

三维和二维电极反应器传质系数比较研究

周悦梅¹, 李亮¹, 姚吉¹, 张月陟¹, 穆岩²

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 河北省环境监测中心站, 河北 石家庄 050056)

摘要: 为深入研究三维电极反应器处理污染物效果优于二维电极反应器的电化学反应机理, 本文以传质系数为指标, 定量对比研究了三维和二维电极反应器的传质能力, 并通过正交和单因素实验考察影响传质系数的主要因素, 且采用量纲分析法分析了本文的电化学模型。研究表明: 泡沫铜和活性炭双填料三维电极反应器在同等条件下的传质系数均高于二维电极反应器; 影响传质系数的主要因素为温度, 其次为维度, 影响相对较小的是流量, 且温度越高、流量越大, 传质系数也越大, 体系的传质能力越强; 舍伍德数的实验值和理论值误差在 0 ~ 14.65% 之间, 理论模型和实验数据达到了较好的吻合。

关键词: 电化学; 二维电极; 三维电极; 传质系数

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2016)03-0077-05

Comparison of mass-transfer coefficients between two-dimensional and three-dimensional electrode reactor

ZHOU Yuemei¹, LI Liang¹, YAO Ji¹, ZHANG Yuezhi¹, MU Yan²

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, 200093, China;

2. Hebei Province Environmental Monitoring Center, Shijiazhuang 050056, China)

Abstract: order to study the effect mechanism of three-dimensional electrochemical reactor is better than that of two-dimensional electrochemical one in contaminant treatment, the paper quantitatively studied the transfer ability of three-dimensional electrochemical reactor and two-dimensional electrochemical one by taking mass-transfer coefficient as index. It also investigated the main influential factors that affect mass-transfer coefficient by orthogonal experiment and single factor experiment, and analyzed the electrochemical model by use of dimensional analysis. The results show that mass-transfer coefficient of three-dimensional electrode reactor filled with foamy copper and activated carbon is always higher than that of two-dimensional electrode reactor in the same condition. Temperature is the main influential factor to mass-transfer coefficient, dimension is the next and then is flow. Higher temperature. The higher the temperature, the more the flow rate and mass-transfer coefficient, and the strong the mass-transfer ability of the system. The error between the experimental value of Sherwood and that of theory is 0 ~ 14.65%, which achieves good agreement.

Key words: electrochemistry; two-dimensional electrode; three-dimensional electrode; mass-transfer coefficient

近年来, 电化学方法因其绿色环保、简单高效而广泛用于降解有机和无机化合物的废水^[1-2]。但是传统的二维电极反应器仍存在一些缺点, 如面体比小^[3]、能耗大、成本高、电流效率低及存在析氢等副反应^[4-5], 从而限制了其在实际工程中的应用。三

维电极反应器具有阴极、阳极和填充的材料形成的第三个工作电极, 且在其表面能发生电化学反应^[6], 污染物去除率、电流效率及能耗方面均优于二维电极反应器。余丽娜等^[7]利用活性炭填充三维电极反应器处理丙烯酸丁酯生产废水, COD 的降

收稿日期: 2015-09-09; 修回日期: 2016-01-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51208299); 上海市科学技术委员会基础研究重点课题(11JC1408700)

作者简介: 周悦梅(1992-), 女, 上海松江人, 硕士研究生, 主要从事利用电化学法深度处理水体中硝态氮的研究。

通讯作者: 李亮(1983-), 男, 江苏沐阳人, 副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事水污染控制研究, 包括石化废水中难降解有机物的高级氧化处理、生物降解过程以及氨氮的深度去除等。

