化体系传质系数(k_m)以确定 j_{lim} 的适用性。通过对酸性红 G 和愈创木酚的电催化降解实验对传统测试方法进行了验证, 测定了不同本体溶液浓度下同一体系 k_m ; 通过对愈创木酚的电催化氧化降解结果进行反向推导, 考察了不同电流密度下同一体系的 k_m , 分析了传质和传荷两种控制阶段下的电解效果和能耗。实验结果表明: 使用传统测试方法测定同一体系 k_m , 其测定结果受本体溶液浓度影响较大; 反向推导法相比传统方法更适于测定电催化体系 k_m 以确定 j_{lim} ; 施加不同电流密度, 同一体系 k_m 差异较大, 对应 j_{lim} 无法定量确定; 当传荷控制阶段电流密度为 50 A/m^2 时电解愈创木酚, 5 h 内能耗为 $0.018 \text{ kW} \cdot \text{h/g}$, 远低于传质控制阶段 500 A/m^2 时的能耗 $0.135 \text{ kW} \cdot \text{h/g}$, 但是电解速率较低, 愈创木酚的降解需要更长的电解时间。动态电流调控机制可改善长电解时间和高能耗两大缺陷, 为电催化氧化技术的进一步工程应用提供参考。

关键词: 电催化氧化; 传质系数; 极限电流密度; 能耗

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2020)01-0176-08

Measurement and Verification of Mass Transfer Coefficients in Electrocatalytic Oxidation

LEI Jiani¹, LIAO Zhengwei², YANG Honghui¹, XU Hao¹, WANG Yu²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Shaanxi Water Group Water Science and Technology Co. Ltd., Xi'an 710000, China)

Abstract: The traditional test method “potassium ferricyanide-potassium ferrocyanide” system and the reverse derivation method are respectively used to determine the mass transfer/transport limits of the electrocatalytic oxidation process by the limiting current density (j_{lim}) in the electrocatalytic oxidation system. The applicability of the two methods for measuring the mass transfer coefficient (k_m) in an electrocatalytic system to determine the j_{lim} is evaluated. The traditional test method is verified by electrocatalytic degradation experiments of acid red G and guaiacol, and values of k_m in the same system under different bulk solution concentrations are determined. The results of electrocatalytic oxidation degradation of guaiacol are reversed, and the values of k_m in the same system at different current densities are investigated. The electrolysis effect and energy consumption in the mass transfer/transfer control stage are analyzed. The results show that when the value of k_m in the same system is determined by the traditional test

收稿日期: 2019-06-12。 作者简介: 雷佳妮(1995—),女,硕士生;徐浩(通信作者),男,副教授,博士生导师。 基金项目: 陕西省重点研发计划资助项目(2018SF-372);陕西省水务集团水务科技资助项目(2018SWAG0203)。

网络出版时间: 2019-10-16

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20191016.0851.002.html>

method, the value of k_m is greatly affected by the concentration of the bulk solution. The reverse derivation method is more suitable for determination of the k_m in the electrocatalytic system to determine the j_{lim} than the traditional method. When different current densities are applied, the values of k_m in the same system are quite different and the j_{lim} cannot be quantitatively determined; When guaiacol is electrolyzed at 50 A/m^2 (transfer process), the energy consumption in 5 h is $0.018 \text{ kW} \cdot \text{h/g}$, which is much lower than the energy consumption $0.135 \text{ kW} \cdot \text{h/g}$ under 500 A/m^2 (mass transfer process), but the electrolysis rate is lower. Dynamic current regulation mechanism can be adopted to improve the long electrolysis time and high energy consumption. This mechanism will lay a better foundation for further engineering application of electrocatalytic oxidation technology.

Keywords: electrocatalytic oxidation; mass transfer coefficient; limit current density

电催化氧化处理有机物技术是一种典型的高级氧化技术,其具有操作简便、过程清洁可控、设备灵活多变等特点,近年来受到较多科研人员的关注^[1-4],该技术利用具有催化作用的阳极,产生具有强氧化能力的羟基自由基或其他氧化性中间体,促进有机物氧化分解,甚至分解为水和二氧化碳^[5]。当前,该技术的根本缺陷在于电流利用效率低与降解能耗高,解决此问题成为实际应用的关键。

