

文章编号: 1001-4888(2024)01-0043-13

流场结构对过氧化氢产量影响的模拟和实验研究^{*}

郭耀暄, 徐献芝

(中国科学技术大学 近代力学系, 安徽合肥 230027)

摘要: 阴极膜还原法制备过氧化氢是通过阴极膜上氧气的二电子还原反应生成过氧化氢。阴极膜上氧气发生还原反应时, 二电子还原反应产物过氧化氢积聚在膜面会抑制后续反应, 影响制备效果。为进一步提高制备过氧化氢的效率, 本文通过改变阴极室结构与阴极液流速, 并采用数值模拟分析相应条件下流场结构与过氧化氢浓度分布情况, 筛选出有利于过氧化氢制备的结构和流速条件; 通过研究阴极室结构和流速对过氧化氢产量的影响, 提出了更高效制备过氧化氢的方案, 所得结果可为阴极膜还原法制备过氧化氢的工业化进程提供理论依据。

关键词: 阴极膜还原法; 流场; 流速; 数值模拟; 浓度分布

中图分类号: O351

文献标识码: A

DOI: 10.7520/1001-4888-23-086

0 引言

随着社会工业化进程的发展, 人类生产活动中产生的污染物数量与种类越来越多, 许多污染物进入水体后会导致水体污染, 最后影响到人类的生存活动, 因此污水的后处理就显得越来越重要。传统污水处理方法包括物理法、化学法和生物法, 由于 3 种方法均有不足之处, 因此近年来发展出许多新型水处理技术。过氧化氢可通过产生氧化性极强的羟基自由基进而氧化污染物的方式处理污水, 此法因具有处理彻底且无二次污染的优点而受到关注^[1]。但由于过氧化氢在运输过程中存在安全隐患, 导致过氧化氢的使用受到限制。阴极膜还原法可直接在使用点原位生产过氧化氢, 并可达到高效环保地处理污水的目的^[2], 此方法可原位生产, 避免了运输过程中存在的安全问题^[3]。以阴极膜还原法制备的过氧化氢浓度较低, 且因过氧化氢不会产生二次污染, 因此可直接运用于污水处理、环境消杀等多种场景^[4]。

阴极膜还原法制备过氧化氢是一种高效、环保的电化学方法, 近年来得到了广泛研究。其基本原理是空气中的氧气透过多孔电极阴极进入阴极膜与阴极液界面处, 在三相界面处发生氧的二电子反应从而生成过氧化氢。阴极膜法的关键在于可以持续高效稳定地生产, 但目前此方法仍存在许多问题, 如催化剂性能仍比较低、阴极膜寿命短、制备效率低等, 使其尚未实现工业化应用。目前对阴极膜还原法已进行了许多相关研究, 如 GANIYU 等^[5]研究了有机衍生碳泡沫作为一种高效电催化材料原位生产过氧化氢的可能性, 及其在电芬顿方法中氧化有机污染物的适用性; WANG 等^[6]用氟对碳纳米管进行改性, 并将其作为催化剂制备气体扩散电极, 发现 F 掺杂可以提高氧还原活性和过氧化氢选择性, 进而提高过氧化氢的产量; WANG 等^[7]介绍了筛选潜在电催化剂的方法, 并通过研究发现汞基合金和氮掺杂碳材料可作为二电子氧还原反应 ($2e^-$ ORR) 中生产过氧化氢的潜在高效电催化剂; SANCHEZ-SANCHEZ 等^[8]以多种合金材料作为催化剂进行实验, 并使用扫描电化学显微镜观察到过氧化氢产量与 ORR 反应中发现的电子总数 n 有关, $n=2$ 显示只有过氧化氢的产生, $n=4$ 表示没有过氧化氢的形成, 研究发现汞实验中 n 最接近 2, 说明汞作为催化剂时更有利于过氧化氢的生成; 宋浩然^[9]分别研究

^{*} 收稿日期: 2023-04-21; 修回日期: 2023-07-25

通信作者: 徐献芝 (1964—), 男, 副教授。主要从事金属燃料电池的研究。Email: xuxz@ustc.edu.cn

了过硫酸铵和过氧化氢产生的电化体系,并进行了阴阳极同步生产实验,这种阴阳两极均制备出过氧化氢的方式极大地提高了过氧化氢的产量;王少杰^[10]自制了一种具有多级孔道的碳基阴极,该电极表现出优异的过氧化氢制备能力。现阶段阴极膜还原法的研究^[11]主要集中于阴极膜材料与工艺的改进、廉价高性能催化剂的开发等方面,很少考虑到阴极室结构和流速对制备过氧化氢的影响,过氧化氢的生成与扩散过程均发生在阴极室中,阴极室结构和流速变化会导致阴极液流场结构和过氧化氢浓度分布改变,因此本文通过数值模拟的方法研究了结构和流速变化对流场结构、过氧化氢浓度分布和过氧化氢产量变化之间的关系,并通过实验进行了验证。

1 理论

阴极膜还原法制备的过氧化氢来源于阴极膜上的化学反应。实验中阴极液一直处于循环流动状态,阴极液的流动形式会受到阴极室结构的影响,不同的流动形式^[12]导致的过氧化氢脱附与扩散效果不同。阴极膜还原法制备过氧化氢中所用阴极膜为多孔电极,阴极室的反应^[13]也发生在阴极膜微孔中,两极反应如下:



阴极膜还原法制备过氧化氢实验中,阴极膜上发生的反应如式(2)、式(3)、式(4)所示,3种反应存在竞争关系。初始阶段,阴极上只发生有氧参与的2种还原反应^[14],即生成过氧化氢(H_2O_2)的二电子反应和生成水的四电子反应。随着反应的进行,阴极液中过氧化氢开始增多,部分过氧化氢会吸附到阴极膜上,此类过氧化氢会有部分继续发生二电子还原反应,使得过氧化氢浓度增长趋势表现出下降。阴极液中过氧化氢浓度增高,同样会导致阴极膜附近过氧化氢浓度升高、增加阴极反应产物的脱附难度,抑制氧二电子还原反应的发生,降低二电子反应比例,同时增加过氧化氢继续二电子还原反应的量,会导致二电子与四电子反应比例发生变化。随着过氧化氢浓度不断增加,阴极3种反应达到平衡后,过氧化氢浓度基本维持稳定。

阴极膜上产生水而非过氧化氢的副反应总会发生,因此使用任意阴极膜制备过氧化氢时,均会出现过氧化氢达到一定浓度后维持稳定的现象。优化阴极膜及催化剂可以调节阴极反应的化学平衡,促进反应朝生成过氧化氢的方向进行,从而达到实现更高效制备过氧化氢的目的。

