

CFD 模拟优化多通道电催化膜反应器设计

韩 静, 王晴晴, 葛晓龙, 王 虹*

(天津工业大学 材料科学与工程学院, 分离膜与膜过程国家重点实验室,
分离膜科学与技术国际联合研究中心, 天津 300387)

摘要: 以平板多通道炭膜为电极, 直流稳压电源提供电流, 蠕动泵提供分离动力, 构建电催化膜反应器 (ECMR). 利用 COMSOL Multiphysics 5.6 对 ECMR 进行几何建模, 模拟反应器内部流体力学分布, 研究几何结构对流场分布的影响, 并结合水力特性参数对其进行评价. 结果表明, ECMR 进水方式为平行于平板多通道炭膜、出水方式为单端出水时性能最佳, 且经过示踪剂实验计算得到 ECMR 的死区容积率由 18.86% 降低到 8.51%. 对比优化前与优化后的 ECMR 的传质以及降解 N 、 N -二甲基乙酰胺 (DMAc) 的效果, ECMR 的传质系数由 1.39×10^{-4} m/s 增加到 1.48×10^{-4} m/s, 扩散系数由 1.3074×10^{-3} cm²/s 增加到 1.473×10^{-3} cm²/s, 同时对质量浓度 100 mg/L DMAc 的去除率提高了 14.5%, COD 去除率提升了 9%. 以上结果表明 ECMR 的几何结构优化能够提升水处理性能, 增强传质, 在废水处理领域具有巨大的应用潜力.

关键词: 平板多通道炭膜; 电催化膜反应器; 流体力学; DMAc 废水

中图分类号: TQ028; X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0108-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.012

电催化膜反应器 (ECMR) 是将膜分离与电催化耦合的新型反应器, 具有传质效率高、稳定性好、操作简单灵活等优点, 能够高效降解有机污染物, 已成为工业废水处理领域的研究热点^[1-3]. 然而反应器内部流体分布不均匀造成死区以及回流等问题成为传质效率降低的主要原因之一. 因此如何降低死区容积率, 增强反应器传质, 是目前 ECMR 应用过程中亟待解决的问题^[4-6].

计算流体力学 (CFD) 是使用计算机和应用数学来模拟流体流动情况. 在计算流体力学中, 使用数值方法将流体动力学方程组转化为离散形式, 以便通过计算机进行求解^[7]. 通过 CFD 模拟流体在反应器

内部的流动, 可以分析流场的速度分布、压降情况以及存在的死区回流等现象, 有助于确定最佳的流动方式和流速配置, 使反应器的传质效率最大化^[4, 8]. 如 Wei 等^[9]采用管式电催化膜反应器模拟了管状 ECMR 内的流体动力学分布, 为 ECMR 的设计和优化提供指导, 结果表明强化传质区域随出口位置变化, 并分布于两侧, 对于较长的管式 ECMR, 可以通过设置多个出口提高强化传质区域占比. Huang 等^[10]通过对比网状阴极和平板阴极, 研究了不同电极结构在各进水流速下对苯酚去除和系统传质性能的影响, 并通过 CFD 模拟阴极结构对阳极表面和反应器内部的速度分布的影响, 结果显示网状电极结

收稿日期: 2024-05-11; 修改稿收到日期: 2024-11-24

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2020YFA0211002)

第一作者简介: 韩 静 (1997-), 女, 陕西西安人, 硕士生, 从事电催化膜反应器 CFD 优化与废水处理. * 通讯作者, E-mail: waho7808@163.com

引用本文: 韩 静, 王晴晴, 葛晓龙, 等. CFD 模拟优化多通道电催化膜反应器设计[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(1): 108—118.

Citation: Han J, Wang Q Q, Ge X L, et al. CFD simulation to optimize the design of multi-channel electrocatalytic membrane reactor[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2025, 45(1): 108—118.

构及切向进水有利于反应器内电极表面速度的均匀分布。Selinsek 等^[11]采用膜反应器直接合成过氧化氢的模型,研究了膜反应器中的惰性填料的影响,仿真结果揭示了质量传递限制对实验系统性能的巨大影响,并表明采用微工艺技术结合膜来优化反应物剂量的生产率和选择性具有巨大的潜力。Abejón 等^[12]利用 CFD 设计了 3 种构型的反应器即死端过滤、切向溢流过滤和非过滤性板式过滤,对比 3 种反应器的酶促膜反应器性能,结果表明切向溢流过滤反应器更利于促进渗透液中酶的转化。Lin 等^[13]对卷式膜组件内部微观的网丝局部结构以及层数等进行研究,发现网丝凹陷结构与“拧丝”结构以及双层网丝结构,可以产生返混次级流,增强局部水流速度同时减小死区。周相府等^[14]利用 CFD 对不同工作压力下膜管内部气流场的进行仿真计算,结果表明在不同压力下膜管上端 $L=200\text{ mm}$ 处和下端 $L=800\text{ mm}$ 处湍流动能最大,受气体扰动最强导致位置容易破损。朱双戎等^[15]利用 COMSOL 软件设计电催化膜组件并对组件进行合理设计,结果表明电催化膜组件内部的速度分布以及压力分布均匀。

对于电化学反应器的设计和优化,需要考虑并模拟非理想流动模型,以便更准确地预测反应器的性能,并采取相应的措施来减小非理想因素(死区、沟流)对反应效率的影响。示踪剂追踪法(水力特性实验)可以评估反应器内部的流速分布以及可能存在的死区^[6,16]。

实验可能无法显示膜反应器内部流场的局部细节,本工作利用 CFD 研究电催化膜反应器内部的流场特性,通过改变反应器进水方式、出水方式等几何参数,提高平板多通道电催化膜反应器的传质性能。并利用示踪剂追踪法评估反应器内部的混合程度以及可能存在的死区,并通过模拟和实验所得的结果,利用 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)废水处理的效果对 ECMR 性能进行评价,为电催化膜反应器工业规模应用奠定理论基础^[17]。

1 数学建模和模拟方法

1.1 模拟对象

平板多通道电催化膜反应器示意图如图 1 所示,以平板多通道炭膜分别为阴、阳极(实验室自制)^[18-19],反应器外壳由有机玻璃制成,工作体积为 500 mL ,阳极和阴极之间的间隙为 20 mm 。入口位于反应器左右两侧,距离反应器顶部为 15 mm ,入

口连接蠕动泵将溶液送入反应器室内,出口位置位于阴、阳极膜上端,在蠕动泵负压下将溶液从炭膜中抽出并收集用于后续分析。之后阴、阳极经导线与直流 DC 电源构成 ECMR。模拟过程中根据实际操作条件,入口位置设置为溶液流速控制,出口位置设置为压力控制即蠕动泵产生的负压($p_{\text{atm}} - p$),其中 p_{atm} 表示大气压, p 为出口压降。其他边界设置为壁面(Wall),并考虑重力作用的影响。

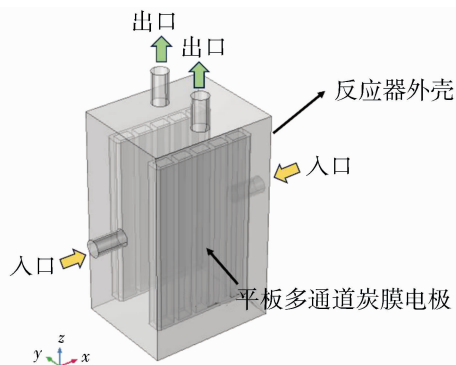


图 1 平板多通道电催化膜反应器简化示意图

Fig. 1 Simplified schematic diagram of flat multi-channel electrocatalytic membrane reactor