文献[6-9]指出在对不同浓度有机物进行降解时存在一个极限电流密度(j_{lim})。当实际电流密度小于 j_{lim} 时,电催化体系处于电荷控制阶段,此时电流效率保持为 100%,有机物的化学需氧量(在一定条件下消耗水样中的溶解性物质和悬浮物所需要的氧的质量浓度,简称为 COD)去除率随电流密度增加而增加。当实际电流密度大于 j_{lim} 时,电催化体系处于传质控制阶段,此时电流效率低于 100%,有机物 COD 去除率不随电流密度增加而增加。因此,为使电催化过程电流效率处于高位,需要使施加给电催化体系的电流密度等于或非常接近 j_{lim} ,即 j_{lim} 对于区分电催化氧化过程的传质/传荷界限至关重要。

根据 Comninellis 等提出的模型,初始极限电流密度可按式(1)计算^[10-12]

$$j_{lim0} = \frac{1}{8} F k_m C_0 \quad (1)$$

式中: F 为法拉第常数,其值为 $96\,500 \text{ C/mol}$; k_m 为传质系数; C_0 为溶液初始 COD。

由式(1)可知,需要确定电催化体系的 k_m 后才能确定 j_{lim} 。本文以钛基体二氧化铅电极为核心,构建电催化反应体系,采用不同方法,通过实验确定体系的 k_m 和 j_{lim} 。

1 材料与方法

1.1 药品和材料

实验所用药品为分析纯水,购于国药集团化学试剂有限公司,去离子水由实验室级超纯水 EPED-40TF 制备,钛片(纯度(质量分数) $> 99.6\%$) 购于宝鸡钛业有限公司。所用阳极为实验室自制的 Ti/PbO_2 电极,具体制备过程见文献[13-15]。

1.2 传质系数的测定

传质实验采用阴-阳-阴电极体系, Ti/PbO_2 电极为阳极(有效面积为 32.5 cm^2),相同尺寸 Ti 片为阴极,电极间距为 1.0 cm 。实验时,通过上海辰华 CHI660D 电化学工作站设定初始电压为 0.3 V ,得到相应电流,再以 0.1 V 为梯度逐步增加电压,最后将所得数据制成电压-电流曲线,该曲线存在一个电流平台,平台期电流即为极限电流。

1.3 电催化氧化降解

电催化氧化降解实验采用同一电极体系,分别以酸性红 G(ARG)和愈创木酚作为目标有机物,以 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 为支持电解质。其中, ARG 的初始质量浓度为 200 mg/L ,所用溶液体积为 500 mL ,分别在电流密度为 $300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1\,000 \text{ A/m}^2$ 下电解 120 min ,并在电解 $0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 \text{ min}$ 时取样,进行 COD 分析。愈创木酚的初始质量浓度为 500 mg/L ,所用溶液体积为 500 mL ,分别在电流密度为 $50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 \text{ A/m}^2$ 下电解 5 h ,并在电解 $0, 1, 2, 3, 4, 5 \text{ h}$ 时取样,进行 COD 分析。COD 采用德国罗威邦多参数水质快速测定仪进行测试。

1.4 数据分析

COD 去除率(η_{COD})的计算公式如下式

$$\eta_{\text{COD}} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_t 表示 t 时刻的 COD。

依据法拉第定律与电流效率定义,可得出 $t + \Delta t$ 时刻的瞬时电流效率

$$\eta_{\text{CE}} = \frac{C_t - C_{t+\Delta t}}{8I\Delta t} FV \quad (3)$$

式中: F 表示法拉第常数,取 96 500 C/mol; I 表示电解过程中的电流; Δt 表示电解时间; V 表示电解液体积; $C_{t+\Delta t}$ 表示 $t + \Delta t$ 时刻的 COD。

Δt 时间段内去除单位质量 COD 的能耗 (E) 可由下式计算得出

$$E = \frac{UI\Delta t}{(C_t - C_{t+\Delta t})V} \quad (4)$$

式中: U 表示电解过程中的槽电压。

2 结果与讨论

2.1 铁氰化钾-亚铁氰化钾方案的测试与验证

2.1.1 传质系数的测试 文献[16-20]中给出了传质系数 (k_m) 的测试方法,即在本体溶液为铁氰化钾-亚铁氰化钾的体系中,通过电化学工作站测试出电催化氧化体系的极限电流 i_{lim} , k_m 的计算过程可表述为

$$k_m = \frac{i_{\text{lim}}}{nFAC_B} \quad (5)$$

式中: n 为电子转移数; A 为阳极面积; C_B 为本体溶液浓度。

测试电解液体积为 500 mL,其中电解质溶液浓度 $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$,本体溶液浓度 $c(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6) = 0.01 \text{ mol/L}$, $c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。图 1 给出了该条件下测得的电解池的伏安曲线。