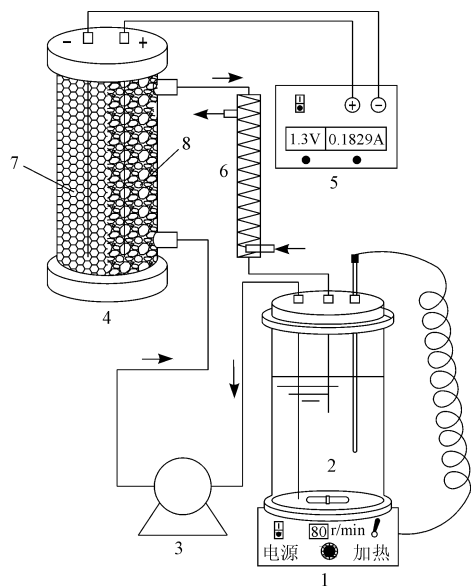
解率显著高于二维电极。魏金枝等^[8]在二维电极的基础上填充了自制的负载 Sb 掺杂 SnO₂ 的陶瓷颗粒,所构成的三维电极体系可以高效低耗地降解活性艳红 X-3B。

研究表明,三维电极反应器对污染物的处理效果优于二维电极的原因是填料增加了面体比,电极有效面积大大增加,从而使反应速度变快,电流效率变高^[9-10]。但也有学者认为,三维电极体系可以提高电解槽中溶液的传质,从而提高反应速率^[11]。本研究以传质系数为指标,利用正交与单因素两种实验方法考察了三维和二维电解反应器的传质差异与影响因素,为三维电解反应器强化去除污染物提供理论支持。

1 实验材料与方法

1.1 实验装置与药品

图 1 为本研究所采用的实验装置示意图。



1. 磁力搅拌器;2. 储水容器;3. 蠕动泵;4. 电解反应器;
5. 直流稳压电源;6. 热交换器;7. 泡沫金属铜;8. 活性炭

图 1 实验装置示意图

磁力搅拌器 1 为储水容器 2 提供搅拌功能。2 L 电解质由蠕动泵 3 驱动,从下至上以一定流速通过电解反应器 4,出水经过热交换器 6 回流至储液瓶 2。体系的温度由磁力搅拌器 1 和热交换器 6 联合控制。磁力搅拌器 1 通过温度探头与储水容器 2 连接,热交换器 6 与恒温水浴锅连接以实现体系温度的准确控制。电解反应器 4 以铜片为阴极,RuO₂/Ti 为阳极,与直流稳压电源 5 通过铜导线连接。在测定二维电极反应器传质系数时,电解反应

器 4 内无填充物。在测定三维电极反应器传质系数时,电解反应器 4 内填充泡沫金属铜 7(孔径为 1 mm)与活性炭 8(粒径为 3~5 mm),构成第三极,填充高度为 23 cm。

实验药品有铁氰化钾、亚铁氰化钾和硫酸钠,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。阴阳电极、活性炭及泡沫金属铜购自苏州利比瑞特环保科技有限公司。

1.2 实验方法

配制一定浓度的电解液,其中 $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$, $\rho[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = 0.2 \text{ mol/L}$, $\rho[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6] = 0.1 \text{ mol/L}$,分别进行二维电极和三维电极反应器实验。连接好实验装置后,打开蠕动泵和磁力搅拌器,使溶液经过冷凝管进行换热至实验用温度,设定蠕动泵转速以达到实验所需流量。实验时,设定初始电压值为 0.3 V,在高精度直流稳压电源的数显屏幕上得到相应的电流值,然后以 0.1 V 逐步增大电压,最后将得到的数据制成电压-电流曲线,该曲线带有一个电流平台,平台期的电流即为极限电流。通过公式

k = I_lim / (nFAC_B) (1)

可计算出相应的传质系数。其中, k 为传质系数, m/s ; I_{lim} 为极限电流, A ; n 为电子转移数; F 为法拉第常数; A 为极板面积, m^2 ; C_B 为本体溶液浓度, kmol/m^3 。

正交实验的因素水平表如表 1 所示,因素有流量、温度和维度,其中流量和温度的水平数为 3 个,维度为 2 个。再进行单因素实验,考察流量、温度和维度对传质系数的影响。本文中传质系数的测定采用极限电流法^[12],实验中先测定极限电流,再由公式(1)计算出传质系数。

