

中空纤维疏水膜辅助阴极强化 H_2O_2 在线电合成性能研究

刘 杉, 赵学辉*, 王梦雪

(天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 氧的传质及利用率是影响电芬顿(Electro-Fenton)工艺效率的关键因素。本研究构建了中空纤维膜曝气辅助阴极在线电合成 H_2O_2 工艺装置, 利用中空纤维膜曝气增强溶液中氧传质及浓度, 以强化阴极在线电合成 H_2O_2 的生成效率。实验考察了 pH、电流密度、极板间距、曝气量及曝气位置等工艺参数对 H_2O_2 在线生成量的影响。实验结果表明, 中空纤维疏水膜曝气辅助阴极在 H_2O_2 产量和氧利用率上均显著优于陶瓷头曝气工艺, 中间曝气(距阴极 1 cm), 曝气量为 10 mL/min, 电流密度为 19.2 mA/cm², 极板间距为 4 cm 的条件下, H_2O_2 的产量可以达到 59.20 mg/L, 电流效率为 97.42%, 氧利用率为 1.63%。实验结果为中空纤维疏水膜曝气耦合电芬顿工艺的开发应用提供了重要的数据参考。

关键词: 电芬顿; 中空纤维疏水膜; 过氧化氢; 氧传质

中图分类号: TQ123.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0117-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.014

电芬顿(Electro-Fenton)可以通过氧的两电子还原^[1](ORR)在阴极上连续原位生成 H_2O_2 ^[2-5], 在一定程度上降低了传统芬顿运输和储存 H_2O_2 的风险^[6-8], 因此, 在工业污水的治理方面发挥着越来越重要的作用。然而, 阴极电合成 H_2O_2 的能力一直是限制该工艺的重要因素^[9-13]。因此, 如何有效提升阴极对 O_2 的还原能力, 进而增强 H_2O_2 的生成和利用效率, 已成为当前科研领域的研究热点。

一方面, 通过对阴极的表面进行修饰, 或者在阴极上负载不同的催化剂, 能够增强阴极表面的电催化活性, 强化阴极捕获氧气的的能力, 从而增强 H_2O_2 的在线生成^[14-16]。然而在上述研究中, 阴极改性及

催化剂的制备过程存在复杂性, 金属催化剂成本高昂, 反应过程中存在金属浸出引发水体污染的潜在风险。另一方面, 通过提高氧气传质, 增强溶液中溶解氧浓度, 强化阴极电合成 H_2O_2 是一种安全、高效的策略。Pérez 等^[17-18]基于文丘里效应设计了加压射流曝气器, 该设计在一定程度上提高了系统的氧气浓度, 但要实现 H_2O_2 的高效电生成, 需要提高回流液的压力, 这无疑增加了系统的整体能耗。Zhi 等^[13]将陶瓷膜引入反应体系, O_2 通过陶瓷膜以微气泡的形式分散到液相中, 有效提高了溶液中溶解氧的浓度及氧传质效率, 但陶瓷膜的投资及维护成本较大, 阻碍了其进一步的推广应用。

收稿日期: 2024-11-05; 修改稿收到日期: 2025-02-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(U23B20165)

第一作者简介: 刘 杉(2001-), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要研究方向为废水资源化及回用。* 通讯作者, E-mail: zhaoxuehui79@163.com

引用本文: 刘 杉, 赵学辉, 王梦雪. 中空纤维疏水膜辅助阴极强化 H_2O_2 在线电合成性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 117-126.

Citation: Liu S, Zhao X H, Wang M X. Hollow fiber hydrophobic membrane-assisted cathodic enhancement of H_2O_2 on-line electrosynthesis performance study[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 117-126.

中空纤维疏水膜以其较高的孔隙率和较大的比表面积^[19-21],曝气效果良好且高效节能^[22],在强化气体分子在气液界面的传递速率方面展现出卓越的性能。然而,目前尚未有中空纤维疏水膜曝气辅助阴极以增强 H₂O₂ 在线电生成的相关深入研究。本研究通过构筑中空纤维疏水膜耦合电芬顿体系,系统考察曝气模式、电流密度、曝气速率和 pH 等关键工艺参数对 H₂O₂ 产率的影响,为开发高效、安全、绿色的电芬顿工艺提供理论指导。

1 实验材料与方法

1.1 材料与仪器

阴极采用碳毡(40 mm×60 mm×2 mm),购于天津市碳素厂;阳极采用钛基涂层电极 DSA (Ti/IrO₂/RuO₂),规格为 40 mm×60 mm×2 mm,购于铂瑞电极工业有限公司;采用 12 根中空纤维聚四氟乙烯(PTFE)材质的膜丝制作膜组件(4 cm×8 cm

×7mm);膜组件顶端进气,底端用环氧树脂胶密封,氧气经膜孔分散后由膜表面逸出,中空纤维膜各数据及示意图如表 1 及图 1、图 2 所示。

无水硫酸钠(Na₂SO₄)、亚硫酸钠(Na₂SO₃),由科密欧提供;浓硫酸(H₂SO₄)、氢氧化钠(NaOH)、亚硫酸铁(FeSO₄)、草酸钛钾(C₄H₂K₂OTi)、氯化钴(CoCl₂),由麦克林提供;过氧化氢(H₂O₂)由精集科研试剂提供;99%普通氧气(O₂)由天津环宇气体有限公司提供;本研究用药品均为分析纯。

pH 计(PH-3C)购于雷磁仪电科学仪器有限公司;恒温磁力搅拌器(MYP19-2)购于上海梅颖浦仪器仪表有限公司;LZB-3WB 玻璃转子流量计;DC-152D 直流稳压电源;YSI 5000 溶解氧分析仪购于北京理加联合科技有限公司;美谱达 UV-3200PCS 紫外分光光度计购于上海美谱达仪器有限公司;蔡司 Sigma500 场发射扫描电镜购于德国卡尔蔡司公司;电子顺磁共振光谱仪 JES FA200 购于日本电子 JEOL。