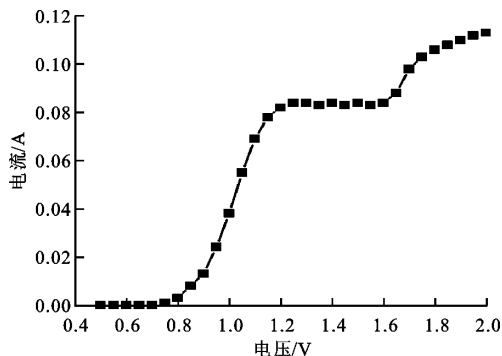


图1 本体溶液为 0.01 mol/L 亚铁氰化钾和 0.01 mol/L 铁氰化钾的电解池的伏安曲线

由图 1 可知,随着电压增加,电流逐渐增加。当电压增加到 1.20~1.60 V,电流逐渐稳定在 0.084

A。由此可知,该曲线平台电流为 0.084 A。通过式(5)计算得出该体系对应传质系数 k_m 为 $2.68 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ 。

2.1.2 传质系数的验证 以 ARG 为目标物,在不同电流密度下进行电解,测定不同电解时间的 COD。采用逐步递进方式,考察不同电流密度值下的电催化氧化降解结果。图 2 给出了不同电流密度下对 ARG 的电催化氧化降解结果。

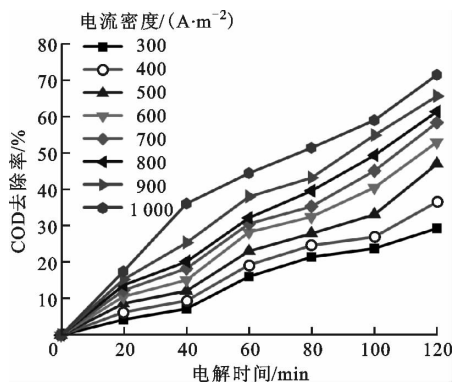


图2 不同电流密度下对 ARG 的电催化氧化降解结果

对应于 ARG 初始质量浓度为 200 mg/L,由式(1)计算得到其极限电流密度 j_{lim} 为 42.03 A/m^2 。由图 2 可知,不同电流密度下,COD 去除率随电解时间逐渐增大。在反应前期 20 min 内,不同电流密度下的 COD 去除率较为接近;随着电解进行,COD 去除率在不同电流密度下的差距明显增大。当电流密度增加到 1 kA/m^2 时,120 min 内 COD 去除率达到 71.53%,高于 900 A/m^2 时 120 min 内的 COD 去除率 65.67%,即此时有机物 COD 去除率仍随电流密度增加而明显增加。此实验结果显然与式(1)结果 42.03 A/m^2 相差甚远。

为进一步验证上述传质系数测定结果,以愈创木酚为目标物,在不同电流密度下进行电解,测定不同电解时间的 COD。图 3 给出了不同电流密度下对愈创木酚的电催化氧化降解结果。

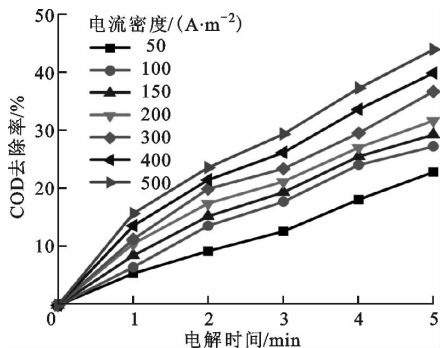


图3 不同电流密度下对愈创木酚的电催化氧化降解结果

对应于愈创木酚初始浓度 500 mg/L,由式(1)计算得到其极限电流密度 j_{lim} 为 323.28 A/m²。由图 3 可知,不同电流密度下,溶液 COD 去除率随电解时间逐渐增加。当电流密度由 50 A/m² 增加至 100 A/m² 时,COD 去除率显著增加,120 min 内 COD 去除率由 23.02% 增加至 27.47%;继续增加至 150 A/m² 时,COD 去除率增加较为缓慢;随着电流密度的持续增加,COD 去除率继续呈现缓慢增加的趋势。当电流密度增加至 500 A/m² 时,120 min 内 COD 去除率达到 44.15%,高于 400 A/m² 时 120 min 内的 COD 去除率 40.04%,证明 500 A/m² 仍未达到极限电流密度。这一结果远高于 323.28 A/m²,因此笔者对上述传质系数测定方法的适用性提出质疑。