1.2 控制方程

流体流动受物理守恒定律约束,基本守恒定律包括质量守恒方程及动量守恒方程。质量守恒方程如式(1)所示:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \omega)}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

式中: ρ 为流体密度; u 为 x 方向上的速度分量; v 为 y 方向上的速度分量; ω 为 z 方向上的速度分量。

动量守恒方程(Navier-Stokes)如式(2)~式(4)所示:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \text{div}(\rho u \vec{u}) = \text{div}(\mu \cdot \text{grad} u) - \frac{\partial p}{\partial x} + S_u + \rho g_i \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \text{div}(\rho v \vec{u}) = \text{div}(\mu \cdot \text{grad} v) - \frac{\partial p}{\partial x} + S_v + \rho g_i \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\rho \omega)}{\partial t} + \text{div}(\rho \omega \vec{u}) = \text{div}(\mu \cdot \text{grad} \omega) - \frac{\partial p}{\partial x} + S_\omega + \rho g_i \quad (4)$$

式中: p 为流体微元体上的压力, Pa; \vec{u} 为速度矢量, m/s ; μ 为黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; S_u 、 S_v 、 S_ω 为动量守恒的广义源项; ρg_i 是 $i(u, v, \omega)$ 方向的重力分量。ECMR 流体流动的形态可以通过雷诺(Reynold)数计算,如式(5)所示,且基于孔径 Re 数判定流态:

$$Re=\rho_0 u d_e/\mu \quad (5)$$

式中: u 为入口流速(0.017 m/s), m/s; ρ_0 为溶液密度, kg/m³; d_e 为入口直径, m. 计算出雷诺数, 若 $Re<1\ 200\sim2\ 000$, 则反应器内流型为层流.

1.3 多孔介质模型

多孔介质模型是通过在动量方程中增加源项来模拟计算域中多孔材料对流体的流动阻力. 该源项由两部分组成, 即 Darcy 黏性阻力项和惯性阻力项, 如式(6)所示.

$$S_i = - \left(\underbrace{\sum_{j=1}^3 D_{ij} \mu v_j}_{\text{黏性阻力}} + \underbrace{\sum_{j=1}^3 C_{ij} \frac{1}{2} \rho |v| v_j}_{\text{惯性阻力}} \right) \quad (6)$$

式中: S_i 是第 i (x, y 或 z) 动量方程的源项; D_{ij} 和 C_{ij} 分别是黏性阻力因子和惯性阻力因子矩阵. 在电催化膜反应器中包括平板多通道电催化膜的简单均匀多孔介质的条件下(平均孔径 6 μm , 孔隙率为 0.445), 系数矩阵 D 和 C 可以指定为具有 $1/\alpha$ 和 C_2 的对角矩阵:

$$S_i = - \left(\frac{\mu}{\alpha} v_i + C_2 \frac{1}{2} \rho |v| v_i \right) \quad (i=x, y) \quad (7)$$

其中 α 是渗透率, C_2 是惯性阻力因子. 式(7)表明, 穿过多孔介质的压力损失与渗透速度成比例关系, 即多孔介质模型简化为 Darcy 定律, 只有当流体速度非常低的时候黏性阻力占主导. 当流体平均速度增加时, 惯性损失项占主导, 因惯性损失项正比于速度的二次方. 动量方程项为单位长度的压力降, 即:

$$S_i = - \frac{\Delta p}{\Delta n} = - \left(\frac{a_1}{\Delta n} Q + \frac{a_2}{\Delta n} Q^2 \right) \quad (8)$$

其中 Δn 是多孔介质的厚度, a_1 和 a_2 是拟合系数, Q 是渗透物流速. 因此黏性阻力系数和惯性阻力系数可以根据电催化膜反应器中压降 Δp (Pa) 和渗透物流速 Q (mL/min) 之间的实验数据来定义. 通过比较式(7)及式(8), 可得阻力系数, 其中式(9)为惯性阻力系数, 式(10)为黏性阻力系数.

$$C_2 = \frac{a_2}{\frac{1}{2} \rho \Delta n} \quad (9)$$

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{a_1}{\mu \Delta n} \quad (10)$$

为了获取惯性阻力系数和黏性阻力系数, 在与实验相同的条件下, 对渗透液流速与出口压降之间的关系进行实验研究, 如图 2 所示. 根据压降与渗透物流速的二次多项式关系分析, 并绘制实验曲线, 相

关系系数 $R^2>0.99$, 二项式结果如式(11)所示:

$$\Delta p = a_1 Q + a_2 Q^2 = 218.54 Q + 804.8 \quad (11)$$

黏性阻力系数(1/m²)和惯性阻力系数通过将式(10)代入式(11)再与式(8)比较而得出, 如式(12)及式(13)所示:

$$C_2 = \frac{a_2}{\frac{1}{2} \rho \Delta n} = 0 \quad (12)$$

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{a_1}{\mu \Delta n} = 1.08 \times 10^8 \quad (13)$$

利用黏性阻力系数与惯性阻力系数定义动量平衡方程中的源项. 在相应的反应时间为 1.5 min 的情况下, 利用负压表对出口处的压降进行测试, 即压降能够稳定在 804.8 Pa. 因此, 在随后的模拟中出口边界条件是在低于大气压 $p_{\text{atm}} - 804.8$ (Pa) 的条件下进行的.

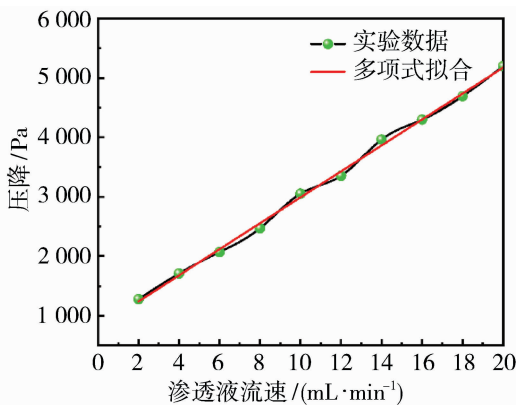


图 2 压降与渗透物流速的关系及其二次多项式拟合

Fig. 2 Relationship between pressure drop and permeate flow rate and its quadratic polynomial fitting

1.4 边界条件设定

本研究假设流体为牛顿不可压缩液体, 密度和黏度为常数, 不随时间变化. 流体设定为纯水, 温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 密度为 997 kg/m³, 动力黏度为 8.9×10^{-4} Pa · s. 进口端的流量设置与实验相同, 壁条件为无滑移壁面(No slip wall), 平板多通道电催化膜孔隙率设置为 44.5%, 且炭膜属于各向同性材料.

1.5 计算域网格划分与方程求解

考虑到计算精度以及复杂程度, 对膜反应器采用结构化网格划分总单元数为 1 154 091, 完整网格划分为 1 020 883 个四面体网格和 73 536 个三角形网格单元用于求解方程. 对于所有的网格质量测量, 质量 1 是最好的, 表示所选质量测量中的最佳单元. 经过多次尝试划分, ECMR 网格划分精度直观图,

如图 3 所示,结果表明模拟中网格质量较高. 流体动力学模型采用商业 COMSOL Multiphysics 5. 6 软件,利用有限元法进行离散求解. 其中炭膜多孔区域主要参数($1/\alpha$ 和 C_2)根据流速与压降实验测得(见 1. 3), $1/\alpha$ 为 $1. 08 \times 10^8$, C_2 为 0, 炭膜孔隙率为 44. 5%. 求解过程在 Intel(R) Core(TM) i5-1235U 和 16. 0 GB 的内存下进行计算.