表 1 中空纤维膜及陶瓷曝气头参数

Table 1 Parameters of hollow fiber membrane and ceramic aeration head

项目	内径/ mm	外径/ mm	总长/ cm	曝气有效 长度/cm	总曝气面积/ cm ²	接触角/ (°)	孔隙率/ %	平均孔径/ μm
中空纤维膜	0.8	1.8	7.5	6	40.69	123.8	70	0.18
陶瓷曝气头		20	5.6	2.75	38.3	40	45	150

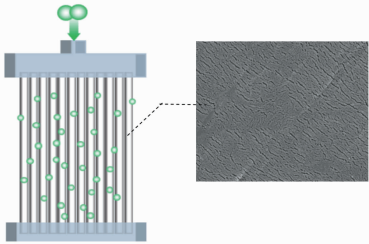


图 1 曝气膜组件示意图及中空纤维膜表面电镜图
Fig. 1 Schematic diagram of aeration membrane assembly and electron microscopic diagram of hollow fiber membrane surface

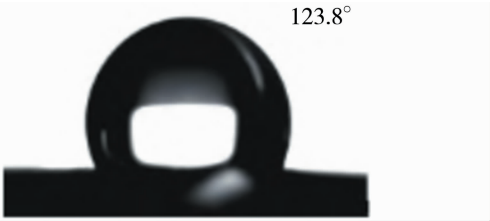


图 2 中空纤维膜接触角照片
Fig. 2 Contact angle photograph of hollow fiber membrane

1.2 实验方法

本研究使用方形有机玻璃槽(10 cm×10 cm×10 cm)作为反应槽,钛基涂层电极 DSA 为阳极,碳毡为阴极,反应过程中阴阳电极均浸入溶液以下 5 cm,电极有效面积 20 cm²,氧气钢瓶作为氧气源,气体流量计稳定调节氧气的进气流量,利用恒流电源提供稳定电流,实验装置如图 3 所示。实验用水为去离子水,添加 0.05 mol/L 无水硫酸钠做电解质,过程中使用磁力搅拌器搅拌,速度为 400 r/min,温度为 20 ℃,实验开始前充氧曝气 20 min,使溶液达到氧饱和状态,取样时间间隔为 20 min,电解过程时长 120 min。通过分析产生 H₂O₂ 的累计浓度和电流利用效率研究了不同曝气方式、曝气位置和曝气量对电解产生 H₂O₂ 的影响,最终确定体系最佳 pH 值、电流密度和极板间距。

1.3 分析方法

中空纤维膜通过扫描电子显微镜(FESEM)进行表征;使用草酸钛钾分光光度法检测电化学生氧还原过程中累积的 H₂O₂ 的浓度,H₂O₂ 与钛离子在酸性溶液中可以形成稳定的橙色络合物——过钛酸

(peroxo titanate acid), 在波长为 385 nm 处测定其吸光值^[23], 通过对照 H_2O_2 吸光度标准曲线可得 H_2O_2 浓度; 采用电子自旋共振技术 (ESR) 测定反应生成的自由基。

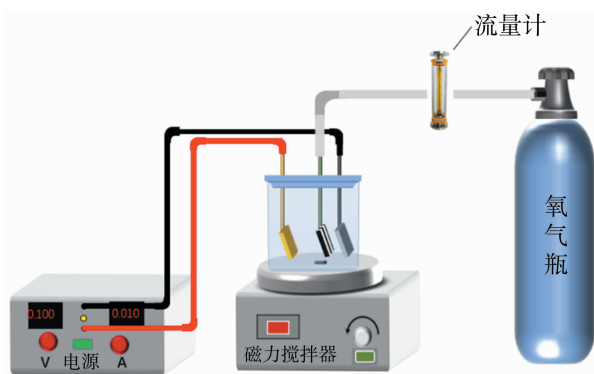


图3 实验装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of experimental device

1.3.1 电流效率分析

由于电极表面常伴随着副反应^[7, 24]的发生, 故而存在一个电量利用率的问题。电流效率直接反映了电流的利用效率和反应的选择性。实验过程中电解产生 H_2O_2 的电流效率的计算方法见下式:

$$\text{CE} = \frac{nFC_{\text{H}_2\text{O}_2}V}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}It} \times 100\% \quad (1)$$

式中: CE 为电流能量效率, %; F 为法拉第常数, 96 485 C/mol; n 为氧还原成 H_2O_2 所需的电子数; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为 H_2O_2 的质量浓度, g/L; V 为反应器中溶液体积, L; $M_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为 H_2O_2 的摩尔质量, 34.01 g/mol; I 为电流密度, A; t 为通电时间, s。

1.3.2 氧传质速率分析

氧传质系数 K_{La} 是指在标准测试条件下, 增氧曝气在单位氧传质的推动力作用下, 单位时间内向单位体积水中传递的氧气量。 K_{La} 值越高, 表示氧气在气液两相间的传质速度越快, 从而导致水中溶解氧浓度的增长速度也越快。当水与氧气充分混合时, 反应器液相中的溶解氧浓度随时间的变化符合一级动力学方程, 即:

$$\frac{dC}{dt} = K_{\text{La}}(C_s - C) \quad (2)$$

式中: K_{La} 为氧传质系数, min^{-1} ; C_s 、 C 分别为测试条件下饱和和溶解氧的质量浓度和 t 时刻水中溶解氧的质量浓度, mg/L。

1.3.3 氧气利用率分析

氧气利用率评价了 PTFE 中空纤维膜曝气对增强原位生成过氧化氢的效能, 计算方法如下式:

$$\text{GUE} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2} \times V \times M_{\text{O}_2}}{Q \times t \times \rho_{\text{O}_2} \times M_{\text{H}_2\text{O}_2}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: GUE 为氧气利用率, %; ρ_{O_2} 为氧气的密度, g/L; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为 H_2O_2 质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; M_{O_2} 、 $M_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 分别为氧气和 H_2O_2 的摩尔质量, g/mol; Q 为通入氧气的流量, mL/min; t 为通入氧气的流量, min。

2 结果与讨论

2.1 中空纤维膜曝气产 H_2O_2 性能研究

图 4 为中空纤维疏水膜和陶瓷头在清水中的氧传质系数及溶解氧随曝气时间的变化曲线。从图 4(a) 中可以看出, 中空纤维疏水膜曝气的氧传质系数达到了 0.22 L/min, 而根据图 4(c) 可以看出陶瓷头曝气的氧传质系数仅为 0.04 L/min。这是由于中空纤维膜本身的微孔结构使氧气形成微小气泡, 增大了氧气与水的接触面积和接触时间, 促进氧气向水中转移, 从而提高了曝气增氧的效率。