2.1.3 对上述传质系数测试方法的质疑 通过铁氰化钾-亚铁氰化钾体系测试传质系数的方法是基于在同一体系中传质系数稳定不变,不受电流密度、有机物本身性质和状态、反应温度等因素影响的事实。反应过程主要为阴极上 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的还原和阳极上 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的氧化, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 总浓度恒定,极限电流主要受铁氰化物在传质边界层的扩散控制^[19]。这种情况下,在对流扩散控制条件下的氧化还原过程主要表现为



当处于稳定电流时,根据法拉第定律, j_{lim} 与电极处的摩尔通量 M 有关,其中,摩尔通量 M 与传质系数和本体溶液浓度有关

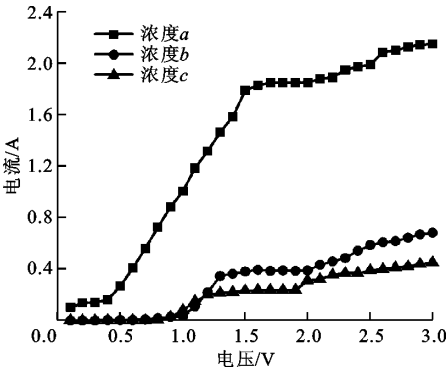
$$j_{lim} = nFAM \quad (7)$$

$$M = k_m C_B \quad (8)$$

结合式(7)与式(8),可得出传质系数 k_m 的计算式(5)。式(5)的问题在于,在同一稳定体系中,假定摩尔通量 M 稳定不变,传质系数受本体溶液浓度影响较大。

为了进一步验证上述传质系数测试方法的适用性,分别配置不同浓度的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 电解液,电解液体积为 500 mL,电解质浓度 $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)=1\text{ mol/L}$ 。采用同一测试体系和测试方法,测定不同浓度本体溶液下的平台电流。图 4 给出了不同浓度本体溶液下电解池的伏安曲线。

由图 4 可知,本体溶液为浓度 a 时,电压处于 0~1.5 V 之间,电流随电压逐渐增加;继续增加电压至 2.0 V 时,电流稳定在 1.900 A;继续增加电压,电流由 1.900 A 继续增加,证明此浓度电解液对应极限电流为 1.900 A。本体溶液为浓度 b 时,当



浓度 $a-c(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)=0.1\text{ mol/L},c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)=0.1\text{ mol/L}$;
浓度 $b-c(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)=0.1\text{ mol/L},c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)=0.05\text{ mol/L}$;
浓度 $c-c(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)=0.02\text{ mol/L},c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)=0.01\text{ mol/L}$ 。

图 4 在含有不同浓度本体溶液的电解池的伏安曲线

电压逐渐增加至 1.300 V 时,电流随电压逐渐增加;继续增加电压至 2.0 V,电流稳定在 0.400 A;继续增加电压,电流由 0.400 A 继续增加,证明此浓度电解液对应极限电流为 0.400 A。本体溶液为浓度 c 时,电压在 0~1.2 V 之间,电流随电压逐渐增加;继续增加电压至 1.9 V 时,电流稳定在 0.200 A;继续增加电压,电压由 0.200 A 缓慢增加,证明此浓度电解液对应极限电流为 0.200 A。上述结果表明,同一体系中,当本体溶液浓度不同时,所测得的平台电流不同。对上述结果,通过式(5)计算得出对应传质系数 k_m ,结果见表 1。

表 1 不同浓度本体溶液对应的
平台电流和传质系数

本体溶液浓度/(mol·L ⁻¹)		平台电 流/A	传质系数 k_m / (10 ⁻⁵ m·s ⁻¹)
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$		
0.01	0.01	0.084	2.68
0.10	0.10	1.900	6.05
0.10	0.05	0.400	1.27
0.02	0.01	0.200	3.19

由表 1 可知,对于不同浓度的本体溶液,所测得同一体系的传质系数差异较大,因此无法基于此方法测定的传质系数来确定电催化氧化体系中的极限电流密度。

2.2 传质系数的反向推导法

2.2.1 传质系数的反向推导 在阳极氧化中,有机污染物通过与阳极表面形成的羟基自由基($\text{HO}\cdot$)反应而被降解^[22]



假设来自水分子放电生成羟基自由基 $\text{HO}\cdot$ 的

有机物的阳极氧化与溶液 COD 有关,并且羟基自由基浓度在电解过程中恒定,则氧化速率 r 可以由下式给出

$$r = -\frac{dC_t}{dt} = kC^\beta(\text{HO}\cdot)C_t = k_{\text{app}}C_t = \frac{Ak_m}{V}C_t$$

(10)