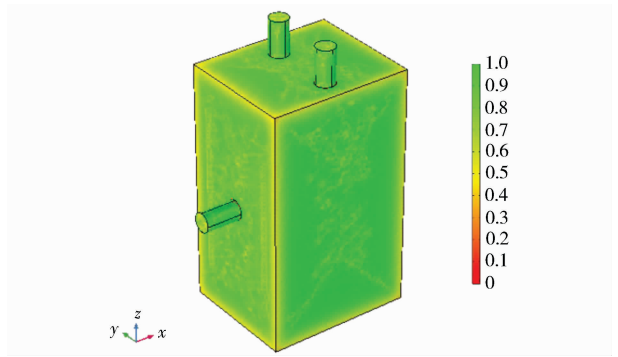


图 3 网格划分精度质量

Fig. 3 Accuracy quality of grid division

1. 6 水力特性测试

水力特性实验采用示踪法进行,当反应器完全充满且流动稳定时,在瞬间加入质量为 2 g 的 NaCl 为示踪剂,实时检测出口处 NaCl 的浓度,经过长时间运行,ECMR 内的 NaCl 将完全流出,使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测量示踪剂离开反应器时渗透液的钠离子浓度,每次回收溶液后,使用超纯水对反应器进行清洁.

Morrill 指数能够反应流体的流态,计算公式如式(14)所示:

$$MDI=\frac{\varphi_{90}}{\varphi_{10}}\tag{14}$$

式中: φ_{90} 、 φ_{10} 分别为 10%和 90%的示踪剂从反应器入口流至出口所需的无量纲对比时间, φ_{90} 、 φ_{10} 可根据累积停留时间分布函数求得^[20]. 反应器死区容积百分率由式(15)计算^[21]:

$$\frac{V_d}{V}=1-\frac{\int_0^\infty \varphi E(\varphi) d\varphi}{\int_0^\infty E(\varphi) d\varphi} \times F(\varphi=2)\tag{15}$$

式中: V_d 为死区容积, $L;V$ 为反应器有效容积, $L;F(\varphi=2)$ 为 $\varphi=2$ 时示踪剂流出量占注入总量的比例.

2 结果与讨论

2. 1 进水方式对膜反应器内部流态的影响

为了明确进水方式对电催化膜反应器内部流场的影响,利用 CFD 在相同入口速度(0. 017 m/s)下对反应器内部流体流动状态进行模拟. 在反应器 z 轴方向上做截面,即 $z=35\text{ mm}$ 、 $z=0\text{ mm}$ 、 $z=-35\text{ mm}$ 时反应器 xoy 截面,图 4(a)~4(g)分别显示了入口位置垂直于阴阳极炭膜两侧时膜反应器内部速度场与压力场的分布. 图 4(a)~4(d)结果显示,当溶液进入膜反应器时,由于壁面与流体之间存在黏性力作用,会在膜电极附近形成水力边界层,在电极表面上层的溶液流动速度远低于反应器内部的主体流体层的速度. 此外在反应器不同截面处,高流速区域均主要分布在阴阳极炭膜之间以及反应器入口位置. 主要原因是电催化氧化反应是在电极表面发生

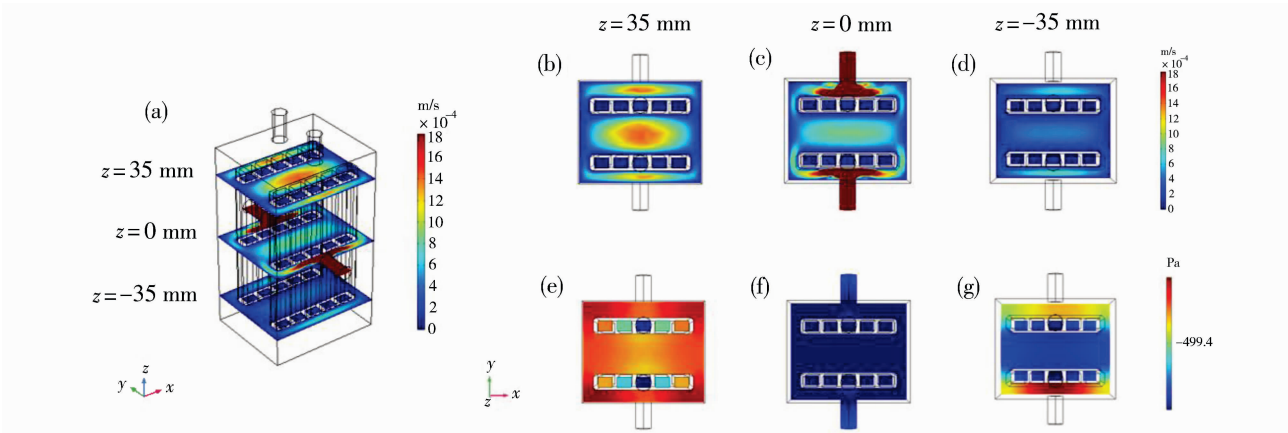


图 4 入口位置垂直阴阳极炭膜两侧时反应器内部速度场[(a)~(d)]和压力场分布[(e)~(g)]

Fig. 4 The velocity field [(a)~(d)] and pressure field [(e)~(g)] inside the reactor when the inlet position is perpendicular to both sides of the anode and cathode carbon membranes

的,溶液的对流和扩散会造成反应区域内的流体流动及物质浓度分布不均匀,电极间产生较高的流速,有利于污染物与电极之间的充分接触以及产物的及时逸出,从而减小浓度极化层,进而提高传质性能^[22-23].此外,阴、阳极炭膜与反应器壁面之间的溶液也具有一定的流速,但是明显小于阴、阳极之间以及反应器入口处的流速.

图 5(a)~5(g)为入口位置平行于阴阳极炭膜时反应器内部速度与压力场的分布.图 5(a)~5(d)结果显示,在炭膜电极之间形成了较高的速度区,而在反应器与炭膜电极之间存在大面积的低流速区域,即存在大量的死区,这使得传质效率降低.通过对比图 4 和图 5,入口位置平行于炭膜时反应器内部的速度高于垂直炭膜两侧时的速度.