通过中空纤维膜曝气与陶瓷头曝气溶解氧浓度变化[图 4(b)、4(d)] 可以看出, 中空纤维膜曝气的溶氧率 (DOR) 在 0~8 min 内维持在 30% 以上, 溶解氧质量浓度 (以下简称浓度) 达到 30.48 mg/L。随着曝气时间的增加, 溶解氧浓度不断增加, 当实验进行到 30 min 时达到稳定, 溶解氧浓度在 40 mg/L 左右。而陶瓷头曝气的平均溶氧率始终维持在 10% 左右, 实验进行 30 min 后溶解氧浓度仅为 23.55 mg/L。综合以上结果说明, 中空纤维疏水膜具有良好的曝气增氧性能。

图 5(a) 为不同曝气模式下 H_2O_2 浓度随时间的变化曲线。由图 5(a) 可知, 在 10 mL/min 的纯氧曝气下, 陶瓷头曝气在反应 120 min 后 H_2O_2 累积浓度仅为 12.91 mg/L, 氧利用率为 0.65%, 而中空纤维疏水膜曝气 120 min 后 H_2O_2 的累积浓度可达到 59.20 mg/L, 约是陶瓷头曝气的 4.60 倍, 说明中空纤维疏水膜曝气有效地将氧气分散至液相, 增强了阴极对氧的电化学还原, 有利于过氧化氢产量的提高^[25]。图 5(b) 是对陶瓷头曝气与中空纤维疏水膜曝气两种曝气模式下催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 进行捕捉, 通过 ESR 波谱仪对自旋捕获剂 5,5-二甲基-1-吡咯啉- N -氧化物 (DMPO) - $\cdot\text{OH}$ 加成物信号强度进行记录的结果。由图可知, 在所有的 ESR 谱图中均发现了信号较强的 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 峰, 4 个峰的信号强度比为 1:2:2:1, 这意味着在体系中确实产生了

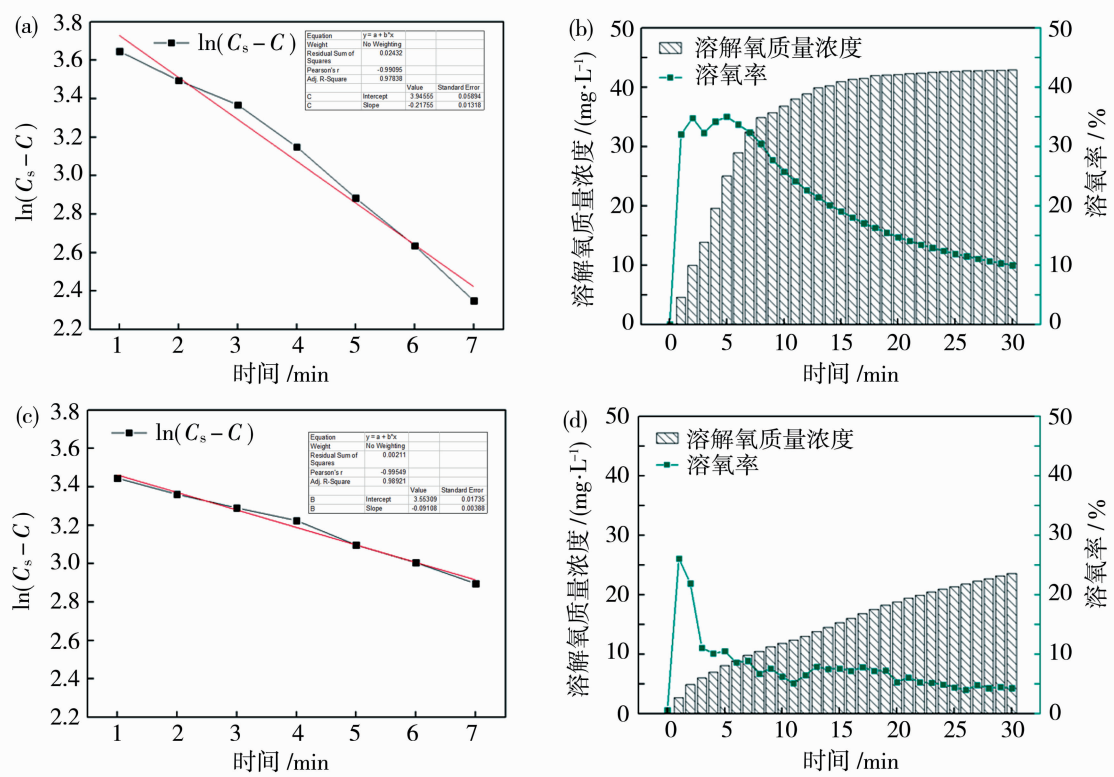


图 4 中空纤维膜曝气实验(a)和陶瓷头曝气实验(c)中 $\ln(C_s - C) - t$ 的关系曲线；
中空纤维膜曝气(b)和陶瓷头曝气实验(d)中溶解氧浓度及溶氧率随时间变化

Fig. 4 The relationship curves of $\ln(C_s - C) - t$ in the aeration experiments of hollow fiber membrane (a) and ceramic head (c), respectively; the dissolved oxygen concentration and dissolved oxygen rate change with time in the aeration experiments of hollow fiber membrane (b) and ceramic head (d), respectively