式中: β 是与羟基自由基相关的反应级数; k 是实际速率常数; k_{app} 是降解 COD 的表观速率常数。

在 $t=0$ 时,式(10)积分受初始条件影响,可得到以下 C_t 与 C_0 的关系式

$$C_t = C_0 \exp\left(-\frac{Ak_m}{V}t\right)$$

(11)

由式(11)可得传质系数 k_m 的计算式为

$$k_m = \frac{V}{At} \ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$$

(12)

2.2.2 极限电流密度的确定 本文将图 3 所示的愈创木酚电催化氧化降解结果换算为 $\ln(C_0/C_t)$,以 $\ln(C_0/C_t)$ 对时间 t 作线性关系曲线,通过斜率值求得 k_m ,结果如图 5 所示。

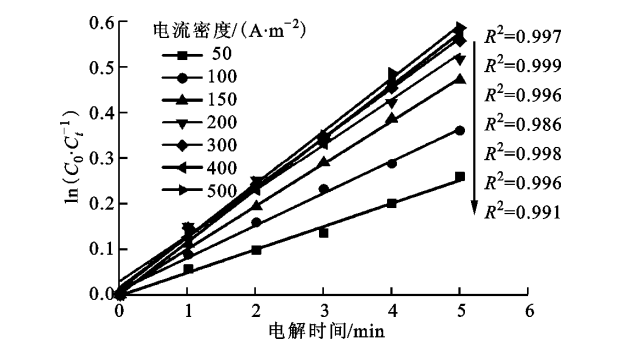


图 5 不同电流密度下 $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 的关系曲线

图 5 中得到的直线与伪一阶 COD 去除率一致。由图 5 可知, $\ln(C_0/C_t)$ 随时间增加而增加,说明溶液 COD 质量浓度随着降解反应进行而不断降低,愈创木酚在反应中不断被降解。此外, $\ln(C_0/C_t)$ 对 t 的曲线斜率值随着电流密度的增加而增加,说明此实验条件下的传质系数受电流密度的影响较大。

通过 $\ln(C_0/C_t)$ 对 t 的曲线斜率值计算得出不同施加电流密度 (j_{app}) 下的传质系数 k_m 。由式(1)计算得出不同 j_{app} 下愈创木酚的初始极限电流密度 $j_{\text{lim}0}$,表 2 给出了不同施加电流密度下的传质系数和初始极限电流密度。

由表 2 可知,当施加电流密度由 50 A/m^2 增加到 300 A/m^2 时,传质系数显著增加,由 $4.32\text{ }\mu\text{m/s}$ 迅速增加到 $8.59\text{ }\mu\text{m/s}$ 。这是由于电解过程中 H_2 和 O_2 的形成和分离,可显著增加质量传递。因此,

表 2 不同施加电流密度下的传质系数和初始极限电流密度

$j_{\text{app}}/(\text{A}\cdot\text{m}^{-2})$	$k_m/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$j_{\text{lim}0}/(\text{A}\cdot\text{m}^{-2})$
50	4.32	54.5
100	6.09	73.9
200	8.07	97.3
300	8.59	103.9
400	9.40	111.6
500	9.88	124.1
600	9.99	125.4

增加施加电流密度导致扩散层厚度减小^[23-24],从而使得 k_m 值显著增加。然而,当施加电流密度由 300 A/m^2 增加到 500 A/m^2 时,传质系数增加速率减小,传质系数仅由 $8.59\text{ }\mu\text{m/s}$ 增加至 $9.88\text{ }\mu\text{m/s}$;继续增加电流密度至 600 A/m^2 时,传质系数趋于稳定。这是由于在电极表面产生更大量的气体,使得电极活性部分逐渐减小所致。

此外,当施加电流密度从 50 A/m^2 增加到 600 A/m^2 时,初始极限电流密度由 54.5 A/m^2 增加至 125.4 A/m^2 。说明施加不同电流密度,对应的初始极限电流密度差异较大。此实验条件下的传质系数受施加电流密度影响较大,无法定量确定对应极限电流密度 j_{lim} 。

2.3 基于极限电流密度的传质与传荷控制

当实际电流密度在对应 j_{lim} 之下时,电催化氧化过程处于电荷控制阶段,此时电流效率保持为 100% 。当实际电流密度在对应 j_{lim} 上时,表示电催化体系提供的电子数能将所处理的有机物分子完全氧化,此时多出的电子可以供析氧等副反应使用,电催化氧化过程处于传质控制阶段,此时电流效率低于 100% ^[10-12]。