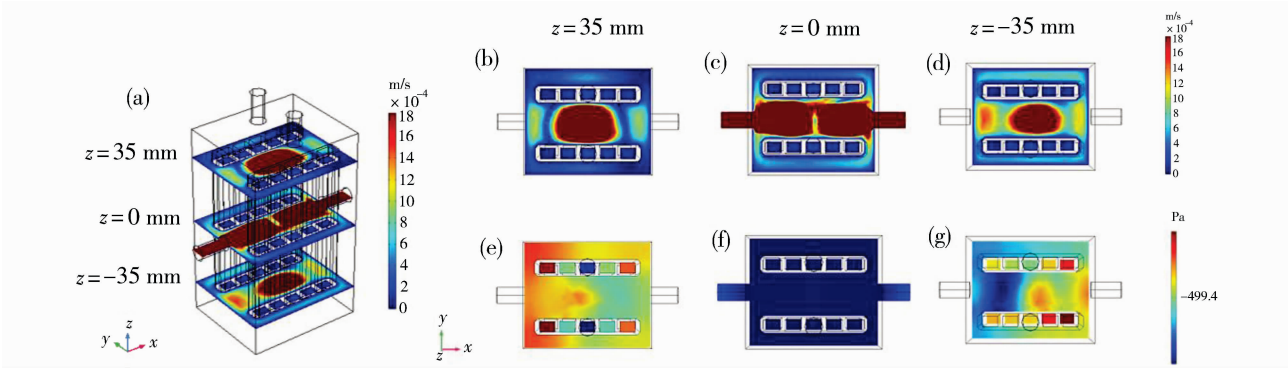
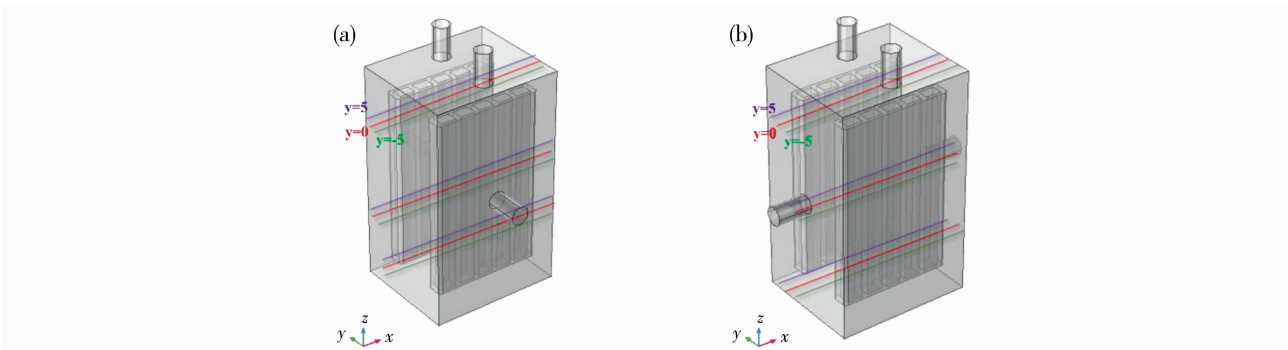


图 5 入口位置平行阴阳极炭膜时反应器内部速度场[(a)~(d)]和压力场分布[(e)~(g)]

Fig. 5 The velocity field [(a)~(d)] and pressure field [(e)~(g)] in the reactor when the inlet position is parallel to the anode and cathode carbon membrane



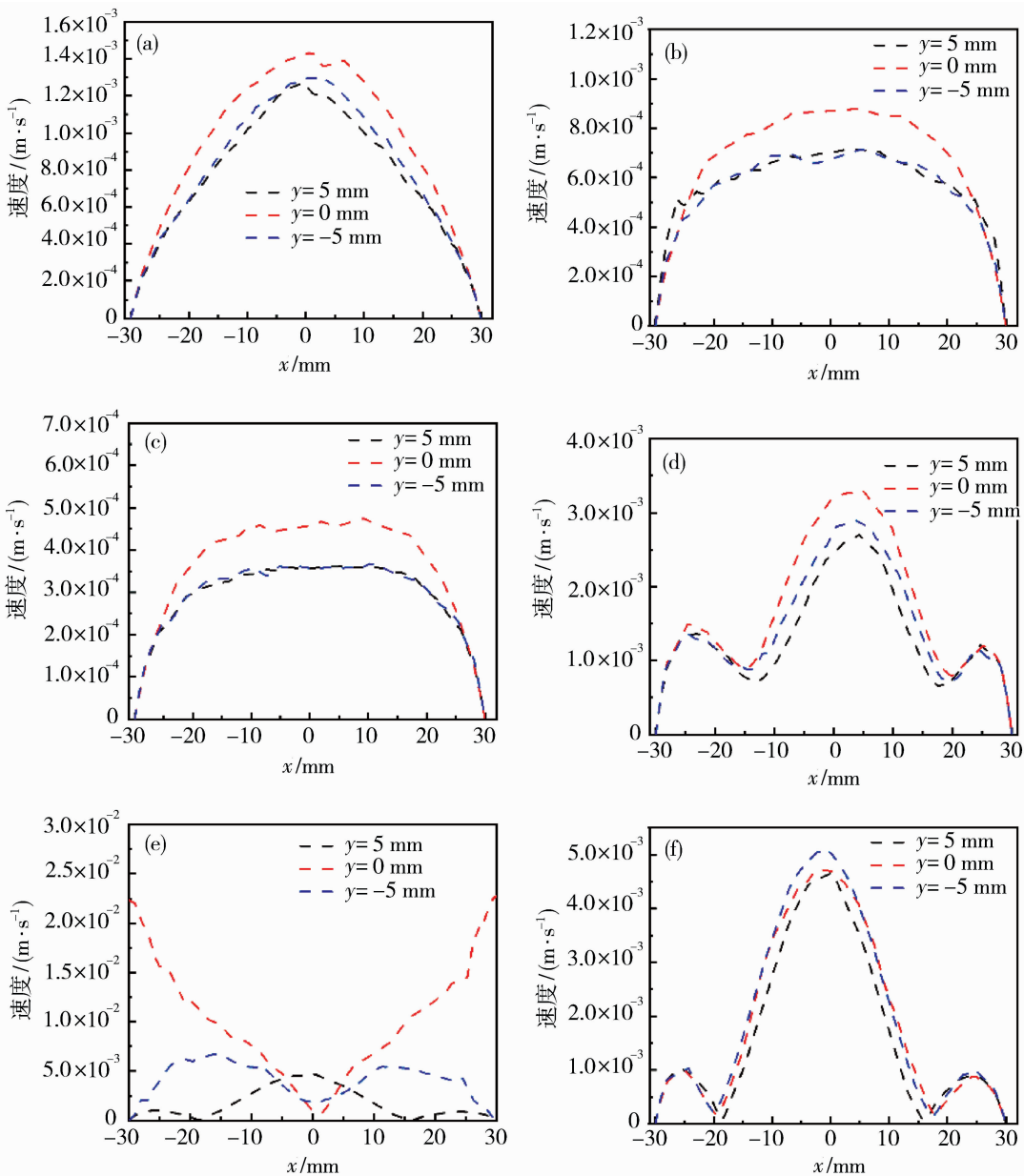
(a) 入口位置垂直阴阳极炭膜两侧; (b)入口位置平行阴阳极炭膜

图 6 电催化膜反应器内 xoy 截面上 y 坐标上的取样点

Fig. 6 Sampling points on the y coordinate on the xoy section in the electrocatalytic membrane reactor

通过模拟不同位置的 xoy 截面上 y 坐标方向的速度,从而定量的描述膜反应器内的速度分布,选择取样点如图 6(a)、6(b)所示.当入口位置垂直于炭膜两侧时,不同 xoy 截面上炭膜之间的流速大小如图 7(a)~7(c)所示,在 y=0 mm 处的线平均速度均大于 y=5 mm 和 y=-5 mm 线上的平均速度,速度大小如表 1 所示.原因是膜反应器的壁面与膜电极之间容易形成静态边界层,从而使靠近膜电极表面以及近反应器壁面的速度减小,膜电极间的速度相应减小.当入口位置平行于炭膜时,图 7(d)~7(f)和表 1 结果显示,在不同 xoy 截面上炭膜之间的平均线速度均大于入口垂直于炭膜时的平均线速

度,主要的原因是进水方式不同使得溶液的界面流动方向发生改变,从而使入口位置平行于炭膜时阴、阳极之间的对流增强.除此之外,图 8 对比了不同进水方式下膜反应器各 xoy 截面上的面平均速度大小(z=35、0、-35 mm),入口位置平行于阴阳极炭膜时反应器内各截面的面平均速度($\overline{v_{35}}=8.32 \times 10^{-4}$ 、 $\overline{v_0}=4.27 \times 10^{-3}$ 、 $\overline{v_{-35}}=7.66 \times 10^{-4}$ m/s)大于垂直阴阳极膜两侧($\overline{v_{35}}=5.57 \times 10^{-4}$ 、 $\overline{v_0}=2.51 \times 10^{-3}$ 、 $\overline{v_{-35}}=2.65 \times 10^{-4}$ m/s),且两膜电极间对流增强,死区减小,传质增强^[24].综上所述,选择入口位置平行于阴阳极炭膜时的进水方式.