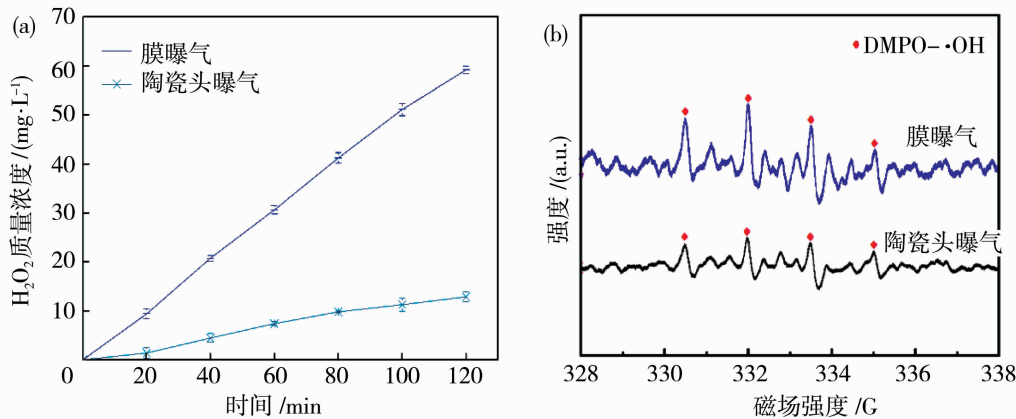


图 5 不同曝气模式下 H_2O_2 浓度随时间的变化(a)及不同曝气模式下 $\cdot OH$ 的 ESR 谱图(b)

Fig. 5 Variation of H_2O_2 concentration with time in different aeration modes (a); ESR spectra of $\cdot OH$ in different aeration modes (b)

$\cdot OH$ 自由基。此外,谱线的峰强度可以反映样品中羟基自由基的浓度,通过比较发现中空纤维膜曝气的 DMPO- $\cdot OH$ 信号峰明显更强于陶瓷头曝气的信号峰强度,进一步说明中空纤维膜曝气生成了更多的 H_2O_2 ,从而能够产生更多的 $\cdot OH$ 自由基。

2.2 工艺参数对 H_2O_2 浓度的影响

2.2.1 曝气量对 H_2O_2 浓度的影响

曝气量对 H_2O_2 浓度的影响如图 6 所示。由图 6(a)可知,中空纤维膜曝气过程随着曝气量的增大过氧化氢的生成量也在不断增加,从 5 mL/min 到

20 mL/min, 120 min 内 H₂O₂ 的累积浓度分别为 11.16、32.84、33.00、35.13 mg/L, 对应的氧气的利用率[图 6(b)]分别为 0.83%、1.00%、0.75%、0.60%。这主要是因为曝气量的增加有利于溶液中气泡流量增加, 从而可以加快传质, 增强了氧气发生两电子还原反应的机会。但过高的曝气量, 也会大大减少气泡在水中的停留时间, 使得增加的氧气没有完全参与生成 H₂O₂, 导致氧气利用率的降低。

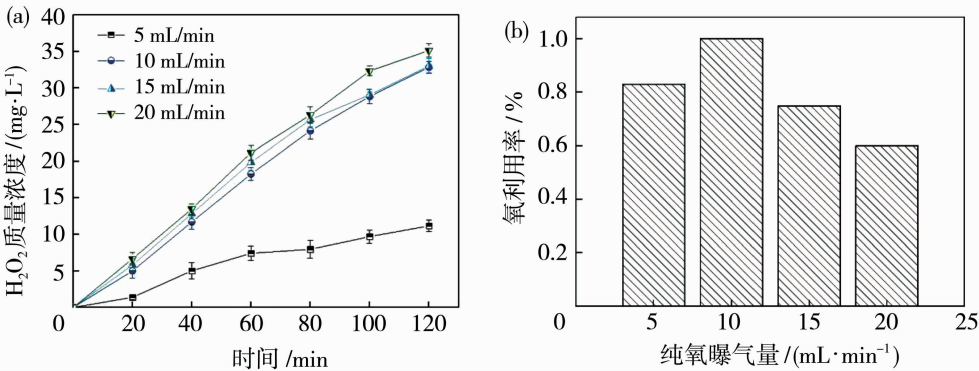


图 6 不同曝气量对 H₂O₂ 产量的影响(a)及不同曝气量下的氧利用率(b)

Fig. 6 Effect of different aeration rates on H₂O₂ production (a); oxygen utilization rate at different aeration rates (b)

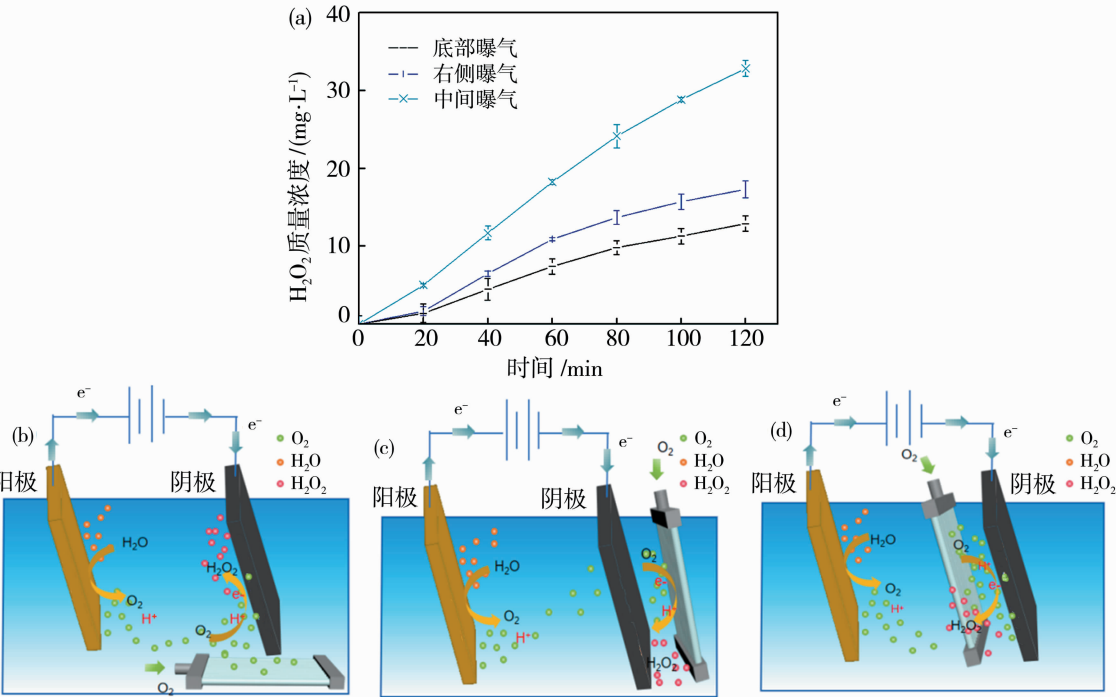


图 7 PTFE 中空纤维膜曝气组件在底部、右侧、中间位置曝气 H₂O₂ 产量变化(a);PTFE 中空纤维膜组件在底部(b)、右侧(c)、中间位置(d)曝气示意图(实验中膜组件均距阴极 1 cm,阴阳极相距 4 cm)