考虑到以上问题,以某种方式直接降低阴极膜附近过氧化氢浓度,可使得过氧化氢产量提高。若改变阴极膜附近流场,就可以增加其紊流度或增加表面涡结构,加速阴极膜附近过氧化氢的脱附^[15]。为实现这一目的,可以考虑改变腔体结构或者流速^[16]。本研究从改变腔体结构的角度出发,通过多物理场数值模拟腔体结构和流速发生变化时,过氧化氢反应腔体区域中流场结构的变化与过氧化氢浓度分布的变化^[17],筛选出有利于过氧化氢生产的阴极室结构和进液口的流速大小;并通过实验验证了所筛选出改进结构和流速的实际生产效果,判断实际工程应用的可能性。

2 实验

阴极膜还原法制备过氧化氢实验涉及许多因素,其所产过氧化氢的脱附以及扩散就涉及到流体的流动以及物质的扩散。在实验中,根据经验设计出一些可能加速过氧化氢脱附的阴极室结构,通过COMSOL多物理场仿真软件进行流体流动与物质扩散两物理场^[18]的耦合模拟,筛选出模拟实验中能够加速过氧化氢快速扩散^[19]的阴极室结构。然后以所筛选阴极室结构组装实验装置,验证改进腔体结构后制备过氧化氢的能力。图1展示了未改进腔体结构和入口以及阴极膜粘贴面2种改进方式的结构示意图。其中,入口改进方式如图2(a)所示,粘贴面改进有2种方式,分别为图2(b)所示的半圆柱改进和图2(c)所示的三棱柱改进。

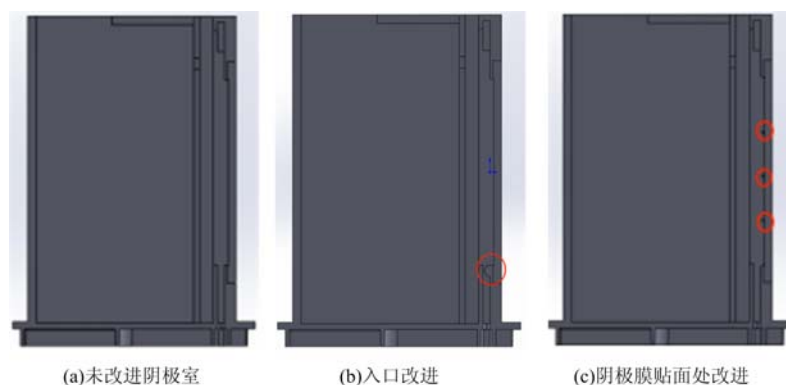


图1 阴极室结构:(a)未改进阴极室;(b)入口改进;(c)阴极膜贴面处改进

Fig. 1 The cathode chamber structure: (a) has not been improved; (b) entrance improvement; (c) improvement at the surface of the cathode film

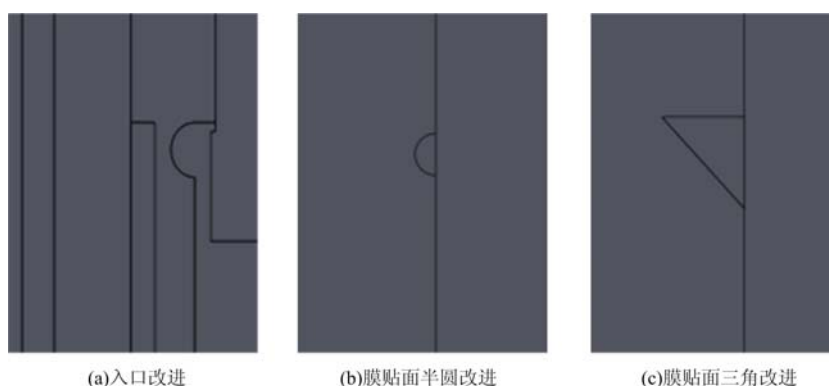


图2 阴极室改进方式:(a)入口改进;(b)膜贴面半圆改进;(c)膜贴面三角改进

Fig. 2 Improvement method for cathode chamber: (a) inlet improvement; (b) film facing half circle improvement; (c) film facing triangle improvement

2.1 数值模拟

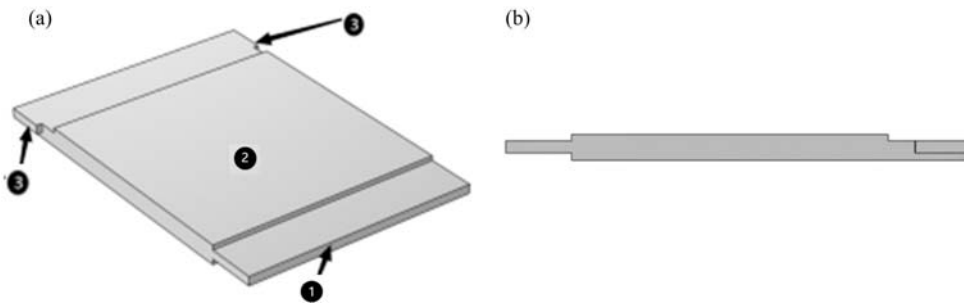
首先进行流体流动和过氧化氢扩散的耦合场模拟实验,本文选用 COMSOL 软件进行阴极液流动与过氧化氢浓度分布^[20]的模拟研究,物理场模型采用流体流动模型和物质传递模型,计算域为过氧化氢反应腔体区域,图3为未改进腔体结构的计算域。在流动场模拟时,根据计算可知雷诺数 Re 约为1,雷诺数低于2000时流动为层流状态,因此在流动模拟中选择层流模型;由于阴极液中各物质浓度较低,选择稀物质传递模型,并选取液态水近似模拟实际阴极液。图3展示了本文中数值计算的计算域,其中1处为进液口,2处为阴极膜催化层一侧,3处表示两端均有出液口,因此在模拟参数设计中流体入口设置为图3中1所指的面,出口为图3中3所指的位置。在稀物质传递模型中,通过扩散系数计算公式计算得到过氧化氢扩散系数约为 $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$,将阴极膜上过氧化氢产量^[21]用恒定通量表示,根据反应中参与阴极反应的电子数量与电流的关系,可将其设置为 $8 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,在计算时将通量设置在如图3中2所在的面上。

阴极室结构的改进包括入口和阴极膜贴面处改进,2种改进方式分别如图1(b)、(c)所示。2种结构的目的是通过增加腔体中阴极液流动时的湍流度或涡结构,加速阴极膜附近过氧化氢的脱附与扩散,以保证阴极主反应衰减速率减缓,从而增加过氧化氢的产量。

2.1.1 入口改进

由于未改进腔体结构在设计中存在进液口喉道大小变化的情况,导致阴极液流过未改造腔体入口处时,会出现涡结构,同时导致阴极膜上相应位置处过氧化氢浓度低于其他位置,其流场结构如图4(a)、(e)所示,过氧化氢浓度分布如图5(a)、(e)所示。

为解决上述问题,本文对腔体入口部分进行改进,分别在如图1(b)所示位置处设置半径为1.0mm、



1-入口, 2-阴极膜接触面, 3-出口

图 3 计算域: (a)计算域轴测图; (b)左视图

Fig. 3 Computational domain: (a)computational domain axonometric view; (b)left view