(a)~(c) 入口位置垂直阴阳极炭膜两侧；(d)~(f) 入口位置平行阴阳极炭膜
图 7 在 xoy 截面上不同 y ($y=5, 0, -5$ mm) 坐标方向上的速度

Fig. 7 The velocities in different y ($y=5, 0, -5$ mm) coordinate directions on the xoy section

表 1 不同位置截面的线速度

Table 1 The linear velocity of cross-sections at different positions

线平均速度 $\bar{v}/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	入口垂直于炭膜两侧			入口平行于炭膜		
	$y=5$ mm	$y=0$ mm	$y=-5$ mm	$y=5$ mm	$y=0$ mm	$y=-5$ mm
$z=35$ mm	7.88×10^{-4}	9.61×10^{-4}	8.29×10^{-4}	1.77×10^{-3}	2.07×10^{-3}	1.99×10^{-3}
$z=0$ mm	5.68×10^{-4}	6.91×10^{-4}	5.84×10^{-4}	4.87×10^{-3}	1.39×10^{-3}	4.40×10^{-3}
$z=-35$ mm	2.97×10^{-4}	3.73×10^{-4}	2.99×10^{-4}	1.67×10^{-3}	1.95×10^{-3}	1.83×10^{-3}

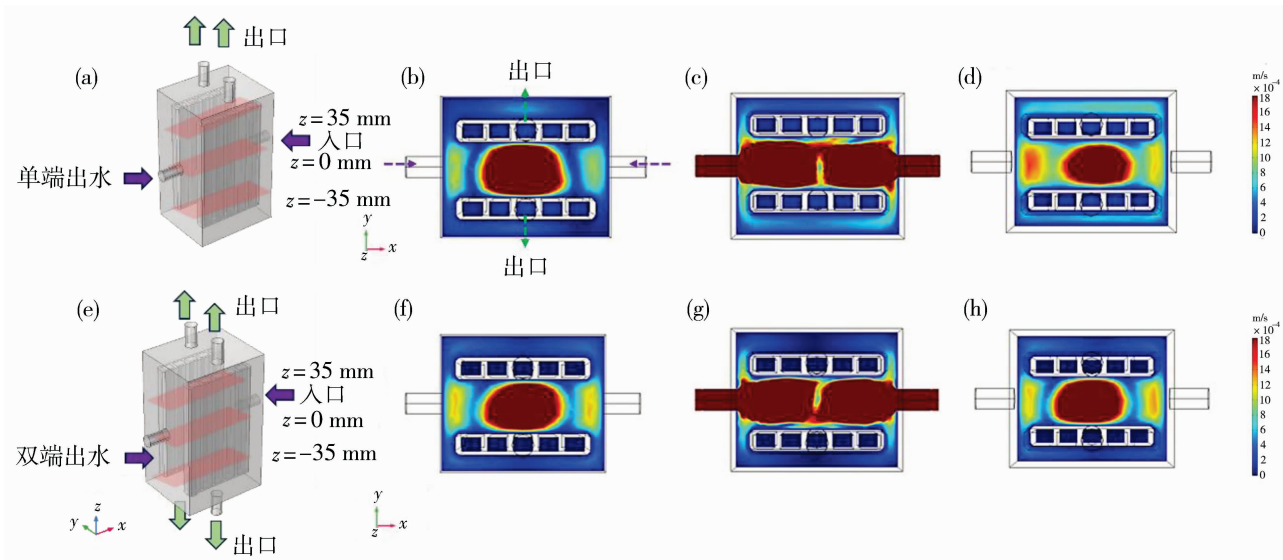
2.2 出水方式对膜反应器流态的影响

由于出水方式对 ECMR 内部流态有较大的影

响,因此利用 CFD 对 ECMR 内部流态进行分析. 单端出水和双端出水对 ECMR 内部流场的影响结果

如图 9 所示,单端出水时,膜反应器各截面流体分布相比于双端出水更加均匀,均匀的速度分布可以促进反应过程中溶液分布的一致性. 且如图 9(d) 所示,炭膜与反应器内壁之间的流体速度较大,死区更少.

图 10 和表 2 对比了单端出水和双端出水之间,沿 z 轴的各截面线平均速度与面平均速度,结果显示,单端出水各截面线平均速度和面平均速度均大于双端出水. 综上所述,采用单端出水可以增强膜反应器内部流速,使速度分布更加均匀,死区减少,传质增强.



(a)~(d) 单端出水; (e)~(h) 双端出水

图 9 出水方式对炭膜反应器内不同位置的 xoy 截面流体分布的影响

Fig. 9 Effects of outlet modes on the fluid distribution of the xoy cross-section at different locations in the carbon membrane reactor

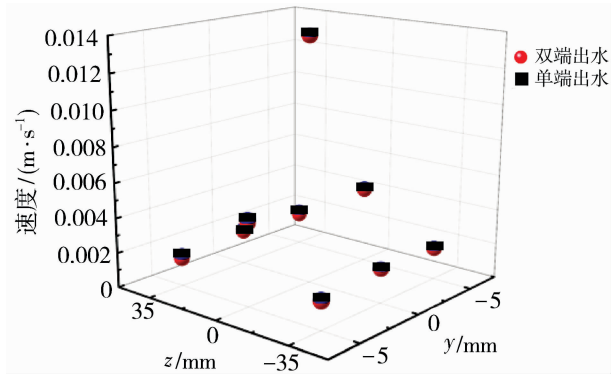


图 10 z 轴方向不同(xoy)截面位置的单端出水与双端出水 $y(y=5,0,-5\text{ mm})$ 坐标上线平均速度对比
Fig. 10 The z -axis direction of different cross-section positions (xoy)-single-ended water and double-ended water on the y -coordinate ($y=5,0,-5\text{ mm}$) average speed comparison

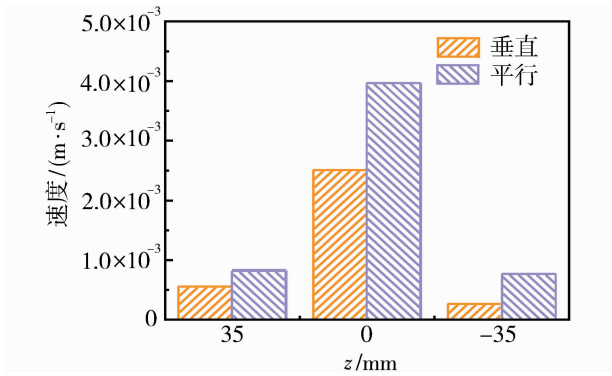


图 8 不同进水方式的各截面上平均面速度

Fig. 8 The average surface velocity on each cross-section

表 2 膜反应器不同 xoy 截面位置上的面平均速度
Table 2 Average surface velocities at different xoy cross-sections of membrane reactors

面平均速度 $\bar{v}/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	不同入口位置的 xoy 截面		
	$z=35\text{ mm}$	$z=0\text{ mm}$	$z=-35\text{ mm}$
单端出水	8.32×10^{-4}	4.27×10^{-3}	7.66×10^{-4}
双端出水	7.56×10^{-4}	3.87×10^{-3}	7.64×10^{-3}

2.3 平板多通道电催化膜反应器的水力特性

当膜反应器平稳运行时,在入口处瞬间加入 2 g NaCl 且流量控制在 2 mL/min,每隔 1 min 在出口处收集流出液,利用 ICP 检测 Na^+ 浓度确定出口处 NaCl 的浓度,经过足够长的时间后示踪剂会全部流出. 计时结束后,实验检测到流出液的氯化钠浓度占瞬间加入氯化钠的 97%,误差较低,说明实验结果

比较准确. 根据式(14)通过累积停留时间分布函数求得 Morrill 指数(MDI)以及式(15)计算死区容积率^[25].