Fig. 7 The change of H₂O₂ production of PTFE hollow fiber membrane aeration module at the bottom, right side and middle positions (a); the schematic diagram of PTFE hollow fiber membrane aeration module at the bottom (b), right side (c) and middle positions (d)

(The membrane assemblies in the experiment were all 1 cm from the cathode, and the cathode and anode were 4 cm apart)

示,120 min 内的 H_2O_2 积累量仅为 12.90 mg/L;当曝气位置改为右侧曝气时, H_2O_2 的积累量明显高于在底部曝气,在 120 min 时 H_2O_2 的产量达到 17.32 mg/L;当中空纤维膜采用中间曝气时, H_2O_2 产量与其他两种模式相比达到最高,120 min 时达到了 30.03 mg/L。其原因在于对比右侧曝气,中间曝气时由于绕流及气泡的混合作用促进极板周围电子的均匀分布,这有助于增加电子的传递及反应速率,从而提高过氧化氢产量。且在中间曝气模式下曝气气泡与阴极极板表面接触比在底部曝气时更充分,从而强化了氧气与阴极接触的机会,在一定程度上增加了反应速率,提高了过氧化氢产量。

2.2.3 pH 对 H_2O_2 浓度的影响

pH 值对 H_2O_2 的生成有明显影响^[27-28] (结果如图 8 所示)。如图 8(a) 所示,当 pH 为 3 时 120 min 内 H_2O_2 累积浓度达到 32.5 mg/L,当 pH 为中性或碱性条件时 H_2O_2 的积累有所减少,在 pH

=9 时 H_2O_2 产率最低。这可能一方面由于 H_2O_2 在碱性条件下不稳定,会发生副反应[反应(5)和(6)]^[29],导致 H_2O_2 的分解;另一方面,在碱性条件下, H_2O_2 能够转化为氢过氧化物阴离子(HOO^-),该阴离子进一步与 H_2O_2 反应转化为 $\text{HO}\cdot$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ [反应(7)和(8)],导致 H_2O_2 浓度降低。再者,在碱性条件下,低浓度的 H^+ 可能会改变反应路径,使得有利于过氧化氢生成的反应步骤[反应(4)]受到抑制,电流效率也有所降低[图 8(b)],因此, H_2O_2 积累在酸性 pH 值下最高。

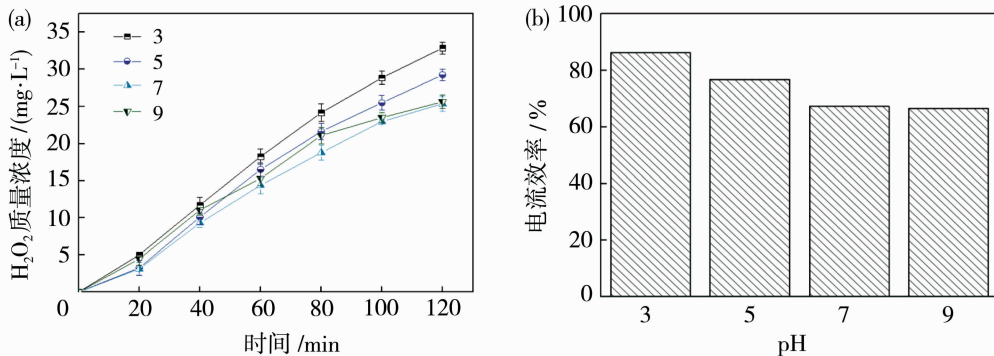
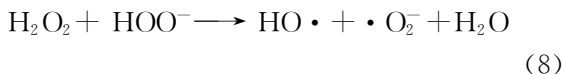
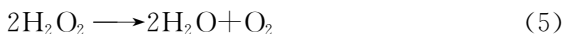


图 8 不同 pH 对 H_2O_2 产量的影响(a)及不同 pH 下的电流效率变化(b)

Fig. 8 Effect of different pH on H_2O_2 production (a); change of current efficiency at different pH (b)

2.2.4 不同极板间距对 H_2O_2 浓度的影响

极板间距是影响 H_2O_2 产量的一项关键参数,且对电流效率也有一定程度影响^[30-31] (结果如图 9 所示)。从图 9(a)、9(b)可以看出,随着极板间距的逐渐增大, H_2O_2 的产量先增加后降低,电流效率的变化趋势同 H_2O_2 产量变化趋势一致。极板间距的变化对反应体系内的电阻、电子转移效率、能耗等参数均有影响。在 O_2 两电子还原成 H_2O_2 过程中,还伴随着 O_2 四电子还原成 H_2O 的副反应,从热力学角度来看,四电子生成水的副反应较两电子还原成 H_2O_2 的反应具有更正的电极电势,当极板间距较小时,极板间的电阻较小,电子转移效率较高,这更有利于四电子还原反应的发生,因此电流效率较低;

另一方面,极板间距较小时,生成的 H_2O_2 易被阳极氧化生成氧气和氢离子^[32],导致 H_2O_2 的产量较低。随着极板间距增大,极板间电阻增加,电子转移效率有所降低,这在一定程度上抑制了副反应的发生,电流效率随之增加;同时,极板间距的加大,减小了 H_2O_2 在阳极氧化的概率, H_2O_2 产率增加。当极板间距增大到一定程度时,需要较多的电能来维持反应的进行,能耗增加,反应底物传质效果变差,最终导致 H_2O_2 产量降低。因此,为了实现产 H_2O_2 浓度的最大化,4 cm 的极板间距较为合适。

2.2.5 不同电流密度对 H_2O_2 浓度的影响

提高电流密度,可以促进阴阳两级上的氧化还原反应进行,加快反应速率,但当电流密度超过一定

的阈值反使得 H₂O₂ 的产生过程与消耗过程之间的平衡被破坏,还可能发生副反应^[33],造成了电能的浪费,因此选择合适的电流密度对电芬顿工艺至关重要。从图 10 可以看出,随着电流密度的增大, H₂O₂ 产量显著提高,然而在 25.6 mA/cm² 下过氧