表 1 因素水平表

水平	(A) 流量/(L·h ⁻¹)	(B) 温度/℃	(C) 维度
1	5.00	25	2
2	12.41	20	3
3	10.68	30	3

2 结果与分析

2.1 正交实验测定传质系数

利用极限电流法测定传质系数,其典型电压-电流曲线如图 2 所示。其所采用实验条件为流量:5

L/h,温度:20℃,维度:三维。由图2可见,电压从0.5~1.0 V有一个明显的平台期,取该平台期的电流为极限电流, $I_{lim} = 0.1220\text{A}$ 。通过公式(1) 计算得传质系数 k (其中 $A = 7.266 \times 10^{-3}\text{m}^2$, $n = 1$, $C_B = 0.1\text{ mol/L}$, $F = 96\,500\text{ C/mol}$),并填入表2。

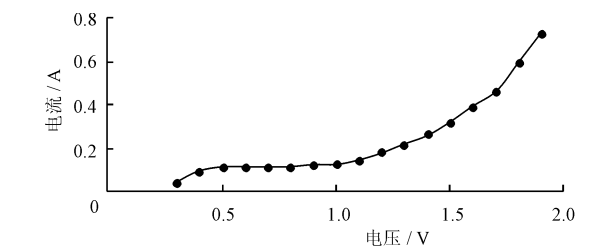


图2 电流-电压曲线(流量:5 L/h,温度:20℃,三维电极)

根据表1所示的正交因素水平表共进行了9组正交实验。通过正交实验的直观分析可知,流量、温度和维度所得实验值的极差分别为0.121、0.225和0.168,说明本文电解装置中传质系数的主要影响因素为温度,其次为维度,影响相对较小的是流量。可见传质系数的大小和电极反应体系的维度有密切的关系,维度的改变会很大程度上影响体系中液相传质的能力。

表2 实验结果及直观分析						
水平	流量/ (L·h ⁻¹)	温度/ ℃	维度	极限电 流/A	传质系数	$k/10^6$
1	5.00	25	2	0.1173	8.36×10^{-7}	0.836
2	5.00	20	3	0.1220	8.70×10^{-7}	0.870
3	5.00	30	3	0.1545	1.10×10^{-6}	1.100
4	12.41	25	3	0.1546	1.10×10^{-6}	1.100
5	12.41	20	3	0.1431	1.02×10^{-6}	1.020
6	12.41	30	2	0.1473	1.05×10^{-6}	1.050
7	10.68	25	3	0.1498	1.07×10^{-6}	1.070
8	10.68	20	2	0.1114	7.94×10^{-7}	0.794
9	10.68	30	3	0.1698	1.21×10^{-6}	1.210
K_1	2.806	3.006	2.680			
K_2	3.170	2.684	6.370			
K_3	3.074	3.360				
极差 R	0.121	0.225	0.168			
因素主→次	B > C > A					

2.2 单因素实验测定传质系数

2.2.1 维度对传质系数测定的影响 图3为预设实验条件下,在二维和三维电极体系中测定的传质系数值,采用Excel中的t-检验:成对双样本均值分析对图中数据进行差异性分析,结果得双尾值为

0.00007837,远小于0.05,说明图3中的两组数据存在显著性差异。由图3可见,在6组预设的实验条件下,三维电极体系下的传质系数都高于二维电极体系,说明在电解体系中填充泡沫金属铜和活性炭的确可以增加体系中溶液的传质,且不受温度和流量的影响。理论上,进行电化学反应时,反应物需要到达电极与溶液之间的界面上才能参与反应^[13],且电化学反应的步骤分为液相传质过程、前置转化等,很多电化学反应能耗高,反应慢,是因为控速步骤是液相传质。周键等^[11]采用空心钢球作为三维电极去除钴离子,其去除率是二维电极的2倍,其中一方面原因就是三维电极增加了反应体系中的液相传质,加快了钴离子的在电解槽内的移动,使电化学反应得以更快的发生。所以三维电极体系处理污染物的速率高于二维电极体系的一个很重要原因是因为三维电极体系的传质系数高于二维电极体系。