表 3 膜反应器几何参数优化前与优化后的水力特性系数对比

Table 3 Comparison of hydraulic characteristic coefficients before and after optimization of geometric parameters of membrane reactor

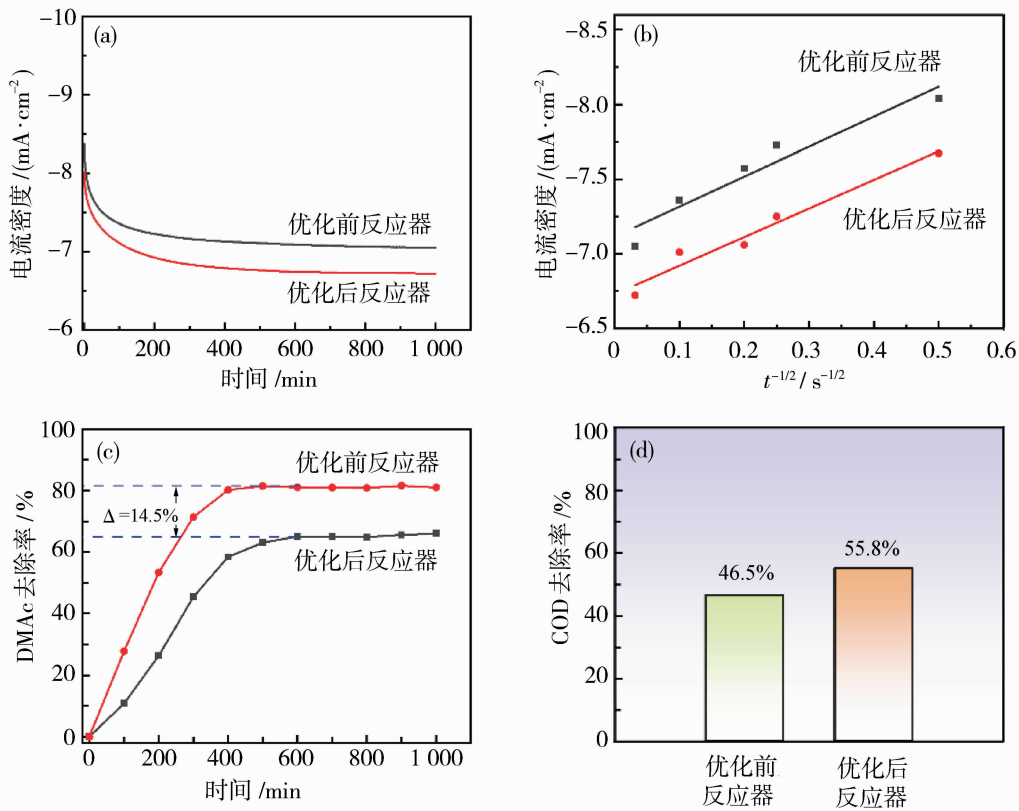
水力特性系数	参数优化前	参数优化后
Morrill 指数(MDI)	0.234	0.136
死区容积百分率/%	18.86	8.51

通过 10%和 90%的示踪剂从膜反应器入口进入并流至出口时所需的无量纲时间之比,计算出优化前与优化后膜反应器的 MDI 分别为 7.8、2.4, MDI 值减小. 膜反应器的 MDI 值越接近于 1,流体流态越接近理想推流,这说明膜反应器内部死区减少,传质增强. 经计算,几何参数优化后的膜反应器

内的死区容积率由 18.86%减小到 8.51%,再次证明了平板多通道 ECMR 的流态接近于理想推流,死区减小.

2.4 几何结构对反应器传质和降解效果的影响

通过电化学计时电流法(CA)考察优化前与优化后 ECMR 对传质性能的影响,并计算其传质系数,当电流不再随电压增加而变化时为极限电流,传质系数与极限电流成正比^[24],计算方法如式(16)所示. 本实验恒定电压值为 2.0 V,反应时间为 1 000 s,电解液为 5.0 mmol/L 铁氰化钾、5.0 mmol/L 亚铁氰化钾和 0.1 mol/L Na₂SO₄ 的去离子水溶液,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极为实验设计的膜组件. 在操作条件为初始 COD 为 187.6 mg/L, Na₂SO₄ 质量浓度 14 g/L,过滤通量 9 L/(m² · h), 电流密度 1.5 mA/cm², pH6.8 时对 100 mg/L 的 DMAc 废水进行处理,结果如图 11 所示.



(a) 计时电流曲线对比; (b) $i-t^{-1/2}$ 线性关系; (c) DMAc 去除率; (d) COD 去除率

图 11 几何结构优化前后对 ECMR 传质以及 DMAc 废水降解效果的影响

Fig. 11 Effects of geometric structure optimization on ECMR mass transfer and DMAc wastewater degradation

CA 曲线如图 11(a)、11(b)所示,炭膜电极曲线的电流值在测试开始几秒后就迅速衰减,CA 曲线在经过一段时间后呈现稳定状态. 这是因为炭膜电

极表面在施加一定的电压后会有电流通过且电化学反应会在电极表面附近的液层中消耗反应粒子,使其浓度迅速降低,形成浓度梯度. 之后在扩散推动力

作用下,距离电极表面较远的本体溶液会向电极表面开始扩散,使电流值逐渐达到稳定状态.优化后的膜反应器内部死区容积降低,膜电极之间流速分布均匀且流速较快,使得反应溶液能够在更短的时间内扩散到电极表面并发生电化学反应,由此可得优化后的电催化膜反应器使得膜电极表面对流传质增强.此外扩散系数(D)能够反映电化学体系中溶液的扩散以及传质特性,图 11(a)中的 CA 曲线表明,优化后 ECMR 极限电流大于优化前的极限电流,极限电流增大,传质系数增大.且通过公式(16)计算出 ECMR 优化前与优化后的传质系数 k_m 分别为 1.39×10^{-4} m/s 和 1.48×10^{-4} m/s.

绘制电流密度与 $t^{-1/2}$ 关系曲线并进行线性拟合,如图 11(b)所示.扩散系数可以通过 Cottrell 方程(17)估算得到.

$$k_m = \frac{I_{\lim}}{nAFc_0} \quad (16)$$

$$i = nFAD^{1/2}c\pi^{-1/2}t^{-1/2} \quad (17)$$

式中: k_m 为传质系数,m/s; I_{\lim} 为极限电流,mA; c_0 为初始溶液浓度,mol/L; n 为电荷转移数(铁氰化钾电子转移数, $n=1$), F 为 Faraday 常数; A 是电极几何表面积(25 cm^2); D 为扩散系数; i 是时间 t (s)对应的电流,mA.