H₂O₂ 的 O₂ 利用率,但高的电流密度将对应高的槽电压,而高的槽电压将引起很多阴极副反应,包括 H₂O₂ 分解,进而导致低的 H₂O₂ 产量。电流密度在 19.2 mA/cm² 的条件下, H₂O₂ 的生成量达到 59.20 mg/L,电流效率 97.42%,达到最佳效果。

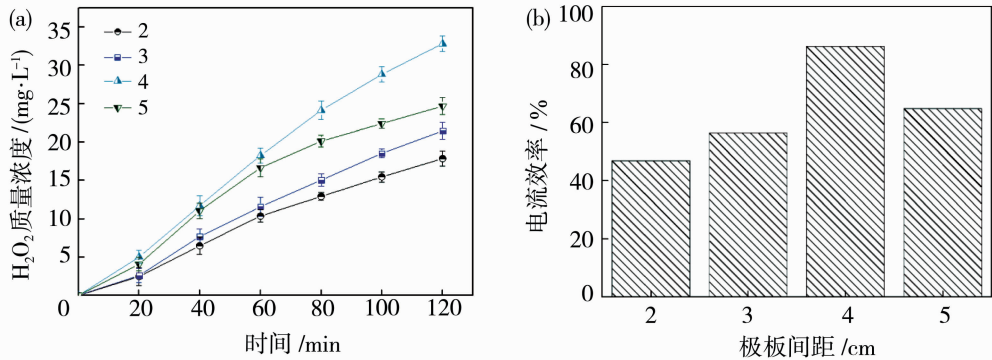


图 9 不同极板间距对 H₂O₂ 产量的影响(a)及不同极板间距下的电流效率变化(b)

Fig. 9 Effect of different plate spacing on H₂O₂ production (a); current efficiency at different plate spacing (b)

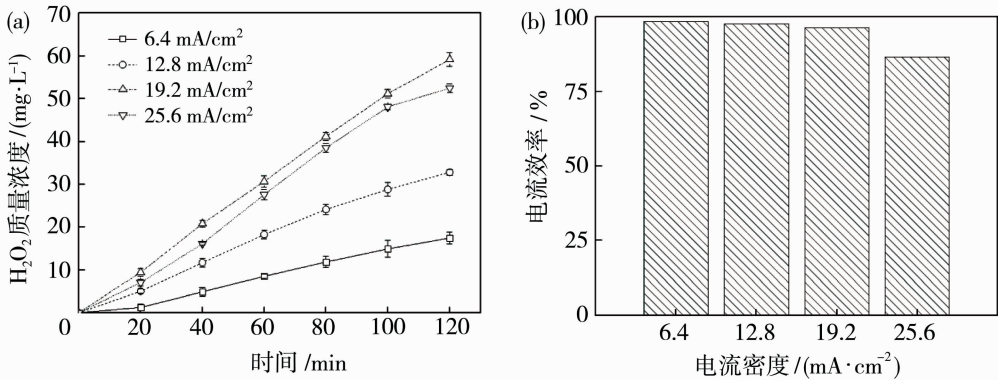


图 10 不同电流密度对 H₂O₂ 产量的影响(a)及不同电流密度下的电流效率(b)

Fig. 10 Effect of different current densities on H₂O₂ production (a); current efficiency at different current densities (b)

2.3 稳定性研究

实验中,中空纤维疏水膜与生成的 H₂O₂ 会进行接触,其表面性能的演变会影响 H₂O₂ 的生成效率。图 11 为 8 次循环实验周期 H₂O₂ 生成量的变化图,从第 1 周期至第 8 周期结束后测得 H₂O₂ 的积累量分别为 59.20 和 54.79 mg/L, H₂O₂ 的生成量下降了 7%。表 2 是中空纤维疏水膜曝气量随曝气压力的变化,从表中可以看出,经过循环使用后,在同等压力下中空纤维疏水膜曝气量有所降低。以上结果可能是由于中空纤维疏水膜与过氧化氢接触后,膜表面的添加剂或者表面活性剂被过氧化氢氧化导致膜表面的孔数量有所变化所致。图 12(a)、12(b)分别为实验前后膜丝表面 SEM 图,从图中可以看到,实验后的膜表面孔数量较实验前有所减少。

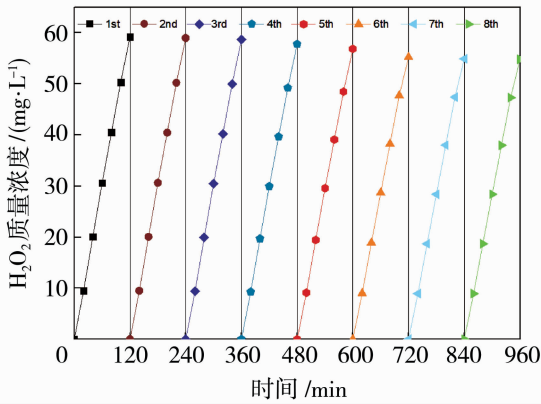


图 11 8 次循环实验 H₂O₂ 产量累积

Fig. 11 Cumulative plot of H₂O₂ production in eight cycle experiments

表 2 PTFE 中空纤维疏水膜气体传输能力的变化
Table 2 Variation of gas transport capacity of PTFE hollow fiber hydrophobic membranes

压力/MPa	曝气量/(mL · min ⁻¹)	
	循环使用前	循环使用后
0.05	10	10
0.07	20	19
0.085	30	29
0.1	40	38
0.12	50	49
0.13	60	58
0.135	70	67
0.145	80	77
0.155	90	87
0.165	100	98