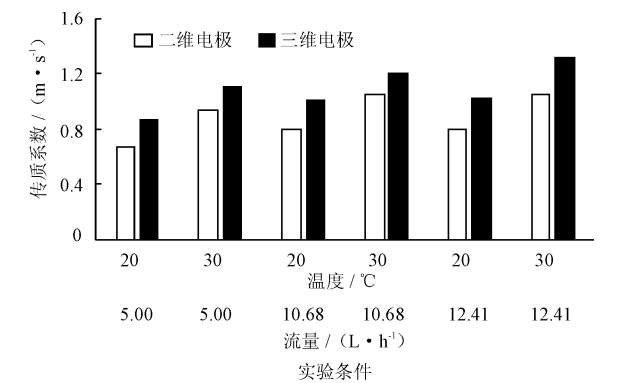


图3 预设条件下二维和三维电极体系中的传质系数

三维电极中用于增强传质过程的泡沫金属铜和活性炭具有以下特征。泡沫金属都具有发达的大孔结构^[14],泡沫铜^[15]的这个特征可以增强离子在电场中传质能力,同时不会影响溶液在反应器中的流动。颗粒状的活性炭化学性能稳定^[16],用以防止泡沫金属铜在水力作用下移动到阳极导致短路,并且提供了一定的活性氧化还原位点,从而增强电化学作用效果。所以,三维电极体系不但增强了液相传质的能力,且具有一定的电解催化作用,这些特征让三维电极体系对污染物的去除效率远远高于二维电极。

2.2.2 流量和温度对传质系数测定的影响 三维电极反应器的传质系数高于二维电极,利用单因素实验考察流量和温度对三维电极体系中传质系数的影响。图4为不同流量与温度对三维电极体系中的传质系数测定的影响。由图4可知,在同一实验温度下,随着流量的增大,体系的传质系数也随之增大。说明体系的流量越大,传质能力越强。当流量

不变时,三维电极体系的传质系数随实验温度的升高而变大。说明温度越高,体系的传质能力越强。杨杰等^[17]对 TOC 的去除研究表明,当温度从 10℃ 升高到 25℃,流量从 100 mL/min 增大到 180 mL/min,三维电极体系对 TOC 的去除率也有所升高,这与本实验对传质系数的研究相一致。陈颖敏等^[18]在研究三维电极处理含酚废水时得知,随着温度的升高,苯酚化学需氧量的去除率也随之升高,但温度不宜超过 50℃,也符合本实验的研究结果。

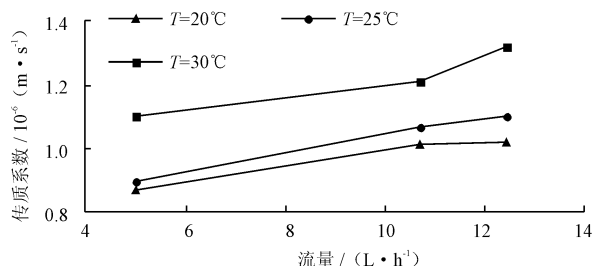


图4 流量与温度对三维电极体系中的传质系数测定的影响

2.3 量纲分析

量纲分析法经常用于分析传质过程的模型,其中有三组无量纲可应用于电化学反应器,分别是舍伍德数 Sh 、雷诺数 Re 和施密特数 Sc ,公式如下:

$$Sh = \frac{k \cdot d_h}{D} \quad (2)$$

$$Re = \frac{u \cdot d_h}{\nu} \quad (3)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (4)$$

式中: k 为传质系数, m/s ; d_h 为当量直径, m ; D 为质量扩散系数, m^2/s ; u 为流体速度, m/s ; ν 为动量扩散系数, m^2/s 。

