

电絮凝在水处理中的研究进展

郑志勇^{1,2,3}, 徐海音^{1,2}, 宋佩佩^{1,2}, 杨朝晖^{1,2*}, 赵峰^{3*}

- (1. 湖南大学环境科学与工程学院, 湖南长沙410082;
2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 湖南长沙410082;
3. 中国科学院城市环境研究所, 福建厦门361021)

摘要:介绍了电絮凝在水处理中应用的基本原理,探讨了影响电絮凝处理效果的主要因素,采用文献计量法对电絮凝有关文献进行统计分析,概括了近几年来电絮凝技术在水处理中的具体应用,并对电絮凝的研究热点和发展趋势进行了分析和预测。

关键词:电絮凝;水处理;电化学;应用

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0029-04

Application of electrocoagulation in water treatment

ZHENG Zhi-yong^{1,2,3}, XU Hai-yin^{1,2}, SONG Pei-pei^{1,2}, YANG Zhao-hui^{1,2*}, ZHAO Feng^{3*}

- (1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China; 3. Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

Abstract: The fundamental principle of electrocoagulation is reviewed. The major influencing factors were fully discussed. The specific applications of electrocoagulation in water treatment are summarized. The hotspots and tendencies of electrocoagulation are analyzed and prospected as well.

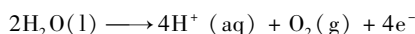
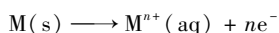
Key words: electrocoagulation; water treatment; electrochemistry; application

电絮凝是在外电场的作用下,利用可溶性阳极产生的阳离子在溶液中水解、聚合成一系列多核羟基配合物和氢氧化物,这些配合物和氢氧化物具有良好的凝聚和吸附作用,从而将污染物去除。电絮凝因其具有设备紧凑、耐负荷冲击、控制灵活、去除污染物种类多以及处理效果好等优点,在水处理中取得广泛应用。

1 电絮凝机理

电絮凝技术处理污水的反应器一般由电源、极板和污泥分离装置组成。电絮凝的原理图见图1。通电后,阳极发生氧化反应,阴极发生还原反应,主要反应式如下^[1]:

阳极:



阴极:

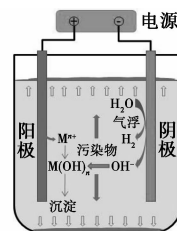
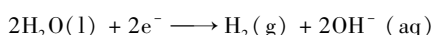
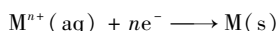


图1 电絮凝原理图

电絮凝技术处理污水的机理主要体现在絮凝作用、氧化还原作用和气浮作用。此外,电絮凝还会发生电泳迁移、吸附以及其他物理化学反应^[2]。

2 影响电絮凝处理效果的因素

电絮凝涉及复杂的物理学化学反应。影响电絮凝处理效果的因素较多,主要因素有极板间距以及组合形式、电流密度、溶液pH等。

2.1 极板间距以及组合方式的影响

极板间距主要影响极板间的电压,两者呈反比^[3],故减小极板间距能降低电压,从而有利于降低能耗,但过小的极板间距易导致短路和阻塞。

在电絮凝实际应用中,为了获得较大的极板面

收稿日期:2014-10-20;修回日期:2015-01-31

基金项目:中国科学院科技创新“交叉与合作团队”

作者简介:郑志勇(1988-),男,硕士生;杨朝晖(1963-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为环境生物技术、固体废物处理与资源化、水污染控制工程等的科学研究,通讯联系人, yzh@hnu.edu.cn;赵峰(1976-),男,博士,研究员,博士生导师,研究方向为环境电化学、污染物高效降解/定向转化、废水/废物的资源化和能源化,通讯联系人, fzha@iue.ac.cn。