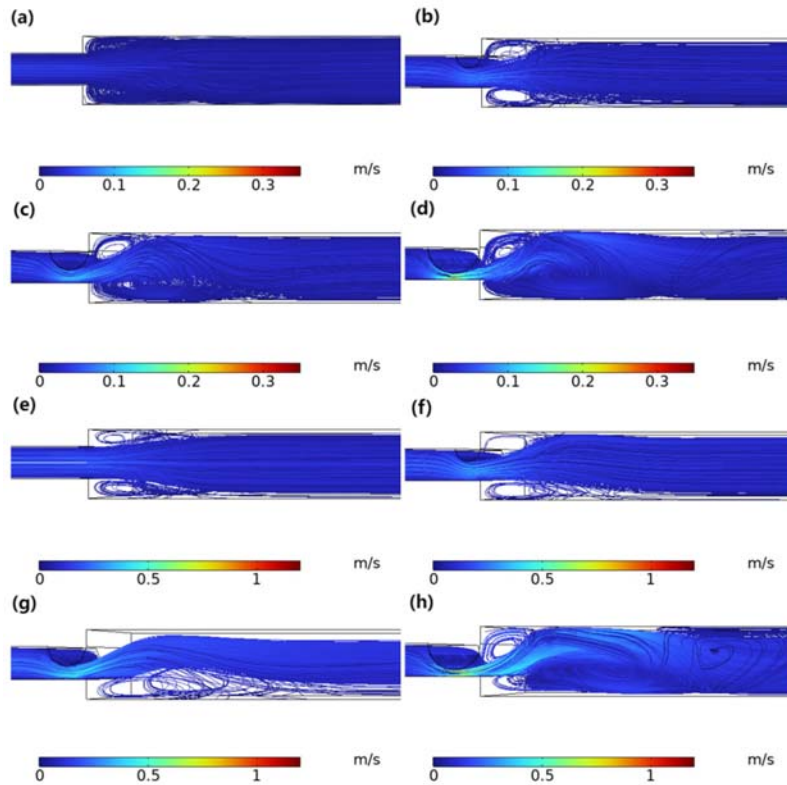


图 4 入口扰动时流场结构局部图: (a)~(d) 0.05 m/s 流速时, 无改进、1.0 mm 半圆壁面、1.5 mm 半圆壁面、2.0 mm 半圆壁面改进结构流场结构图; (e)~(h) 0.2 m/s 流速时, 无改进、1.0 mm 半圆壁面、1.5 mm 半圆壁面、2.0 mm 半圆壁面改进结构流场结构图

Fig. 4 Partial flow field structure under inlet disturbance: (a)~(d) flow field structure without improvement, 1.0 mm semicircular wall, 1.5 mm semicircular wall, and 2.0 mm semicircular wall at a velocity of 0.05 m/s; (e)~(h) flow field structure without improvement, 1.0 mm semicircular wall, 1.5 mm semicircular wall, and 2.0 mm semicircular wall at a velocity of 0.2 m/s

1.5 mm 及 2.0 mm 的半圆柱体, 将入口流速设置为 0.05 m/s 和 0.2 m/s, 分别对不同半径 3 种改进结构进行多物理场数值模拟, 研究经过上述 6 种改进后阴极液流场结构变化及过氧化氢浓度的分布情况。

图 4 显示了阴极室腔体内部阴极液的流场结构局部细节, 图中流场结构表明只在临近进液位置处流场才出现变化, 使得此部分涡流增强, 但远离此部分的阴极膜附近流场未出现明显变化。入口改进结构中, 半圆柱体半径越大, 阴极液流场中出现的涡流范围越广; 同样, 入口流速越大, 涡流范围越广。但涡流结构只能改变其存在范围内阴极液中的过氧化氢浓度, 模拟结果显示所有入口改进结构模拟结果中, 阴极膜附近存在一条明显的过氧化氢浓度不连续的带状区域, 这条带状区域基本与流场中的涡结构