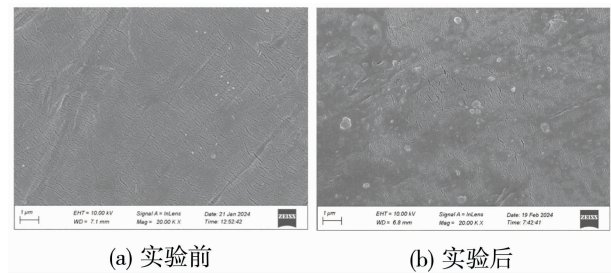


图 12 实验前、后膜丝表面 SEM 图

Fig. 12 SEM images of the membrane surface before and after the test

通过红外测试(图 13)可以观察到 1 204 和1 147 cm⁻¹左右两个吸收主峰,其主要来自于 CF₂ 基团的伸缩振动,对循环前后(PTFE₀ 及 PTFE₁)两条红外谱线进行对比可以得出结论,在反应过程中膜表面基团化学键并未发生断裂。

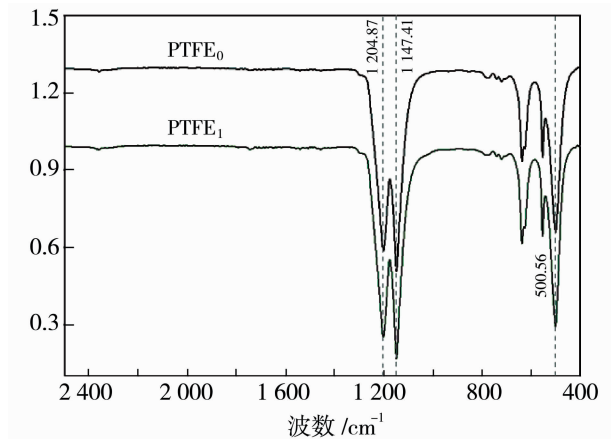


图 13 PTFE 中空纤维疏水膜循环使用前后红外谱图
Fig. 13 Infrared spectra of PTFE hollow fiber hydrophobic membranes before and after recycling

3 结论

本研究将中空纤维疏水膜引入电芬顿体系,显著提升了 H₂O₂ 的产量及利用率,并进行了稳定性分析,获得的主要结论如下:

1) 中空纤维疏水膜曝气辅助阴极,可以使氧气以微气泡形式引入液相实现高水平 O₂ 浓度,从而提高 H₂O₂ 产量。中空纤维疏水膜曝气的 H₂O₂ 的累积浓度达到 59.20mg/L,陶瓷头曝气的 H₂O₂ 累积浓度仅为 12.91 mg/L。

2) 在中间位置进行曝气(距阴极 1 cm),电流密度为 19.2 mA/cm²,极板间距为 4 cm,曝气量为 10 mL/min时,得到最佳实验结果,H₂O₂ 的生成量可以达到 59.20 mg/L,电流效率为 97.42%,其性能远高于陶瓷头曝气工艺。

3) 中空纤维疏水膜辅助阴极在线电合成 H₂O₂ 工艺体系较为稳定,8 个循环后 H₂O₂ 产量下降 7%,本研究为开发经济、高效的在线电合成 H₂O₂ 的技术路线提供了新思路。

参考文献:

[1] Chang Q, Zhang P, Mostaghimi A H B, *et al.* Promoting H₂O₂ production via 2-electron oxygen reduction by coordinating partially oxidized Pd with defect carbon [J]. *Nat commun*, 2020, 11(1): 21-78.

[2] Heidari Z, Pelalak R, Zhou M. A critical review on the recent progress in application of electro-Fenton process for decontamination of wastewater at near-neutral pH [J]. *Chem Eng J*, 2023,6(3): 4-74.

[3] Liu C, Chu Y, Wang R, *et al.* Preparation of lotus-leaf-like carbon cathode for the electro-Fenton oxidation process: Hydrogen peroxide production, various organics degradation and printing wastewater treatment [J]. *J Water Process Eng*, 2023, 5(2): 103-596.

[4] Brillas E, Martínez-huitle C A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review [J]. *Appl Catal B – Environ*, 2015, 166-167: 603-643.

[5] Ni Y Q, Zhou C X, Xing M Y, *et al.* Oxidation of emerging organic contaminants by in-situ H₂O₂ fenton system [J]. *Green Energy Environ*, 2024, 9(3): 417-434.

[6] Badellino C, Rodrigues C A, Bertazzoli R. Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide; Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxy-