图 11(b)中的线性拟合方程为^[26]:

$$\text{优化前: } i = -2.005t^{-1/2} - 7.117 \quad (R^2 = 0.963 \ 5) \quad (18)$$

$$\text{优化后: } i = -1.915t^{-1/2} - 6.729 \quad (R^2 = 0.976 \ 5) \quad (19)$$

将拟合结果代入式(13)中,扩散系数 D 通过拟合方程的斜率计算得到,优化前与优化后的扩散系数 D 分别为 $1.307 \ 4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $1.473 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$,可见通过几何结构优化后 ECMR 的扩散系数增加.这主要的原因是 ECMR 传质增强使得反应物能够快速扩散到电极表面,从而提高电极反应速率.为了进一步研究优化前与优化后 ECMR 降解效果,通过对比降解 DMAc 废水的效果进行评价.从图 11(c)、11(d)结果可得,通过几何结构优化后的 ECMR 对 DMAc 的去除率为 81.2%相比于优化前提高了 14.5%,COD 去除率由 46.5% 增加到 55.8%.因此,ECMR 通过 CFD 几何结构优化成功地使得反应器传质增强,DMAc 去除率提高.

3 结论

以平板多通道炭膜分别为阴、阳极构建ECMR,

通过 CFD 模拟计算对平板多通道 ECMR 几何结构进行优化设计,当 ECMR 进水方式为平行于炭膜,采用单端出水方式时,反应器内部膜电极间流速较大,流场分布均匀,此外,通过对比优化前与优化后的电催化反应器的传质系数、扩散系数以及 DMAc 的去除效果,发现经过几何结构优化后 ECMR 死区减少,传质增强,DMAc 去除率以及 COD 去除率增加.该研究为 ECMR 工业规模的放大提供了新思路.

然而,目前电催化膜反应器的死区率仍然较高,后续需要更加精确地利用计算流体力学模拟电催化膜反应器内部的流体流动,并在流体模型的基础上再加入膜电极表面的电化学反应模拟,从而对反应器内部的溶质传质以及流体分布进行精准的评价以及优化.

参考文献:

- [1] Yang Y, Li J X, Wang H, *et al.* An electrocatalytic membrane reactor with self-cleaning function for industrial wastewater treatment[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(9): 2148.
- [2] Chen Z, Wang H, Ma X, *et al.* Flow through electrochemical membrane reactor with a self-supported carbon membrane electrode for highly efficient synthesis of hydrogen peroxide[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(36): 42460—42469.
- [3] Zhang Y, Qi Y, Yin Z, *et al.* Nano- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ porous membrane electrode with enhanced electrochemical activity for the high-efficiency oxidation of cyclohexane [J]. *Green Chem*, 2018, 20(17): 3944—3953.
- [4] Chung T. *Computational fluid dynamics*[M]//London: Cambridge University Press, 2002: 82.
- [5] Günther A, Khan S A, Thalmann M, *et al.* Transport and reaction in microscale segmented gas-liquid flow [J]. *Lab Chip*, 2004, 4(4): 278—286.
- [6] Alhengari S. *Process intensification: A study of micromixing and residence time distribution characteristics in the spinning disc reactor*[D]. Newcastle Upon Tyne: Newcastle University, 2012.
- [7] Pasaogullari U, Wang C Y. *Computational fluid dynamics modeling of solid oxide fuel cells*[J]. *ECS Proc Vol*, 2003, 2003(1): 1403.
- [8] Norton T, Sun D W, Grant J, *et al.* Applications of computational fluid dynamics (CFD) in the modelling and design of ventilation systems in the agricultural in-

- dustry: A review[J]. *Bioresour Technol*, 2007, 98(12): 2386–2414.
- [9] Wei X, Wang H, Yin Z, *et al.* Tubular electrocatalytic membrane reactor for alcohol oxidation: CFD simulation and experiment[J]. *Chin J Chem Eng*, 2017, 25(1): 18–25.
- [10] Huang L, Li D, Liu J, *et al.* CFD simulation of mass transfer in electrochemical reactor with mesh cathode for higher phenol degradation [J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127626.
- [11] Selinsek M, Pashkova A, Dittmeyer R. Numerical analysis of mass transport effects on the performance of a tubular catalytic membrane contactor for direct synthesis of hydrogen peroxide[J]. *Catal Today*, 2015, 248: 101–107.
- [12] Abejón R, Gijiu C, Belleville M, *et al.* Simulation and analysis of the performance of tubular enzymatic membrane reactors under different configurations, kinetics and mass transport conditions[J]. *J Membr Sci*, 2015, 473: 189–200.
- [13] Lin W C, Shao R P, Wang X M, *et al.* Impacts of non-uniform filament feed spacers characteristics on the hydraulic and anti-fouling performances in the spacer-filled membrane channels: Experiment and numerical simulation [J]. *Water Res*, 2020, 185: 116251.
- [14] 周相府, 聂登攀, 吴怡逸, 等. 无机陶瓷膜管内部气流场的数值模拟[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(2): 110–116.
- [15] 朱双戎, 朱孟府, 邓 橙, 等. 小型电催化膜组件的结构设计及流场仿真分析[J]. *医疗卫生装备*, 2021, 42(12): 29–32.
- [16] 朱炳辰. 化学反应工程[M]//北京: 化学工业出版社, 2012: 86.
- [17] 熊 鸽, 王 虹, 惠洪森, 等. 活性炭基微孔炭膜制备及电化学性能[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(5): 37–44.
- [18] 潘宗林, 杨佳伟, 李 琳, 等. 造孔剂对煤基管状炭膜的结构和性能影响 [J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(5): 23–29.
- [19] Levenspiel O. *Chemical reaction engineering* [M]//New York: John Wiley & Sons, 1998: 45.
- [20] 郭静李, 马华年, 王冬云, 等. ABR反应器的性能及水力特性研究[J]. *中国给水排水*, 1997(4): 17–20.
- [21] Wang J, Li T, Zhou M, *et al.* Characterization of hydrodynamics and mass transfer in two types of tubular electrochemical reactors[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 173: 698–704.
- [22] Ibrahim D S, Veerabahu C, Palani R, *et al.* Flow dynamics and mass transfer studies in a tubular electrochemical reactor with a mesh electrode[J]. *Comput Fluids*, 2013, 73: 97–103.
- [23] Santos J, Geraldies V, Velizarov S, *et al.* Characterization of fluid dynamics and mass-transfer in an electrochemical oxidation cell by experimental and CFD studies[J]. *Chem Eng J*, 2010, 157(2/3): 379–392.
- [24] Duan X, Ma F, Yuan Z, *et al.* Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO₂ anode[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2013, 44(1): 95–102.
- [25] Lira-Teco J E, Rivera F, Farias M O, *et al.* Comparison of experimental and CFD mass transfer coefficient of three commercial turbulence promoters[J]. *Fuel*, 2016, 167: 337–346.
- [26] Li J, Li J, Feng H, *et al.* A facile one-step in situ synthesis of copper nanostructures/graphene oxide as an efficient electrocatalyst for 2-naphthol sensing application[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 153: 352–360.