积,常将极板串联或并联^[4-5],即单极并联、单极串联和双极串联。极板组合对污染物的处理效果不尽相同,双极串联处理屠宰场废水取得最好效果^[6],而和双极极板相比,单极极板去除含油废水中的有机物更具优势,因为单极极板处理费用较低^[7]。另一方面,单极串联中各极板的电流密度可精确计算,据此可计划极板更换的时间;而双极串联由于结构更为简单,替换极板简单易行,可减少因更换极板所造成的停机时间。故在确定极板类型和极板间距时,既要充分考虑极板的处理效果,也要考虑经济效益和操作、施工难度。

2.2 电流密度的影响

电流密度是运行过程中直接可调的参数。由法拉第定律知,电流密度直接影响阳极的溶解和气泡生成的速度,进而影响溶液的混合、电极的传质和污染物的分离模式。允许的最高电流密度不一定使反应器处于最有效的分离模式^[1,8],且过高的电流密度会使能耗成倍增加。另一方面,电荷加载速率会随着电流密度的增加而增大,阴极产生的 OH⁻ 未能及时与溶解的金属离子反应而进入废水中,使废水的 pH 升高^[9]。

电流密度的选择不仅取决于污染物种类和浓度,还要考虑建设和运行成本。设计过小会导致极板的面积增加,极板材料的投资增加;若过大,则会导致能耗增加,从而增加运行成本^[3]。

2.3 溶液 pH 的影响

溶液 pH 主要影响絮体种类及其表面电荷,从而影响污染物的去除^[10]。此外,pH 还能在一定程度上反映某些污染物的去除效果^[11]。pH 不同,铁/铝羟基化合物种类也不同。当 pH 较低时,阳极产生的金属阳离子与废水中的带负电荷的胶粒结合,产生电中和作用,使胶体溶解性降低而沉淀^[12]。当 pH 在中性和偏碱性时,金属氢氧化物可通过吸附去除废水中的有机物。

由铁的氧化和 Fe²⁺、Fe³⁺ 的水解反应可知,当溶液 pH 较低时,水解产物带正电荷,电荷量随 pH 的升高而减少;pH 继续升高,水解产物所带电荷由正变负。

当铝作为电极时,铝盐随着 pH 的不同,双水解进行的方向不同,产生不同的铝化合物。一般认为聚十三铝(Al₁₃)是聚合铝中的最佳絮凝成分,而聚十三铝最佳形成的 pH 可能为 5.6~6.6^[13]。

因此,为了有效去除特定污染物,溶液的 pH 必须保持在合适范围内。

3 电絮凝在水处理中的应用

电絮凝处理对象种类繁多。其中,在重金属废水和染料废水中应用最为广泛,同时,随着地下水及饮用水质量的下降,电絮凝为地下水及饮用水提供了一个可行、高效的处理方式。

采用文献计量学方法对 Web of Science 核心合集收录的电絮凝在重金属废水、染料废水和地下水及饮用水应用的文献进行统计并分析(统计截止时间 2014 年 6 月 15 日)。采用“electro-coagulation”或“electrocoagulation”为主题词搜索并排除与水处理无关的领域,建立电絮凝文献库,用常见 9 种重金属(铬、铜、锌、镍、镉、铅、锰、汞和钴)的英文单词为主题词搜索得到电絮凝在重金属废水应用的文献;用“dye”或“textile”为主题词搜索得到电絮凝在染料废水应用的文献;用“underground water”、“groundwater”、“ground water”、“potable water”、“drinking water”为主题词搜索得到电絮凝在地下水及饮用水应用的文献。

3.1 重金属废水的处理

从表 1 可以得出,电絮凝对铬和铜的处理最为常见。处理铬的原理主要是通过还原作用将 Cr⁶⁺ 还原为 Cr³⁺,从而降低铬的毒性,同时也有将铬从水体中去除的报道^[14]。电絮凝不仅仅能处理离子态的铬,也能去除络合态的铬,Durante 等^[15]应用电絮凝对含 Cr-EDTA 的皮革废水进行了处理,废水经过短时间的处理,废水中 99% 的 Cr-EDTA 得到去除。Bhatti 等^[16]对影响电絮凝去除铜的因素进行了研究,发现 pH 对铜的去除率影响最大。此外,电絮凝还有望从废水中回收铜^[17]。