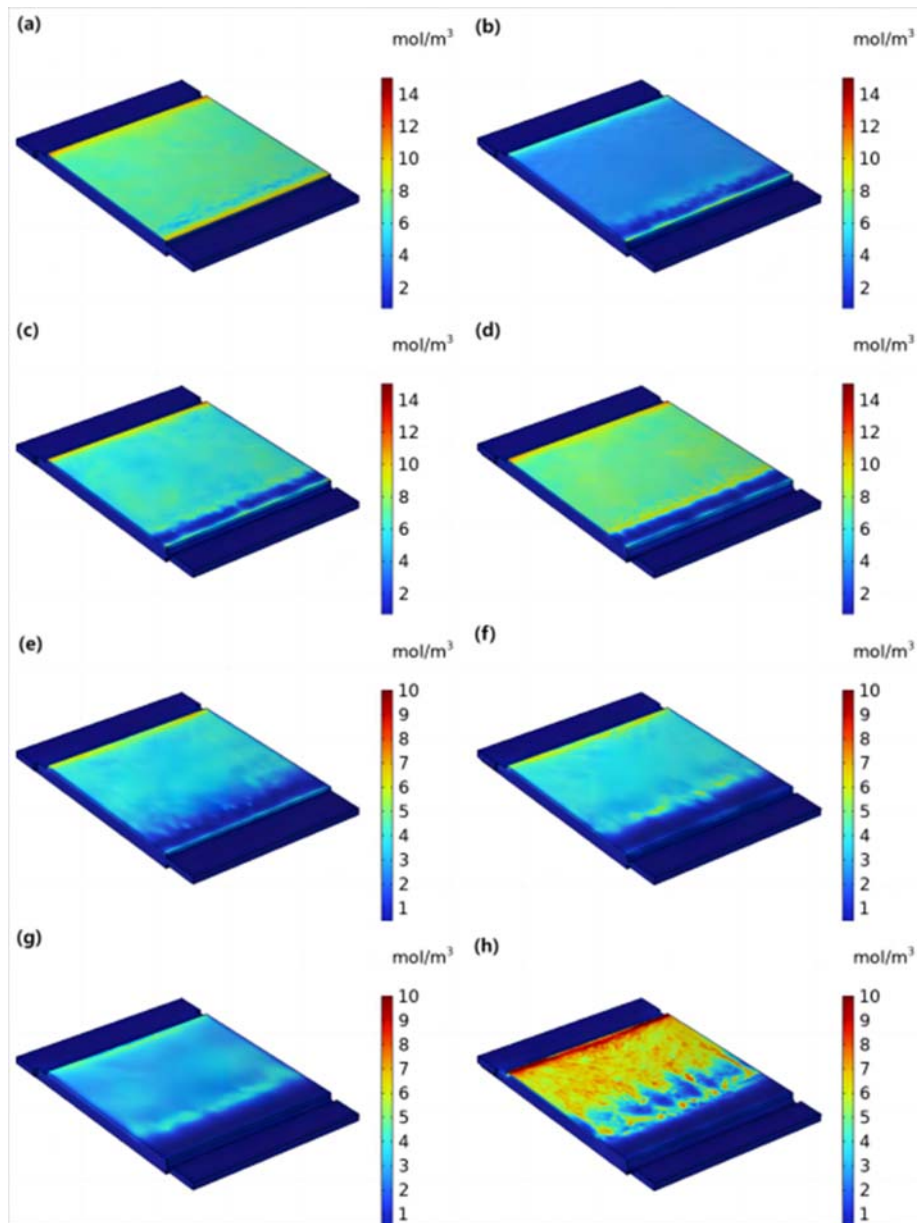


图 5 入口扰动时过氧化氢浓度分布:(a)~(d)0.05m/s 流速时,无改进、1.0mm 半圆壁面、1.5mm 半圆壁面、2.0mm 半圆壁面改进结构浓度分布图;(e)~(h)0.2m/s 流速时,无改进、1.0mm 半圆壁面、1.5mm 半圆壁面、2.0mm 半圆壁面改进结构浓度分布图

Fig. 5 Hydrogen peroxide concentration distribution under inlet disturbance: (a)~(d)concentration distribution diagram of no improvement, 1.0mm semicircle wall, 1.5mm semicircle wall and 2.0mm semicircle wall at 0.05m/s; (e)~(h)concentration distribution diagram of no improvement, 1.0mm semicircle wall, 1.5mm semicircle wall and 2.0mm semicircle wall at 0.2m/s

位置相符。由于入口改进后的流场模拟结果没有影响全场,因此不在涡结构范围内的过氧化氢浓度分布与入口改进结构的尺寸大小无关。

由图 5(a)~(d)与图 5(e)~(h)过氧化氢浓度分布对比可知,流速更高的一组过氧化氢浓度反而更低,表明流速对阴极膜附近过氧化氢浓度的累积有很大影响,流速越高越有利于过氧化氢的传递与扩散;2 组入口结构改变后的模拟结果表明,阴极室结构会导致阴极液流场变化,进而影响到过氧化氢的传递和扩散,使得阴极膜附近过氧化氢浓度出现差异,结构无改变时,2 种流速时的膜面附近浓度均较高,当入口结构改进时,浓度分布随着流场的变化也出现了变化。

表 1 为不同入口改进和不同进液速度时阴极膜面过氧化氢浓度平均值,表 1 中流速 1 和流速 2 分

别为 0.05m/s 和 0.2m/s,由表 1 中数据可以得出不同尺寸改进结构模拟实验中膜面过氧化氢浓度均值各不相同,过氧化氢浓度均值发生变化说明了结构的改进能够引起过氧化氢浓度分布的变化,进而影响到阴极膜上制备过氧化氢的进程。对比表 1 中同流速、不同改进尺寸时的过氧化氢平均浓度,可以发现:0.05m/s 流速下,入口结构改进尺寸为 1.0mm 时的阴极膜上过氧化氢浓度最低,是同组中最有利于过氧化氢生成的结构;同理,流速为 0.2m/s 时,尺寸为 1.5mm 的改进结构中阴极膜上过氧化氢浓度最低。

表 1 入口改进结构数值模拟中膜面过氧化氢浓度均值

Tab.1 Mean hydrogen peroxide concentration on the membrane surface under inlet improvement

入口改进尺寸/mm	0	1.0	1.5	2.0
流速 1 时浓度/(mol/m ³)	7.0764	3.7777	5.7490	6.6446
流速 2 时浓度/(mol/m ³)	3.1220	3.2142	2.5833	4.7100

2.1.2 阴极膜面改进

阴极膜面改进位置如图 1(c)所示。此位置改进的目的是通过在阴极膜贴面设置多重小扰动来实现整个阴极膜附近流场中紊乱度增加或涡结构大幅度增加。本小节对膜面结构进行了 2 种改进,分别为 3 重半径为 1.0mm 半圆柱体和 3 重直角边为 1.0mm 的等腰直角三棱柱。2 种改进结构分别在入口流速为 0.05m/s、0.2m/s 和 0.5m/s 时进行模拟实验。

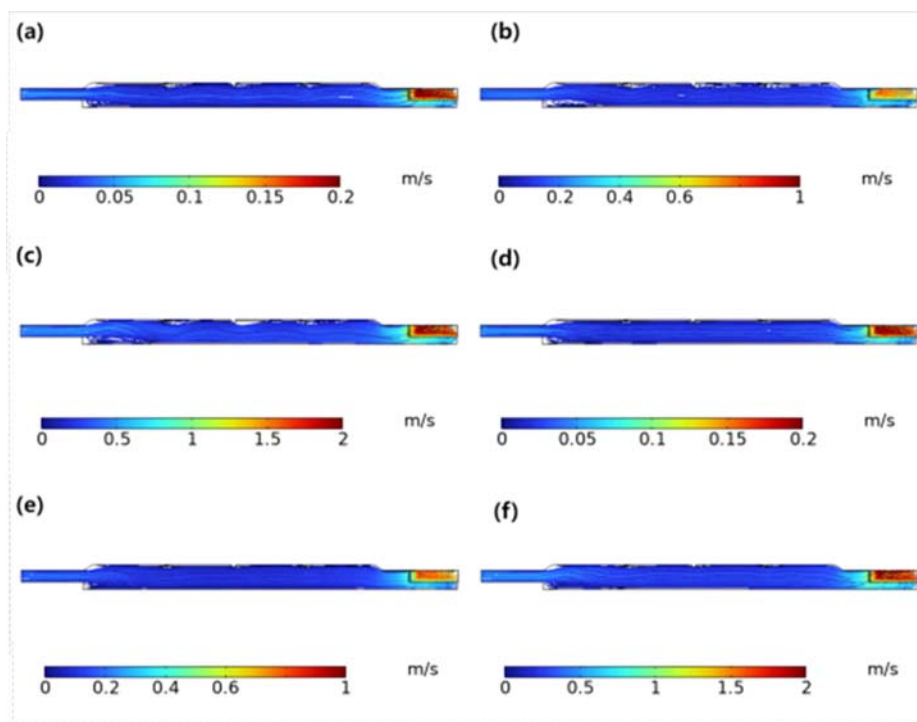


图 6 阴极膜粘贴面多重障碍结构流场:(a)~(c)膜面设置半圆柱障碍时,流速为 0.05m/s、0.2m/s、0.5m/s 的流场结构图;(d)~(f)膜面设置三棱柱障碍时,流速为 0.05m/s、0.2m/s、0.5m/s 的流场结构图

Fig. 6 Multiple barrier structure flow field on the cathode film adhering surface:(a)~(c) flow field structure diagram with flow rates of 0.05m/s, 0.2m/s, and 0.5m/s when half cylindrical barrier is set on the film surface;(d)~(f) flow field structure diagram with flow rates of 0.05m/s, 0.2m/s, and 0.5m/s when triple prism barrier is set on the film surface