为了分析电催化氧化降解过程中传质和传荷两种不同控制阶段,分别选定 500 A/m^2 (高于对应 $j_{\text{lim}0} 124.1\text{ A/m}^2$) 和 50 A/m^2 (低于对应 $j_{\text{lim}0} 54.5\text{ A/m}^2$) 降解愈创木酚,以 COD 去除率、电流效率以及单位能耗为评价指标,分析电催化氧化降解过程中的传质和传荷两种不同的速率控制阶段。图 6 给出了两种电流密度下电流效率、单位能耗、COD 去除率随电解时间的变化曲线。

由图 6a 可知,当施加电流密度为 50 A/m^2 时,反应初始阶段 2 h 内电流效率一直保持在 100% ,反应进行到 2 h 后,电流效率逐渐下降。这是由于在

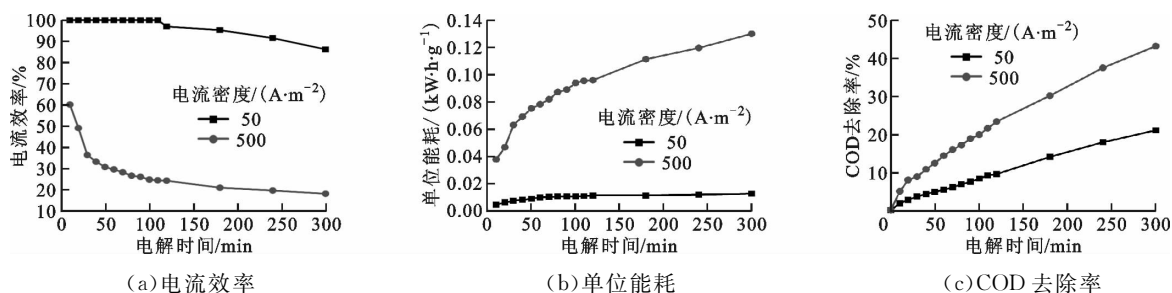


图 6 两种电流密度下电流效率、单位能耗和 COD 去除率随电解时间的变化

反应初始阶段 2 h 内,任时刻的极限电流密度均低于 50 A/m^2 ,属于电流效率很高的阶段;一旦反应进行一段时间,溶液 COD 会随着反应的进行降低,这意味着在开始后的某一个时间点上,其溶液 COD 所对应的极限电流密度小于 50 A/m^2 ,反应就会进入传质控制阶段,电流效率下降(低于 100%)。当施加电流密度为 500 A/m^2 时,反应过程中任时刻的极限电流密度均远低于 500 A/m^2 ,此阶段为传质控制阶段,且此过程中电流效率远低于 50 A/m^2 下的电流效率。由图 6b 和图 6c 可知,施加电流密度为 50 A/m^2 时,反应 5 h 内能耗为 $0.018 \text{ kW} \cdot \text{h/g}$,远低于 500 A/m^2 下的能耗 $0.135 \text{ kW} \cdot \text{h/g}$,且在低能耗下基本保持不变,但降解效果较差,5 h 内 COD 去除率为 20.3%,远低于此时 500 A/m^2 下的 COD 去除率 44.5%。说明在低电流密度下,能量消耗保持不变,且在此阶段,电催化体系提供的电子数不能将所处理的有机物分子完全氧化或矿化,愈创木酚的降解需要很长的电解时间。相反,当施加电流密度为 500 A/m^2 (高于对应 $j_{\text{lim}0}$ 124.1 A/m^2) 时,电解速度很快,但是多出的电子可以供析氧等副反应使用,导致能耗增加。

通过对愈创木酚的电催化氧化降解效果得出,长电解时间和高能耗是限制电催化氧化技术进一步工程应用的重要因素。为改善这一缺陷,作者曾公开一种新型供电方式-动态电流调控机制^[25],即在电催化氧化反应进行过程中,检测溶液 COD,根据式(1)计算得出此时刻溶液 COD 对应的极限电流密度值 j_{lim} ,结合所用电催化体系的阳极面积来获得对应的电流值,并以此电流值调整电催化体系此时刻或下一时刻的电流值,从而使得有机物的电催化氧化过程始终在实际电流密度等于或略大于极限电流密度的状态下进行,有效保证电催化体系在整个运行过程中以接近 100% 的电流效率运行,在保证处理效果的情况下,极大地节约能耗。