表 1 电絮凝处理重金属种类分布

重金属种类	铬	铜	锌	镍	镉	铅	锰	汞	钴
所占比例/%	27.1	22.0	14.7	12.8	8.7	7.3	3.7	2.3	1.4

3.2 染料废水的处理

从表 2 可以看出,酸性染料、活性染料和分散染料电絮凝处理最为常见。从表 3 可以看出,电絮凝处理染料废水的水质指标主要是色度、COD 和 TOC。一般认为,染料发色是由发色团造成的,则色度的去除仅能反映发色团的去除,作为一种较成熟的工艺,综合水质指标(如 COD 和 TOC)应成为主要指标,再辅以其他与染料相关的指标。电絮凝能在短时间内对某些染料废水进行有效处理,Wei 等^[18]对比 3 种不同阴极的电絮凝处理含偶氮酸

黑1、蒽醌活性蓝4和氧杂蒽伊红黄的废水。处理12 min 脱色效率达到98%。

表2 电絮凝处理染料种类分布

重金属种类	酸性染料	活性染料	分散染料	碱性染料	其他染料
所占比例/%	31.2	24.8	15.6	10.1	8.3
重金属种类	直接染料	酸性媒介及酸性含媒染料	还原染料		
所占比例/%	6.4	2.8	0.9		

表3 电絮凝处理染料废水水质指标分布

重金属种类	色度	COD	TOC	浊度
所占比例/%	47.0	29.8	6.0	5.6
重金属种类	SS(悬浮固体)	总悬浮固体(TSS)	BOD5	其他
所占比例/%	2.3	1.9	1.9	5.6

注:其他指标包括毒性、总溶解固体(TDS)、硫化物、悬浮固体(SS)、电导率、碱度、凯氏氮、总固体量(TS)、氯化物和硬度。

3.3 地下水及饮用水的处理

从表4可以看出,电絮凝对地下水及饮用水的处理主要集中于砷及砷酸盐, Li等^[19]研究了当铁作为电极时,电絮凝处理去除地下水的砷的化学动力学,并建立了相应的模型。Genuchten等^[20]用铁电极作阳极,用铜网作阴极,以恒流电絮凝去除地下水中的砷,研究了电絮凝絮体的结构、反应、胶体稳定性以及砷在电絮凝中的反应。电絮凝还能有效去除地下水及饮用水中的硝酸根, Lacasa等^[21]对比了电絮凝和化学絮凝去除地下水中硝酸根的去除效果,发现与化学絮凝相比,电絮凝更能有效去除水中的硝酸根,因为硝酸根阴离子会优先吸附在逐渐增大的金属氢氧化物絮体表面。

表4 电絮凝处理地下水及饮用水中污染物分布

重金属种类	砷及砷酸盐	铬	色度	氟化物	氨
所占比例/%	38.9	5.6	5.6	5.6	5.6
重金属种类	硝酸盐及亚硝酸盐	天然有机物	镍	浊度	其他
所占比例/%	5.6	3.7	3.7	3.7	22.2

4 电絮凝技术的研究热点和趋势

4.1 电絮凝处理的对象种类增多

近年来,随着电絮凝技术的进步,适合电絮凝的处理对象增加,近5年来(2010—2014),电絮凝主要处理对象归纳如表5所示。

可以看出,电絮凝的应用非常广泛,不仅能处理工业废水,还能有效处理地下水、市政废水以及饮用

表5 近5年来电絮凝主要处理对象

处理对象	主要污染物	极板类型
电镀废水 ^[22]	镍、铜、铬	铁、铝
可溶性切削油废水 ^[23]	油类	铁、铝
饮用水 ^[24]	铬	铁、铝、铝合金
地下水 ^[19]	砷	铁
劣质、高有机物天然水 ^[9]	天然有机物(NOM)	铁
纺织废水、电镀废水、皮革废水 ^[17]	钴、铜	铁
油类废水 ^[25]	硼	铝
生活垃圾焚烧飞灰 ^[26]	重金属、可溶性盐	铝、氧化铁