图 6 与图 7 显示了不同流速与结构条件下的流场结构与过氧化氢浓度分布。由图 7 可见,2 种改进结构中,流体在三棱柱结构改进腔体中流动时,与半圆柱结构改进腔体相比会出现更多的涡结构。由图 6 可见,流体经过 2 种结构的尾部时,尾流明显不同。流体经过圆柱时,尾部出现的涡结构很小,而经过三棱柱时,尾部出现的涡结构很大。相同流速下,三棱柱改进结构的流场结构中出现的涡结构覆盖面

积更广,对降低阴极膜附近过氧化氢浓度效果更好,图 7 所示的过氧化氢浓度分布情况与图 6 所示流场相对应。

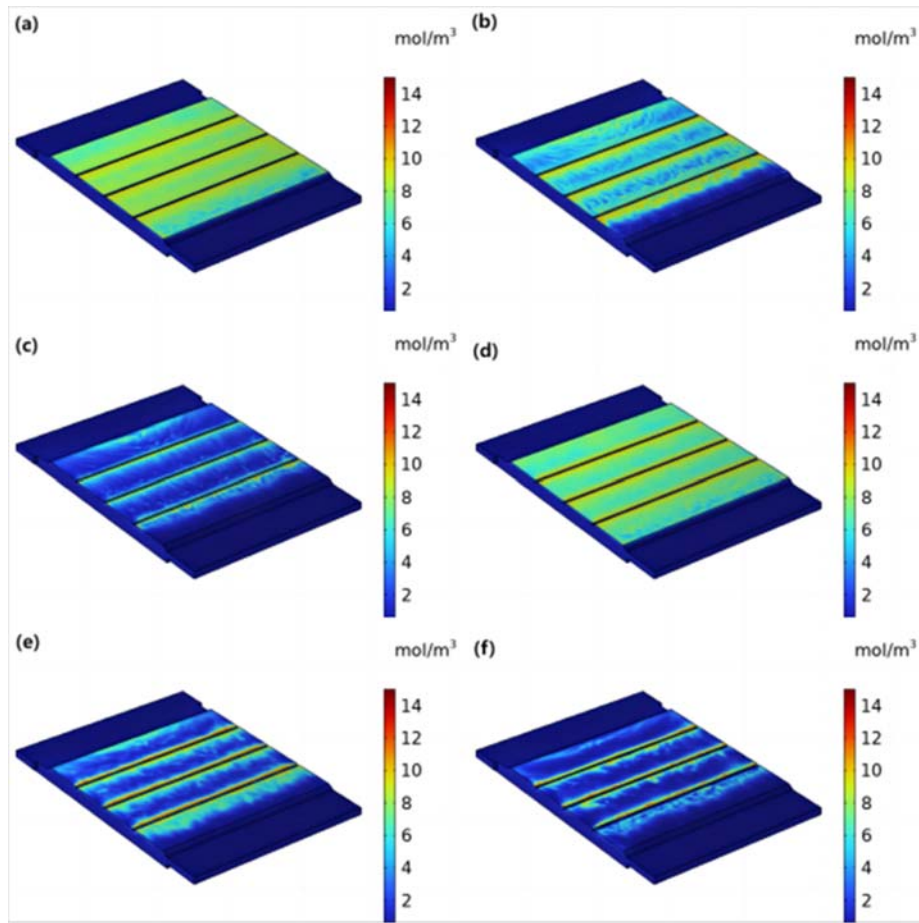


图 7 阴极膜粘贴面多重障碍浓度分布:(a)~(c)依次为膜面设置半圆柱障碍时,流速为 0.05m/s、0.2m/s、0.5 m/s 的浓度分布图;(d)~(f)依次为膜面设置三棱柱障碍时,流速为 0.05m/s、0.2m/s、0.5m/s 的浓度分布图

Fig. 7 Concentration distribution of multiple obstacles on cathode film bonding surface:(a)~(c) concentration distribution diagram of 0.05m/s, 0.2m/s, 0.5m/s flow rate when setting semi cylindrical barriers on the film surface; (d)~(f) concentration distribution diagram of 0.05m/s, 0.2m/s, 0.5m/s flow rate when setting triangular prism barriers on the film surface

2 种改进结构中,不同流速下,阴极膜表面过氧化氢浓度也有所不同,流速越大,过氧化氢浓度越低,表明流速越大,单位时间流出阴极室的过氧化氢的量越多。

由图 6、图 7 可知,出阴极膜粘贴面设置多重障碍可以加速过氧化氢的脱附,且三棱柱障碍优于半圆柱障碍。表 2 为膜面改进结构中不同流速下阴极膜面过氧化氢浓度平均值,由表 2 可见,流速能大幅影响膜面附近过氧化氢浓度的累积,流速越大,累积浓度越低,越有利于过氧化氢制备。从表 2 还可直接看出流速对阴极膜表面过氧化氢浓度的影响较大,而 2 种不同结构对其影响较小。但对比表 1 中初始结构与表 2 中改进结构在 0.05m/s 和 0.2m/s 流速时的平均浓度,可以看出结构对浓度分布同样影响很大。

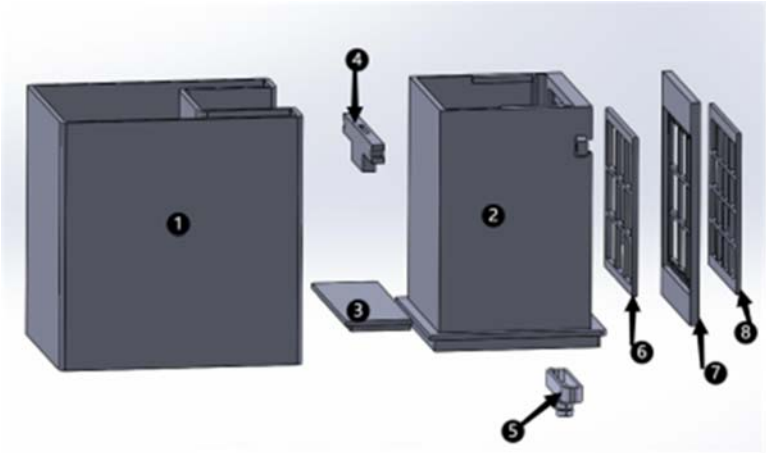
从 2 组阴极膜面过氧化氢浓度平均值对比可见,低流速时,结构基本不会影响到过氧化氢流场结构和过氧化氢分布;高流速时,结构的改变更易造成流场结构的改变和过氧化氢浓度的分布变化。

表 2 膜粘贴面多重障碍结构模拟中过氧化氢浓度均值
Tab. 2 Mean hydrogen peroxide concentration on the membrane surface
under multiple obstacles on the membrane surface