CFD simulation to optimize the design of multi-channel electrocatalytic membrane reactor

HAN Jing, WANG Qingqing, GE Xiaolong, WANG Hong

(School of Material Science and Engineering, State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Processes, National Center for International Joint Research on Separation Membranes, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In this paper, an electrocatalytic membrane reactor (ECMR) was constructed using a flat multi-channel carbon membrane as electrodes, a DC regulated power supply to provide current and a peristaltic pump to provide separation power. COMSOL Multiphysics 5.6 was used to geometrically model the ECMR, simulate the hydrodynamic distribution inside the reactor, study the effect of the geometric

structure on the distribution of the flow field, and evaluate it in combination with the parameters of hydraulic properties. The results indicated that the best performance was achieved when the ECMR inlet was parallel to the flat multi-channel carbon membrane and the outlet was single-ended, and the dead zone volume of ECMR was reduced from 18.86% to 8.51% as calculated from the tracer experiments. Comparing the mass transfer and degradation of N , N -dimethylacetamide (DMAc) by ECMR before and after optimization, the diffusion coefficient of ECMR was increased from $1.3074 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ to $1.473 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Meanwhile, the removal of 100 mg/L DMAc was increased by 14.5% and COD removal by 9%. The above of results indicated that the geometry optimization of ECMR can enhance the water treatment performance and mass transfer, which has great potential for application in the field of wastewater treatment.

Key words: flat multi-channel carbon membrane; electrocatalytic membrane reactor; fluid dynamics; DMAc wastewater

江雷院士、王焕庭院士在 Nature Sustainability 上发表文章

基于膜的渗透发电技术既可以提供可持续能源,又可以利用环保的能源转换机制解决环境污染问题。共价有机框架(COF)膜由于其多孔性、边界清晰的孔隙和可调节的表面化学性质,是此应用的一个有吸引力的选择。然而,精确设计多孔结构以实现快速离子传输仍然是一个挑战。

鉴于此,北京航空航天大学江雷院士、朱英教授、中科院理化所周亚红教授与莫纳什大学王焕庭院士提出了一项策略,将最初随机取向的COF纳米通道设计成高度轴向排列的配置,通过界面聚合然后与不同的离子(包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+})配位,提供金属离子配位的COF框架。值得注意的是,代表性的Ca-COF表现出优异的阳离子选择性(0.93)和离子电导率(0.06 S/m)。当应用于渗透能收集时,Ca-COF膜在天然海水和河水混合物中可提供创纪录的 $320.8 \text{ W}/\text{m}^2$ 输出功率密度。通过强调对齐金属离子配位COF纳米通道在提高离子选择性和渗透性方面的重要性,该策略提出了一条释放渗透能收集技术潜力的途径。相关研究成果以题为“Axial alignment of covalent organic framework membranes for giant osmotic energy harvesting”发表在最新一期《Nature Sustainability》上。本文一作为北航与莫纳什大学联培生Wenxiu Jiang。

轴向取向的Ca-COF膜:作者重点介绍了共价有机骨架(COF)膜的创新轴向取向,特别强调了Ca-COF膜的性能增强。这些膜是通过TP(2,4,6-三甲酰间苯三酚)和TG(三氨基胍氯化物)的界面聚合合成的,然后与钙离子配位。这种方法诱导了原本随机的COF通道重组为高度对齐的配置,从而提高了离子选择性和传输效率。该膜表现出六边形孔隙,晶格间距为 3.40 \AA ,这已通过高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)证实。X射线衍射图显示晶体取向,并得到了额外的散射分析的支持。光谱技术验证了钙和氧/氮框架之间的配位键,证明了膜的结构稳健性和高效的离子传输。总的来说,主要发现包括:(1)由于钙配位,表面负电荷密度增加;(2)钙结合后孔径稳定;(3)增强结晶度和机械性能。

能量转换性能:在人工海水和河水系统中测试时,Ca-COF膜在渗透能量收集方面表现出色。实验数据突显了其优势:(1)离子电导率:Ca-COF膜在低浓度KCl中的电导率为 $0.06 \text{ S}/\text{m}$,比未改性膜高出约11倍。(2)离子选择性:在50倍盐度梯度下,Ca-COF膜的离子迁移数(t_+)达到0.93,接近理想值,证实了其卓越的阳离子选择性。(3)输出功率密度:在真实条件下,使用天然海水和河水,实现了 $320.8 \text{ W}/\text{m}^2$ 的出色输出功率密度,超越了该领域最先进的膜。该膜还表现出高稳定性,在实际应用中可长时间保持性能。

理论模拟:作者进一步进行了数值和分子动力学(MD)模拟,以加深对Ca-COF膜离子传输机制的理解。结果显示:(1)离子浓度分布:与随机COF通道相比,Ca-COF膜中对齐的纳米通道显著提高了阳离子选择性和渗透性。(2)分子动力学洞察:在50倍KCl梯度下,模拟显示Ca-COF膜主要传输 K^+ 离子,同时排斥 Cl^- 离子,证实了实验结果。(3)离子传输效率:对齐的通道可实现更快的 K^+ 传输,从而产生更高的离子电流和选择性指标。这些模拟突出了膜增强的负表面电荷和精确排列在实现卓越离子传输和能量转换效率方面的作用。

M-COF膜的通用策略:除了Ca-COF之外,该研究还证明了轴向排列策略对其他金属离子的可扩展性,包括 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 。与Ca-COF膜类似,所有这些M-COF膜都表现出明显的颜色变化、特征性金属XPS峰以及类似的形态和润湿性。所有这些具有对齐纳米通道的M-COF膜都有利于离子传输,从而产生超高的离子渗透性。因此,在50倍NaCl盐度梯度下,输出功率密度高达 $\text{Al-COF } 139.7 \text{ W}/\text{m}^2$ 、 $\text{Mg-COF } 134.4 \text{ W}/\text{m}^2$ 、 $\text{Co-COF } 107.7 \text{ W}/\text{m}^2$ 、 $\text{Cu-COF } 104.5 \text{ W}/\text{m}^2$ 、 $\text{Fe-COF } 120.1 \text{ W}/\text{m}^2$ 和 $\text{Zn-COF } 115.6 \text{ W}/\text{m}^2$,约为COF膜输出功率密度的两倍。总的来说,这些金属配位膜均表现出:可比的结构排列和形态一致性;增强的离子渗透性和选择性;显著的输出功率密度。这些结果验证了该方法的通用性,将M-COF膜定位为可扩展渗透能量收集技术的有希望的候选者。

总结:本文开发了一种通用的轴向取向策略,利用金属离子作为分子桥与上部和下部COF框架内的O和N原子配位。这种方法可以制造出高度排列且结晶的Ca-COF膜,该膜表现出增强的局部表面电荷密度。因此,这些COF膜表现出显著改善的离子渗透性和离子选择性。当暴露于天然海水和河水混合物中时,Ca-COF膜可实现高达 $320.8 \text{ W}/\text{m}^2$ 的惊人输出功率密度。值得注意的是,轴向取向策略的广泛适用性在成功合成各种M-COF膜中得到证明,包括 Mg-COF 、 Al-COF 、 Co-COF 、 Cu-COF 、 Fe-COF 和 Zn-COF 。这种多功能性对可持续能源解决方案具有深远的影响。通过利用海水和河水之间的天然盐度梯度,这些膜有助于实现一种能量收集方法,从而最大限度地减少对环境的影响,有效地收集可再生渗透能。研究结果强调了支持可持续发电的潜力,特别是在沿海地区,同时减少对化石燃料的依赖并避免产生危险废物。通过提高离子选择性膜的效率和可扩展性,这项研究推进了环保能源解决方案,并代表着通过创新应用纳米材料满足全球能源需求的重要一步。