水等,其中涉及的污染物种类众多,表明电絮凝得到越来越广泛的应用,这得益于电絮凝技术的日益成熟。

4.2 氢气回收有望减少电絮凝能耗

能耗是限制电絮凝广泛应用的因素之一,通过优化工艺参数可以减少能耗,此外,氢气的回收也是一种颇具前景的方式。

Phalakornkule等^[27]结合电凝器、气体分离罐和沉淀分离器,首次实现电絮凝处理染料废水的同时回收氢气,回收氢气所产生的能量为0.2 kWh/m³,实际回收量与理论产氢量相差6%~11%,部分氢气溶于出水而流失。回收氢气的产能是电絮凝所耗电能的8.5%~13.0%。电絮凝产氢需要整个系统保持密闭状态,否则不仅会减少氢气的产量,也会降低其纯度。此外,如何减少出水中溶解的氢气以提高其产量也是需要解决的问题。

4.3 电絮凝与其他工艺结合日益紧密

对于某些废水,仅用电絮凝技术处理因处理时间较长使得能耗、极板消耗较大,或者仅用电絮凝处理无法完全去除。故可将电絮凝作为前处理,提高污废水的生化性;或者作为后处理,进一步将微量、痕量污染物去除。如Cr-EDTA去除可以分为2步,第一步为破络,第二步为铬的降解。单纯电絮凝难以实现破络,故需要结合高级氧化技术,再利用电絮凝技术,从而实现Cr-EDTA的有效去除^[15]。近5年来,电絮凝与其他工艺的典型结合归纳如表6所示。

表6 电絮凝与其他工艺的典型结合

结合工艺	废水种类	主要污染物
高级氧化 ^[15]	皮革废水	Cr-EDTA
电消毒 ^[28]	城镇污水	浊度
生物反应器 ^[29]	市政污水	有机物、营养元素
电化学高级氧化过程 ^[5]	模拟废水	酒石黄

4.4 电絮凝的理论研究和模型研究日益重要

目前,大部分电絮凝去除污染物的研究局限于反复试验法(trial-and-error),缺乏电絮凝去除污染物的机理研究,主要原因是电絮凝涉及物化反应多且复杂,同时,去除机理随着污染物种类不同而不同。这使得电絮凝的去除污染物的机理研究困难。因而透彻理论研究和准确的模型研究对电絮凝的应用具有宝贵的参考价值。

响应面法(response surface methodology, RSM)、人工神经网络法(artificial neural network, ANN)和遗传算法(genetic algorithm, GA)常用于电絮凝的实验设计以及多目标最优化。由于影响电絮凝处理效果的因素较多,且各因素之间常常存在交互作用,一般需要应用响应面法确定各因素的水平,据此进行实验,得到实验数据,再用响应面法和人工神经网络法建立模型,最后应用遗传算法实验多目标最优化(如去除率和能耗)^[16]。电位-电流通用模型^[30]的建立有利于电絮凝的理论计算,同时,通过检测 pH 对电絮凝进行实时控制^[11],对电絮凝的应用具有指导意义。

参考文献

[1] Christos C, Guohua C. *Electrochemistry for the environment* [M]. New York: Springer, 2010: 245 - 261.

[2] Mollah M Y A, Morkovsky P, Gomes J A G, *et al.* Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 114(1): 199 - 210.

[3] Chen X M, Chen G H, Yue P L. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(13): 2449 - 2455.

[4] Modirshahla N, Behnajady M A, Kooshaiian S. Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation [J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 74(2): 249 - 257.

[5] Abdoulaye T, Minghua Z, Enric B, *et al.* A first pre-pilot system for the combined treatment of dye pollutants by electrocoagulation/EAOPs [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2014, 89(8): 1136 - 1144.