流速/(m/s)	0.05	0.2	0.5
半圆结构中的浓度/(mol/m ³)	7.7509	5.7219	2.8674
三棱柱结构中的浓度/(mol/m ³)	7.3097	4.0683	2.7488

2.2 制备实验

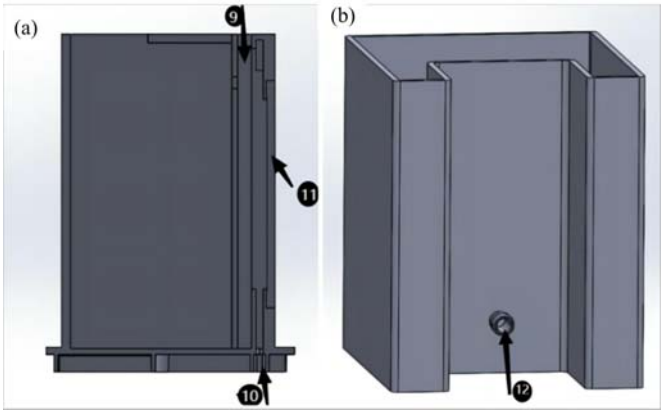
实验装置各部分结构示意图如图 8~10 所示,其中图 8 为装置组件,图 9 为阳极室剖面 and 阴极槽的结构,图 10 为阴极膜。图 8 与图 9 所示的装置组件与结构使用同一套编号。



1-储存阴极液结构;2-阳极室;3-阴极室盖板;4-阳极板插口;5-分流装置;
6-离子交换膜挡板;7-离子交换膜固定窗口;8-阴极膜格栅

图 8 装置组件

Fig. 8 Device components



9-离子交换膜装入槽;10-分流装置连接口;11-阴极膜粘贴口;12-阴极室出液口

图 9 (a)阳极室;(b)阴极室

Fig. 9 (a)anode chamber; (b)cathode chamber

在组装实验装置时,首先将阴极膜裁剪为 78mm×78mm 大小,在集流边上焊接集流体连接电源负极的极耳,然后将裁好的阴极膜两面四边涂上胶,将阴极膜装入图 9 中 11 的位置,催化层一侧朝向阳极室内部,然后将图 8 的 8 号部件同样压入图 9 中 11 处,等待胶干之后,阴极膜即粘贴结束。

粘贴完阴极膜,将离子交换膜裁剪为 78mm×78mm 大小,同样两侧边框打胶后,将其装入图 8 中 7 号的位置,后将 6 号部件同样压入框 7 内。将框 7 的左右两侧和底侧打胶后插入图 9 中 9 的位置,最后用胶将缝隙缝合,保证实验中不会出现漏液。阴极膜与离子交换膜之间形成一个腔体,过氧化氢在这个

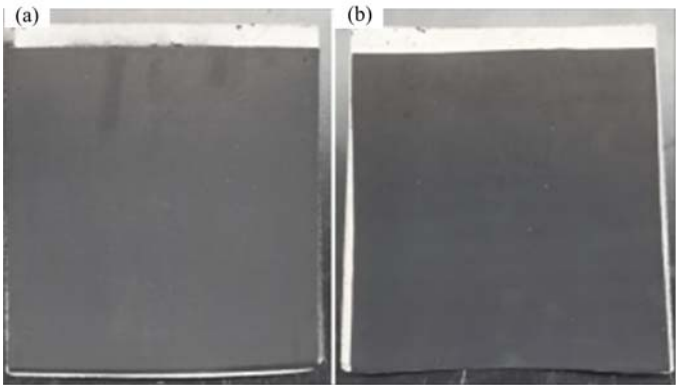


图 10 阴极膜:(a)气体扩散层;(b)催化层

Fig. 10 Cathode film: (a)gas diffusion layer; (b)catalytic layer

腔体中的阴极膜的三相界面处生成。

制备实验中,需将阴极液不断循环使得阴极膜表面形成气液固三相界面,因此阴极室出液孔 12 通过导管与水泵入液口相连接,再将水泵入液口与 5 通过导管相连,最后将 5 与 10 相连接。此时阴极室与过氧化氢反应腔体通过导管与水泵接通。组装实物图与导线连接方式如图 11 所示。

将组装好的槽体连接至放电仪后,接通水泵,开启放电仪,空气中的氧气将通过阴极膜的孔隙进入催化层,在三相界面处发生 $2e^-$ ORR 反应,生成过氧化氢,图 12 展示了在酸性与碱性体系中过氧化氢的生成过程。

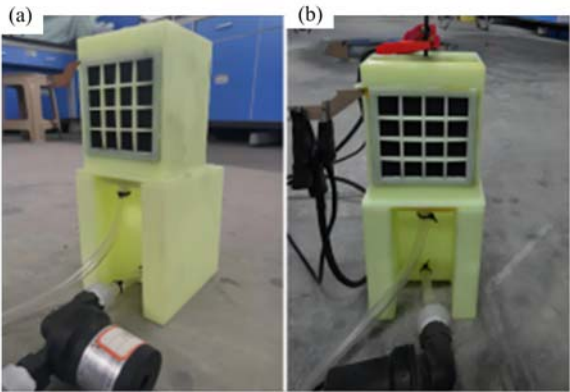


图 11 (a)实验装置实物图;(b)连接实物图

Fig. 11 (a)physical diagram of experimental device; (b)connecting physical diagram

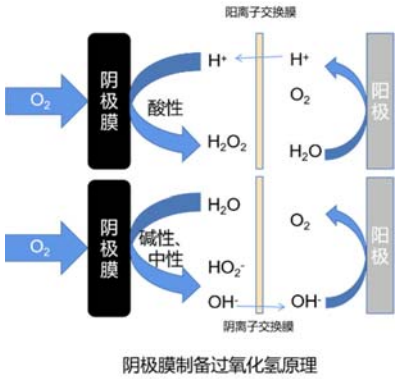


图 12 阴极膜还原法制备过氧化氢原理示意图(上:酸性体系;下:碱性体系)

Fig. 12 Schematic diagram of the principle of cathodic membrane reduction method for preparing hydrogen peroxide (upper: acidic system; lower: alkaline system)

制备实验中分别以 1 个未改进阴极室和 2 个阴极膜粘贴面设置 2 种障碍的阴极室组装 3 组电池。使用同一组中制备出来的阴极膜,以同款胶将其组装,装配最大流速为 8L/min 的同款水泵。阴极液配置 800mL 的 0.05mol/L 硫酸钠溶液,阳极液为 480mL 的 0.05mol/L 的硫酸溶液^[22],并将其放置于恒温箱中,以确保使用时其温度均在 60℃,阳极为钽铌钛板。进行实验之前,在组装好的槽体加入电解液后,分别以 0.05m/s 和 0.20m/s 的流速使阴极液流转起来,然后将其连接到放电仪上,以 1.0A 电流工作 6h。记录实验过程中工作电压并测试阴极室中过氧化氢浓度变化。在第一次实验结束后,以纯水将电池槽体清洗干净,重新配置相同电解液进行实验。