3 结 论

电催化氧化体系中关于传质系数的传统测试方法,是通过铁氰化钾-亚铁氰化钾体系在电化学工作站中得出电压-电流曲线的平台电流,根据法拉第定律得出相应的传质系数。由于在同一体系中,传质系数受本体溶液浓度影响较大,此方法仅可定性判断反应体系中电极及反应器等的反应性能,但无法定量确定传质系数。通过对愈创木酚的电催化氧化降解结果进行反向推导,以 $\ln(C_0/C_t)$ 对时间 t 作线性曲线,通过斜率值求得传质系数。实验结果表明,传质系数受电流密度影响较大,当电流密度较小时,增加电流密度有利于电极表面扩散层减小,从而增加传质系数;但当电流密度增加到一定程度后,电极表面产生的多余气体使得电极活性部分减小,传质系数逐渐趋于稳定。当实际电流密度低于 j_{lim} 时,电催化氧化处于电荷控制阶段,即传荷过程为速率控制步骤,此时电流效率保持为 100%。当实际电流密度高于 j_{lim} 时,电催化氧化过程处于传质控制阶段,即传质过程为速率控制步骤,此时电流效率低于 100%。通过对愈创木酚的电催化氧化降解结果得出,为改善电解时间长和能耗高两大缺陷,采用动态电流调控机制调整此时刻或下一时刻的电流值等于或接近对应时刻的极限电流。此机制作为一种新型供电模式,可有效保证电催化氧化体系在整个运行过程中以接近 100% 的电流效率运行,大大节约能耗,从而为电催化氧化技术的进一步工程应用提供参考。

参考文献:

- [1] MARTINEZ-HUITLE C A, BRILLAS E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review [J]. Applied Catalysis: B Environmental, 2009, 87(3/4): 105-145.
- [2] MARTINEZ-HUITLE C A, SERGIO F. Electro-

- chemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2006, 35(12): 1324-1340.
- [3] PANIZZA M, CERISOLA A G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(12): 6541-6569.
- [4] 徐浩, 张倩, 邵丹, 等. 钛基体二氧化铅电极制备改性方法研究进展 [J]. *化工进展*, 2013, 32(6): 1307-1312.
- XU Hao, ZHANG Qian, SHAO Dan, et al. Advances in the preparation and modification of titanium-based PbO₂ electrodes [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(6): 1307-1312.
- [5] 雷佳妮, 李晓良, 袁孟孟, 等. 脉冲电化学氧化降解亚甲基蓝的实验研究 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(5): 1767-1773.
- LEI Jiani, LI Xiaoliang, YUAN Mengmeng, et al. Pulse-electrochemical oxidation for methylene blue [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(5): 1767-1773.
- [6] FIGUEREDO-SOBRINHO F D A A D, LUCAS F W D S, FILL T P, et al. Insights into electrodegradation mechanism of tebuconazole pesticide on Bi-doped PbO₂ electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 154: 278-286.
- [7] DAI Qizhou, XIA Yijing, SUN Chen, et al. Electrochemical degradation of levodopa with modified PbO₂ electrode: parameter optimization and degradation mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 245: 359-366.
- [8] LIN Hui, NIU Junfeng, XU Jiale, et al. Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 97: 167-174.
- [9] DAI Qizhou, SHEN Hong, XIA Yijing, et al. The application of a novel Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PTFE-La-Ce-β-PbO₂ anode on the degradation of cationic gold yellow X-GL in sono-electrochemical oxidation system [J]. *Separation & Purification Technology*, 2013, 104(2): 9-16.
- [10] RODRIGO M A, MICHAUD P A, DUO I, et al. Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(5): D60-D64.
- [11] PANIZZA M, MICHAUD P A, CERISOLA G, et al. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 507(1): 206-214.
- [12] PANIZZA M, MICHAUD P A, CERISOLA G, et al. Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: prediction of specific energy consumption and required electrode area [J]. *Electrochemistry Communications*, 2001, 3(7): 336-339.
- [13] 徐浩, 郭午琪, 王晓璇, 等. 超声对二氧化铅电极性质的影响 [J]. *西安交通大学学报*, 2015, 49(7): 82-87.
- XU Hao, GUO Wuqi, WANG Xiaoxuan, et al. Effects of Ultrasonic field on characteristics of lead dioxide electrodes [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2015, 49(7): 82-87.
- [14] 李晓良, 徐浩, 延卫. 十二烷基二甲基甜菜碱对 Ti/PbO₂ 电极的改性研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2017, 51(5): 142-148.
- LI Xiaoliang, XU Hao, YAN Wei. Modification of Ti/PbO₂ electrode with dodeyl dimethyl betaine [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2017, 51(5): 142-148.
- [15] XU Hao, LI Xiaoliang, YAN Wei, et al. Preparation and characterization of titanium based PbO₂ electrodes doped with some common elements [J]. *Rare Metal Materials & Engineering*, 2013, 42(5): 885-890.
- [16] PANIZZA M, KAPALKA A, COMNINELLIS C. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(5): 2289-2295.
- [17] DOAN H D, FAYED M E, TRASS O. Measurement of local and overall mass-transfer coefficients to a sphere in a quiescent liquid using a limiting current technique [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2001, 81(1): 53-61.
- [18] WILK J, GROSICKI S. Experimental study of electrochemical mass transfer in an annular duct with the electrolyte nanofluid [J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2018, 129: 280-289.
- [19] BEIKI H, ESFAHANY M N, ETESAMI N. Laminar forced convective mass transfer of γ-Al₂O₃/electrolyte nanofluid in a circular tube [J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2013, 64: 251-256.
- [20] LACIN O, HANIFI S. Measurements of mass transfer rates in a rectangular liquid fluidised bed using LCDT [J]. *Powder Technology*, 2005, 152(1/2/3): 9-15.
- [21] SAMET Y, AGENGUI L, ABDELHÉDI R. Electro-

- chemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 161(1/2): 167-172.
- [22] TAHAR N B, RIDHA A, ANDRE S. Electrochemical polymerisation of phenol in aqueous solution on a Ta/PbO₂ anode [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(5): 663-669.
- [23] MARTINEZ-HUITLE C A, DE BATTISTI A, FERRO S, et al. Removal of the pesticide methamidophos from aqueous solutions by electrooxidation using Pb/PbO₂, Ti/SnO₂, and Si/BDD electrodes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(18): 6929-6935.
- [24] 徐浩, 李晓良, 延卫. 电催化氧化中的动态电流调控方法: ZL201610955285.3 [P]. 2016-11-03.
- (编辑 武红江)
-
- (上接第 161 页)
- YAO Shichuan, SHI Liuliu, LIU Zheng, et al. Analysis of aerodynamic and heat transfer performance of the blade trailing edge ejection [J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2018, 33(5): 47-54.
- [12] 高炎, 晏鑫, 李军. 尾缘开缝透平叶片内流动传热性能研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2018, 52(10): 31-40.
- GAO Yan, YAN Xin, LI Jun. Investigation on Characteristics of flow and heat transfer in a turbine blade with trailing-edge cutback [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2018, 52(10): 31-40.
- [13] CAKAN M, TASLIM M E. Experimental and numerical study of mass/heat transfer on an airfoil trailing-edge slots and lands [J]. *Journal of Turbomachinery*, 2007, 129(2): 281-293.
- [14] AMES F E, FIALI N J, JOHNSON J D. Gill slot trailing edge heat transfer-effects of blowing rate, Reynolds number, and external turbulence on heat transfer and film cooling effectiveness: GT2007-27397 [R]. New York, USA: ASME, 2007: 351-362.
- [15] JOHNSON J D, FIALA N J, AMES F E. Gill slot trailing edge aerodynamics: effects of blowing rate, Reynolds number, and external turbulence on aerodynamic losses and pressure distribution [J]. *Journal of Turbomachinery*, 2008, 131(1): 011016.
- [16] FIALA N J, JASWAL I, AMES F E. Letterbox trailing edge heat transfer: effects of blowing rate, Reynolds number, and external turbulence on heat transfer and film cooling effectiveness [J]. *Journal of Turbomachinery*, 2010, 132(1): 011017.
- [17] FIALA N J, JOHNSON J D, AMES F E. Aerodynamics of a letterbox trailing edge-effects of blowing rate, Reynolds number, and external turbulence on aerodynamic losses and pressure distribution [J]. *Journal of Turbomachinery*, 2010, 132(4): 041011.
- [18] HORBACH T, SCHULZ A, BAUER H J. Trailing edge film cooling of gas turbine airfoils-effects of ejection lip geometry on film cooling effectiveness and heat transfer [J]. *Heat Transfer Research*, 2010, 41(8): 849-865.
- [19] GURRAM N, IRELAND P T, WONG T H, et al. Study of film cooling in the trailing edge region of a turbine rotor blade in high speed flow using pressure sensitive paint [C] // *Proceedings of the 2016 ASME Turbo Expo*. New York, USA: ASME, 2016: GT2016-57356.
- [20] KINGEY L B, SUZEN Y B, AMES F E. Computations of heat transfer in transitional turbine flows [C] // *Proceedings of 10th AIAA/ASME Joint Thermophysics & Heat Transfer Conference*. New York, USA: AIAA, 2010: 4325.
- (编辑 武红江)