- acetic acid [J]. *J Hazard Mater*, 2006, 137(2): 856-864.
- [7] Wang Z, Liu M, Xiao F, *et al.* Recent advances and trends of heterogeneous electro-Fenton process for wastewater treatment-review [J]. *Chin Chem Lett*, 2022, 33(2): 653-662.
- [8] Brillas E. Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils. A review [J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 28(4): 120-290.
- [9] Martínez-huitle C A, Rodrigo M A, Sirés I, *et al.* Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants; A critical review [J]. *Chem Rev*, 2015, 115(24): 13362-13407.
- [10] Ganiyu S O, Martínez-huitle C A, Oturan M A. Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment; Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms [J]. *Curr Opin Electroche*, 2021, 27(2): 856-864.
- [11] Cornejo O M, Sirés I, Nava J L. Cathodic generation of hydrogen peroxide sustained by electrolytic O_2 in a rotating cylinder electrode (RCE) reactor [J]. *Electrochim Acta*, 2022, 40(4): 139-621.
- [12] Zhang Y, Daniel L G, Lanzalaco S, *et al.* H_2O_2 production at gas-diffusion cathodes made from agarose-derived carbons with different textural properties for acebutolol degradation in chloride media [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 423(1): 127005.
- [13] Zhi K, Yang C, Zheng Y, *et al.* Enhanced electro-Fenton degradation of ciprofloxacin by membrane aeration [J]. *I&EC Res*, 2022, 61(23): 8141-8148.
- [14] Wu F M, Nan J, Wang T Z, *et al.* Highly selective electrosynthesis of H_2O_2 by N, O co-doped graphite nanosheets for efficient electro-Fenton degradation of *p*-nitrophenol [J]. *J Hazard Mater*, 2023, 446: 130773.
- [15] Yang X, Chen Z M, Du S C, *et al.* Cu-coupled Fe/ Fe_3C covered with thin carbon as stable win-win catalysts to boost electro-Fenton reaction for brewing leachate treatment [J]. *Chemosphere*, 2022, 293: 133532.
- [16] CHu Y Y, Su H Z, Liu C, *et al.* Fabrication of sandwich-like super-hydrophobic cathode for the electro-Fenton degradation of cefepime: H_2O_2 electro-generation, degradation performance, pathway and biodegradability improvement [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131699.
- [17] Pérez J F, Llano S J, Sáez C, *et al.* The jet aerator as oxygen supplier for the electrochemical generation of H_2O_2 [J]. *Electrochim Acta*, 2017, 246: 466-474.
- [18] Pérez J F, Llanos J, Sáez C, *et al.* The pressurized jet aerator: A new aeration system for high-performance H_2O_2 electrolyzers [J]. *Electrochem Commun*, 2018, 89: 19-22.
- [19] Nazif A, Karkhanechi H, Saljoughi E, *et al.* Effective parameters on fabrication and modification of braid hollow fiber membranes: A review [J]. *Membranes*, 2021, 11(11): 884.
- [20] Turken T, Sengur-tasdemir R, Ates-gencel I E, *et al.* Progress on reinforced braided hollow fiber membranes in separation technologies: A review [J]. *J Water Process Eng*, 2019, 32: 100938.
- [21] Ahmed T, Semmens M J, Voss M A. Oxygen transfer characteristics of hollow-fiber, composite membranes [J]. *Adv Envir Res*, 2004, 8(3): 637-646.
- [22] Bamperng S, Suwannachart T, Atchariyawut S, *et al.* Ozonation of dye wastewater by membrane contactor using PVDF and PTFE membranes [J]. *Sep Purif Technol*, 2010, 72(2): 186-193.
- [23] 张瑛洁, 马 军, 张 亮, 等. 钛盐分光光度法测定酸性染料体系中的过氧化氢 [J]. *工业水处理*, 2008, 28(11): 72-74.
- [24] Meki K, Wang Z, Jing B, *et al.* Enhanced electrochemical O_2 reduction to H_2O_2 through resilient hybrid catalysts modified with DMSO in electro-Fenton [J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 346: 127490.
- [25] Zhang C, Lu J, Liu C, *et al.* ZnO nanoparticles embedded in hollow carbon fiber membrane for electrochemical H_2O_2 production by two-electron water oxidation reaction [J]. *Environ Res*, 2022, 206: 112290.
- [26] Carboneras contreras M B, Fourcade F, Assadi A, *et al.* Electro Fenton removal of clopyralid in soil washing effluents [J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124447.
- [27] Sun W, Yao Y. Degradation of auramine-O in aqueous solution by Ti/PbO_2 -electro-Fenton process by hydrogen peroxide produced in situ [J]. *Iran J Sci Technol A*, 2020, 45(1): 145-154.
- [28] 何盈盈, 孟 建, 马亚利, 等. 宽 pH 条件下 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{ACF}$ 复合阴极类电芬顿体系降解亚甲基蓝 [J]. *化工学报*, 2017, 68(01): 305-312.
- [29] Yu F, Zhou M, Zhou L, *et al.* A novel electro-Fenton process with H_2O_2 generation in a rotating disk reactor for organic pollutant degradation [J]. *EST Lett*, 2014, 1(7): 320-324.

- [30] 陈传好, 谢 波, 任 源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93-96.
- [31] 胡红伟, 李晓燕. Fenton 催化氧化反应机理及影响因素研究进展[J]. 科技通报, 2012, 28(4): 220-222.
- [32] 王玉欢. 空气电极原位制 H_2O_2 电-Fenton 技术及其难降解有机污染物研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2022.
- [33] Li D, Zheng T, Liu Y L, *et al.* A novel electro-Fenton process characterized by aeration from inside a graphite felt electrode with enhanced electrogeneration of H_2O_2 and cycle of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [J]. J Hazard Mater, 2020, 396:122591.

Hollow fiber hydrophobic membrane-assisted cathodic enhancement of H_2O_2 on-line electrosynthesis performance study

LIU Shan, ZHAO Xuehui, WANG Mengxue

(School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Oxygen mass transfer and utilization are the key factors affecting the efficiency of electro-Fenton process. In this study, a hollow fiber membrane aeration-assisted cathodic on-line electrosynthesis of H_2O_2 process unit was constructed to enhance the oxygen transfer and concentration in the solution using hollow fiber membrane aeration to strengthen the generation efficiency of cathodic on-line electrosynthesis of H_2O_2 . The effects of process parameters such as pH, current density, polar plate spacing, aeration volume and aeration position on the online generation of H_2O_2 were investigated. The experimental results showed that the hollow fiber hydrophobic membrane aeration-assisted cathode was significantly better than the ceramic head aeration process in terms of H_2O_2 production and oxygen utilization, and under the conditions of intermediate aeration (1 cm from the cathode), aeration volume of 10 mL/min, current density of 19.2 mA/cm², and polarplate spacing of 4 cm, the production of H_2O_2 could reach 59.20 mg/L with a current efficiency of 97.42%, and the oxygen utilization rate was 1.63%. The experimental results provide important theoretical support for the development and application of hollow fiber hydrophobic membrane aeration coupled with Electro-Fenton process.

Key words: electro-Fenton; hollow fiber hydrophobic membrane; H_2O_2 ; oxygen mass transfer

(上接第 116 页)

four-channel hollow fiber substrates and used for the separation of C5 or C6 alkane mixtures. Besides, the effects of operating conditions such as temperature and pressure on the performance of the prepared zeolite membranes were investigated. For the separation of *n*-pentane/isopentane (*n*/*i*-C5) binary mixture, a *n*-C5 permeance of 1.12×10^{-7} mol/(m² · s · Pa) and the *n*/*i*-C5 separation factor of 109 were achieved at 80 °C and the feed partial pressure of 5 kPa. For the separation of *n*-hexane/trimethylpentane/dimethylpentane (*n*-C6/3MP/2MP) ternary mixture at 80 °C and the 5 kPa feed partial pressure, the membrane showed a *n*-C6 permeance of 1.83×10^{-7} mol/(m² · s · Pa) and a *n*/*i*-C6 separation factor of 132. At the same time, the operation stability under high feed partial pressure was evaluated. And the long-term stable operation can last more than 60 h. The results of this study will lay a foundation for technological innovation and upgrading in the petrochemical industry.

Key words: hollow fiber; silicalite-1 zeolite membrane; light naphtha; vapor permeation; alkane separation