2.2.1 材料与设备

材料:实验室自制阴极膜、钽铌钛阳极板、离子交换膜、外壳(3D 打印)、导管、水泵、宁拜特放电仪、酸蚀滴定管、高锰酸钾、硫酸钠、氯化钠,实验中所用试剂纯度均为分析纯^[23]。

实验装置由制备槽体、水泵、放电仪组成。其中制备槽体由外壳(如图 8 和图 9)、实验室自制阴极膜、离子交换膜、集流边、钽铌钛阳极板及导管组装而成,电解液为硫酸钠溶液和硫酸溶液。阴极室贴膜区域障碍分别使用半圆柱体和三棱柱。

2.2.2 实验结果

制备过氧化氢实验中,电流效率 η 是判断制备性能的重要标准,即阴极上用于生成过氧化氢的电子数与消耗的总电子数的比值,反映了实际反应中的电子利用率,计算公式为

$$\eta = \frac{nFC_{H_2O_2} V_{H_2O_2}}{It}$$

式中: I 为工作电流; t 为工作时间; n 为生成过氧化氢反应中转移的电子数; F 为法拉第常数; $C_{H_2O_2}$ 为实验中测得的过氧化氢浓度; $V_{H_2O_2}$ 为阴极液体积。

未改进结构与膜面障碍改进结构条件下,阴极液中过氧化氢浓度及电流效率见表 3、表 4,改造阴极室结构实验中过氧化氢浓度与原始过氧化氢浓度差见表 5。过氧化氢浓度随时间变化曲线如图 13 所示。

表 3 不同结构及不同流速时各时间段中阴极液过氧化氢浓度(单位: mol/m³)

Tab. 3 Concentration of hydrogen peroxide in cathode solution at different time periods under different structures and flow rates(unit: mol/m³)

结构	流速	1h	2h	3h	4h	5h	6h
未改进结构	0.05m/s	14.77	26.85	37.58	46.98	57.72	64.43
	0.20m/s	16.11	26.85	38.93	51.01	60.40	71.14
半圆结构	0.05m/s	16.75	31.41	43.98	58.64	69.11	83.77
	0.20m/s	23.04	35.60	48.17	62.83	75.39	87.96
三棱柱结构	0.05m/s	16.75	41.88	62.83	83.77	102.62	121.47
	0.20m/s	23.04	43.98	62.83	75.39	85.86	92.15

表 4 不同结构及不同流速时各时间段的电流效率

Tab. 4 Current efficiency at different time periods with different structures and flow rates

结构	流速	1h	2h	3h	4h	5h	6h
未改进结构	0.05m/s	69.07%	57.20%	54.96%	53.67%	50.52%	49.27%
	0.20m/s	63.38%	57.23%	53.07%	49.43%	48.27%	44.62%
半圆结构中	0.05m/s	71.84%	66.93%	62.08%	61.69%	57.79%	58.00%
	0.20m/s	89.80%	75.86%	67.99%	66.09%	63.04%	60.90%
三棱柱结构	0.05m/s	71.84%	89.24%	88.68%	88.12%	85.81%	84.10%
	0.20m/s	89.80%	93.71%	88.68%	79.31%	71.80%	63.80%

表 5 改造结构与未改进结构在不同流速时各时间段所产过氧化氢的浓度差(单位: mol/m^3)
Tab. 5 The concentration difference of hydrogen peroxide produced by the modified structure and the unmodified structure at different flow rates at different time periods(unit: mol/m^3)

结构	流速	1h	2h	3h	4h	5h	6h
半圆结构与未改进结构	0.05m/s	1.98	4.56	6.40	11.66	11.39	19.34
	0.20m/s	4.83	8.75	9.24	11.82	14.99	16.82
三棱柱结构与未改进结构	0.05m/s	1.98	15.03	25.25	36.79	44.90	57.04
	0.20m/s	4.83	17.13	23.90	24.38	25.46	21.01

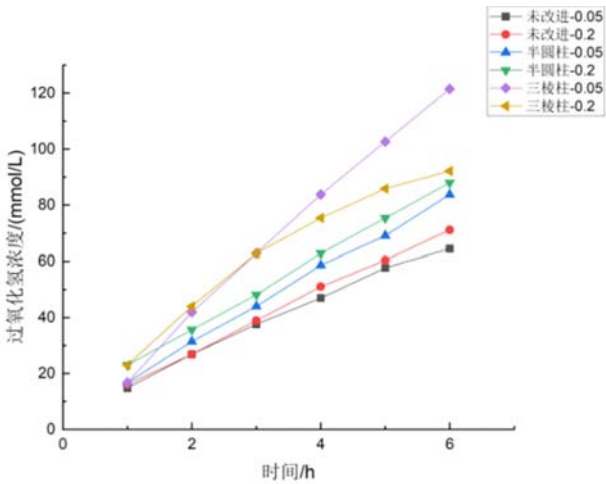


图 13 不同条件下过氧化氢浓度随时间的变化的曲线

Fig. 13 Time dependent curve of hydrogen peroxide concentration under different conditions

2.2.3 结果分析

通过对实验数据的对比与分析,可以发现其他条件相同时,未改进结构生成的过氧化氢浓度最低,三棱柱改进结构制备出的过氧化氢浓度最高,半圆柱改进结构制备出的浓度处在两者中间。2 种改造结构制备的过氧化氢浓度相对于未改进结构,实验中所产过氧化氢浓度的提升幅度见表 5。从图 13 可以看出改造后结构制备性能远高于未改造结构,同时此结果与数值模拟所得结果相一致,进一步说明了阴极膜附近流场中涡流越多,过氧化氢越易脱附,过氧化氢的产量也越高。

实验进行至 6h 时,各条件下过氧化氢浓度见表 6,由表可见三次实验结果与数值模拟结果相一致,说明流速越大,越有利于过氧化氢的生成。

表 6 6 次实验结束时的过氧化氢浓度

Tab. 6 Hydrogen peroxide concentration at the end of 6 experiments

结构	未改进结构		半圆柱改进结构		三棱柱改进结构	
流速/(m/s)	0.05	0.20	0.05	0.20	0.05	0.20
浓度/(mol/m^3)	64.43	71.14	83.77	87.96	121.47	92.15

3 结论

阴极膜还原法因具有可原位生产使用、无运输安全问题等优点而备受关注,但阴极膜还原法目前仍有部分缺陷而导致其用途受到限制。本文从改进阴极室结构和流速的角度出发,通过数值模拟与实验相结合的方法,验证了进一步优化阴极膜还原法的可能性:

- (1) 阴极室结构的改变可以改变流场结构,影响膜面过氧化氢浓度,基于此可以优化阴极反应程度。
- (2) 结构的改变和流速的变化均可以影响过氧化氢浓度分布,但结构的影响相对于流速而言较小。