利用量纲分析法可以得到体系中质量平衡的解析解。由文献[12]可知,该模型的无量纲准数关系式为:

$$Sh = a \cdot Re^{1/3} \cdot Sc^{1/3} \cdot Le^{1/3}, \quad Re < 2000 \quad (5)$$

$$Sh = a \cdot Re^{2/3} \cdot Sc^{1/3} \cdot Le^{1/4}, \quad Re > 2000 \quad (6)$$

式中: Le 为形状因子, $Re < 2000$ 时, $a = 2.54$, $Re > 2000$ 时, $a = 0.023$ 。

由实验已经测得的传质系数 k , 可以通过式(2)求得舍伍德数的实验值。而层流和湍流状态下舍伍德数的理论值则是分别通过式(5)、(6)求得, 其中形状因子 Le :

$$Le = \frac{d_h}{L} \quad (7)$$

式中: L 为电极长度, 文中 $L = 0.175 \text{ m}$ 。

计算结果显示,舍伍德数 Sh 实验值与湍流状态下的理论值相差较大,表明实验过程中水流的流态不是湍流。图5显示了在层流状态下,三维和二维电极反应器的舍伍德数 Sh 实验值与理论计算值之间的关系。由图5可知,实验值与层流状态下的理论舍伍德数接近,误差值在 0 ~ 14.65% 之间。对实验过程的雷诺数进行计算可知,本研究的雷诺数 Re 为 18.6 ~ 88.7,均小于 2000,表明电解反应器中流体的流态属于典型的层流,与上述结果吻合。层流状态下,利用最小二乘法对三维与二维电极反应器实验数据进行拟合,所得的 a 值分别为 3.38678 和 3.85134,与文献报道的值接近。

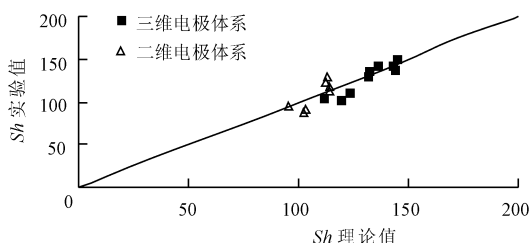


图5 层流状态下 Sh 的实验值和由最佳系数 a 求得的理论值的比较

3 结 论

在二维电极反应体系的基础上,在电解反应器中填充泡沫金属铜和活性炭形成的三维电极体系,在同等条件下的传质系数均高于二维电极反应器。在电解体系中填充泡沫金属铜和活性炭的确可以增强体系的传质过程,且是三维电极体系处理污染物的速率高于二维电极体系的重要原因。

影响传质系数的主要因素为温度,其次为维度,影响相对较小的是流量。且温度越高、流量越大,传质系数也越大,体系的传质能力越强。可通过调节反应器的温度和流量,进一步增大三维电极反应器的传质系数,从而达到更好的处理效果。

采用量纲分析法分析本文的电化学模型。反应体系中的雷诺数 Re 都小于 2000,电解反应器中流体的流态都属于是层流。使用无量纲准数关系式计算三维电极和二维电极体系中舍伍德数 Sh 的理论值,式中系数 a 的最佳值分别为 3.38678 和 3.85134。舍伍德数 Sh 的理论值与实验值误差在 0 ~ 14.65% 之间,理论模型和实验数据达到了较好的吻合,实验结果较为准确。

参考文献:

- [1] Yasri N G, Yaghmour A, Gunasekaran S. Effective removal of organics from corn wet milling steepwater effluent by electrochemical oxidation and adsorption on 3-D granulated graphite electrode [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(2): 930-937.
- [2] 徐红燕,周仕林,陶红,等.废水中邻苯二甲酸酯降解的研究进展[J].上海理工大学学报,2010,32(5):418-422.
- [3] 张杰,冉献强,范建伟,等.三维电极法处理废水的研究进展[J].四川环境,2011,30(3):119-122.
- [4] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.
- [5] Fang M, Mishima F, Akiyama Y, et al. Fundamental study on magnetic separation of organic dyes in wastewater [J]. Physica C Superconductivity, 2010, 470(20): 1827-1830.
- [6] 王婧,孟庆函,曹兵.三维电极催化氧化处理邻氯苯胺废水的研究[J].环境科学与技术,2012,35(7):86-89.
- [7] 余丽娜,宋玉栋,周岳溪,等.三维电极法处理丙烯酸丁酯生产废水的研究[J].环境工程学报,2011,5(5):1025-1028.
- [8] 魏金枝,张少平,胡琴,等.三维粒子电极处理染料废水的效能及机制[J].环境工程学报,2015,9(4):1715-1720.
- [9] 谢芳,潘涌璋,叶林顺,等.沸石填料电化学反应器处理氨氮污水的研究[J].工业水处理,2015,35(5):27-30.
- [10] 张少峰,胡熙恩.三维电极电解法处理含铅废水[J].工业水处理,2012,32(4):42-45.
- [11] 周键,王三反.单极性三维电极电解处理含钴废水[J].化工环保,2014,34(5):438-442.
- [12] Canizares P, Garcíagómez J, Marcos I F D, et al. Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique [J]. Journal of Chemical Education, 2006, 83(8):1204-1207.
- [13] 胡传侠,杨昌柱,杨群,等.固定化三维电极-生物膜法去除污水中硝酸盐氮[J].环境科学与技术,2008,31(2):83-87.
- [14] 刘中梅,严彪.多孔铝材料的研究进展及其应用[J].上海有色金属,2012,33(4):188-191.
- [15] 左孝青,孙加林.泡沫金属的性能及应用研究进展[J].昆明理工大学学报(理工版),2005,30(1):13-17.
- [16] Mao Ran, Zhao Xu, Lan Huachun, et al. Graphene-modified Pd/C cathode and Pd/GAC particles for enhanced electrocatalytic removal of bromate in a continuous three-dimensional electrochemical reactor [J]. Water Research, 2015, 77(2):1-12.
- [17] 杨杰,尤翔宇,王云燕,等.三维电极降解苯酚的新工艺及机理[J].中国有色金属学报,2012,22(6):1804-1811.
- [18] 陈颖敏,邓海燕.应用三维电极-电生成Fenton试剂法处理含酚废水[J].理化检验(化学分册),2009,45(10):1166-1168+1173.
- [5] 宋兴亮,侍克斌.隔墙板应用于平原水库防蒸发节水试验探讨[J].长江科学院院报,2015,32(7):35-39.
- [6] 侍克斌,马英杰,李玉建,等.塔里木盆地水资源合理利用与高效节水措施[J].海河水利,2001(5):9-10.
- [7] 侍克斌.在新疆实行水库节水的设想[J].力学与实践,2002,24(增刊):125-127.
- [8] 严新军.内陆干旱区平原水库防蒸发节水试验研究[D].乌鲁木齐:新疆农业大学,2004.
- [9] 严新军,侍克斌,诸葛伍荪.干旱区平原水库防蒸发节水试验初探[J].新疆农业科学,2004,41(4):228-232.
- [10] 武金慧.干旱区水库抑制水面蒸发试验研究[D].西安:西安理工大学,2008.
- [11] 张永山.内陆干旱区平原水库防蒸发塑料空心板节水试验研究[D].乌鲁木齐:新疆农业大学,2014.
- [12] 张永山,侍克斌,严新军.防蒸发材料局部覆盖干旱区平原水库节水试验研究[J].水资源与水工程学报,2014,25(2):132-135.
- [13] 张永山,侍克斌,严新军.防蒸发塑料空心板局部覆盖平原水库节水效果研究[J].节水灌溉,2014,(5):11-13.
- [14] 唐凯,姜海波,何新林,等.旱区水面蒸发特性及消减技术研究[J].水资源与水工程学报,2014,25(6):68-71.
- [15] 张晓浩,侍克斌,严新军,等.群板覆盖下内陆干旱区平原水库节水效率研究[J].人民长江,2015,46(8):23-26.
- [16] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.碾压式土石坝设计规范. DL/T 5395-2007[S].北京:中国电力出版社,2008.

(上接第76页)