(3) 改变流速会导致过氧化氢传递速率发生变化,从而影响过氧化氢浓度分布,但流速改变会影响出口通量,从而影响到出口过氧化氢浓度。

结合以上结论,从实际应用角度出发,在阴极膜制备过氧化氢的过程中,一方面应该在可选范围内尽量提高流速,从而提高过氧化氢实际产量;另一方面所采用的阴极室结构应有利于阴极膜面处产生涡结构或紊流,以便进一步加速过氧化氢的脱附,进而提高过氧化氢的生产效率。

参考文献:

- [1] 胡长诚. 过氧化氢处理工业废水研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006(5):1-5 (HU Changcheng. Research progress in hydrogen peroxide treatment of industrial wastewater [J]. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2006(5):1-5 (in Chinese))
- [2] GAO G, TIAN Y, GONG X, et al. Advances in the production technology of hydrogen peroxide[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(7):1039-1047.
- [3] LU Z, CHEN G, SIAHROSTAMI S, et al. High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials[J]. Nature Catalysis, 2018, 1(2):1-8.
- [4] WANG J, LI C, RAUF M, et al. Gas diffusion electrodes for H_2O_2 production and their applications for electrochemical degradation of organic pollutants in water: a review[J]. Science of the Total Environment, 2020, 759(31):143459.
- [5] GANIYU S O, DE ARAUJO G, DE ARAUJO C, et al. Design of highly efficient porous carbon foam cathode for electro-fenton degradation of antimicrobial sulfanilamide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 283: 119652.
- [6] WANG W, LU X, SU P, et al. Enhancement of hydrogen peroxide production by electrochemical reduction of oxygen on carbon nanotubes modified with fluorine[J]. Chemosphere, 2020, 259:127423.
- [7] WANG K, HUANG J, CHEN H, et al. Recent advances in electrochemical $2e^-$ oxygen reduction reaction for on-site hydrogen peroxide production and beyond[J]. Chemical Communications, 2020:56(81):12109-12121.
- [8] SANCHEZ-SANCHEZ C M, BARD A J. Hydrogen peroxide production in the oxygen reduction reaction at different electrocatalysts as quantified by scanning electrochemical microscopy[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(19):8094-8100.
- [9] 宋浩然. 阴阳极同步产过氧化氢和过硫酸铵研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014 (SONG Haoran. Research on cogeneration of hydrogen peroxide cathodic and ammonium persulfate anodic[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014 (in Chinese))
- [10] 王少杰. 构建多级孔电极促进氧还原制备过氧化氢的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2020 (WANG Shaojie. Research on constructing a multistage porous electrode to promote oxygen reduction to prepare hydrogen peroxide [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2020 (in Chinese))
- [11] SAMIRA S, ARNAU V, MOHAMMADREZA K, et al. Enabling direct H_2O_2 production through rational electrocatalyst design[J]. Nature Materials, 2013, 12(12):1137-1143.
- [12] 黄水源, 韩社教, 梁五更, 等. 反应工程中的过程耦合研究现状及前景[J]. 石油炼制与化工, 1995(11):24-29 (HUANG Shuiyuan, HAN Shejiao, LIANG Wugeng, et al. Current status and prospects of process coupling research in reaction engineering [J]. Petroleum Refining and Chemical Engineering, 1995(11):24-29 (in Chinese))
- [13] 王志韩. 改进氧阴极还原法原位生产过氧化氢研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013 (WANG Zhihan. Research on improving the in-situ production of hydrogen peroxide by oxygen cathodic reduction method [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013 (in Chinese))
- [14] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: insights into materials design[J]. Science, 2017, 355(6321):eaad4998.
- [15] ARMAN S H, FARIBORZ T. A novel UV-LED hydrogen peroxide electrochemical photoreactor for point-of-use organic contaminant degradation[J]. Chemosphere, 2021, 292:133353.
- [16] ZHANG J J, WEI L, FENG H, et al. Highly dispersed Co atoms anchored in porous nitrogen-doped carbon for acidic H_2O_2 electrosynthesis[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 438:135619.

- [17] JANG J H, YAN W M, LI H Y, et al. Three-dimensional numerical study on cell performance and transport phenomena of PEM fuel cells with conventional flow fields[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(1):156–164.
- [18] ZHU M, WU Q, CHI X, et al. Simulation of all-vanadium redox flow batteries based on COMSOL[C]// *Proceedings of the 29th China Conference on Control and Decision Making*(5), 2017:821–826.
- [19] FELLINGER T P, HASCH F, STRASSER P, et al. Mesoporous nitrogen-doped carbon for the electrocatalytic synthesis of hydrogen peroxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(9):4072–4075.
- [20] ZHAO L N, LI Z P, YOU H, et al. A novel three-dimensional flow-through graphite felt-matrix cathode for in-situ hydrogen peroxide generation in multi-environment systems-multiphysics modeling for in-situ hydrogen peroxide generation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 622:357–366.
- [21] 刘圣聪, 沈良朵, 张君, 等. 海上网箱养鱼药浴中双氧水扩散分析[J]. *安徽农学通报*, 2017, 23(17):18–21 (LIU Shengcong, SHEN Liangduo, ZHANG Jun, et al. Analysis of hydrogen peroxide diffusion in marine cage fish culture bath [J]. *Anhui Agricultural Bulletin*, 2017, 23(17):18–21 (in Chinese))
- [22] YANG S, ARNAU C V, LOGI A, et al. Toward the decentralized electrochemical production of H_2O_2 : a focus on the catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(5):4064–4081.
- [23] ARNAU V, DAVIDE D, MOHAMMADREZA K, et al. Trends in the electrochemical synthesis of H_2O_2 : enhancing activity and selectivity by electrocatalytic site engineering[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3):1603–1608.

Simulation and experimental study on the effect of flow field structure on hydrogen peroxide production

GUO Yaoxuan, XU Xianzhi

(Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, Anhui, China)

Abstract: The cathodic membrane reduction method for preparing hydrogen peroxide involves the generation of hydrogen peroxide through a two-electron reduction reaction of oxygen on the cathodic membrane. When the reduction reaction of oxygen occurs on the cathode membrane, the accumulation of hydrogen peroxide, a product of the two-electron reduction reaction, on the membrane surface will inhibit the subsequent reaction and affect the preparation effect. Therefore, suitable working conditions need to be selected in production to improve the preparation ability. Change the structure of the cathode chamber and the flow rate of the cathode liquid, and analyze the flow field structure and hydrogen peroxide concentration distribution under corresponding conditions through numerical simulation. Screen out the structure and flow rate conditions that are conducive to hydrogen peroxide preparation, conduct experimental verification, study the influence of the cathode chamber structure and flow rate on hydrogen peroxide production, and propose a more efficient plan for hydrogen peroxide preparation, this provides further theoretical support for the industrial process of preparing hydrogen peroxide by cathodic membrane reduction method.

Keywords: cathodic membrane reduction method; flow field; current speed; numerical simulation; concentration distribution