[6] Asselin M, Drogui P, Benmoussa H, *et al.* Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(11): 1727 - 1733.

[7] Asselin M, Drogui P, Brar S K, *et al.* Organics removal in oily bilgewater by electrocoagulation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2/3): 446 - 455.

[8] 张俊, 杨敬一, 徐心茹. 电絮凝技术处理油田含油污水的研究 [J]. *现代化工*, 2013, 33(1): 52 - 54.

[9] Dubrawski K L, Mohseni M. In-situ identification of iron electro-

coagulation speciation and application for natural organic matter (NOM) removal [J]. *Water Research*, 2013, 47(14): 5371 - 5380.

[10] Cañizares P, Jiménez C, Martínez F, *et al.* The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(1): 158 - 164.

[11] Xu H Y, Yang Z H, Zeng G M, *et al.* Investigation of pH evolution with Cr(VI) removal in electrocoagulation process: Proposing a real-time control strategy [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 239: 132 - 140.

[12] Farhadi S, Aminzadeh B, Torabian A, *et al.* Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 219: 35 - 42.

[13] 冯利, 汤鸿霄. 铝盐最佳混凝形态及最佳 pH 范围研究 [J]. *环境化学*, 1998, 17(2): 163 - 169.

[14] Li J H, Bai J, Huang K, *et al.* Removal of trivalent chromium in the complex state of trivalent chromium passivation wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 59 - 65.

[15] Durante C, Cuscov M, Isse A A, *et al.* Advanced oxidation processes coupled with electrocoagulation for the exhaustive abatement of Cr-EDTA [J]. *Water Research*, 2011, 45(5): 2122 - 2130.

[16] Bhatti M S, Kapoor D, Kalia R K, *et al.* RSM and ANN modeling for electrocoagulation of copper from simulated wastewater: Multi objective optimization using genetic algorithm approach [J]. *Desalination*, 2011, 274(1/2/3): 74 - 80.

[17] Hussain Z, Din M I, Nayab S, *et al.* Recovery of cobalt and copper from textile, electroplating and tannery effluents using electrocoagulation method [J]. *Hydrology Current Research*, 2013, 4(147): 2.

[18] Wei M C, Wang K S, Huang C L, *et al.* Improvement of textile dye removal by electrocoagulation with low-cost steel wool cathode reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192: 37 - 44.

[19] Li L, Van Genuchten C M, Addy S E A, *et al.* Modeling As(III) oxidation and removal with iron electrocoagulation in groundwater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(21): 12038 - 12045.

[20] Genuchten Van C M, Addy S E A, Peñá J, *et al.* Removing arsenic from synthetic groundwater with iron electrocoagulation: An Fe and As k-edge EXAFS study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(2): 986 - 994.

[21] Lacasa E, Cañizares P, Saez C, *et al.* Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 1012 - 1017.

[22] Akbal F, Cameç S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation [J]. *Desalination*, 2011, 269(1): 214 - 222.

[23] Izquierdo C J, Cañizares P, Rodrigo M A, *et al.* Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation [J]. *Desalination*, 2010, 255(1): 15 - 20.

PAA;在第二步的高温热处理过程中,PAA 发生热酰亚胺化反应的同时实现部分 GO 的原位热还原,最终得到 GNS/PI 复合材料。

1.1 溶液插层法(共混法)

溶液插层法是将氧化石墨溶于有机溶剂体系(DMAc、DMF 等)中,超声处理使氧化石墨充分剥离成为 GO,再加入 PAA 溶液,搅拌共混后得到复合材料的前驱体,最后经过高温热酰亚胺化即可得到 GNS/PI 复合材料。这种常规的溶液共混技术制备工艺简单,容易操作。

Chen 等^[9]采用溶液插层法得到 FGS/PI 复合薄膜,并对其力学和热学性能进行研究。图 1^[9]为质量分数分别为 1% 和 2% FGS/PI 复合薄膜的 TEM 图,由此可知,高比表面积的官能化石墨烯均匀分散在聚合物基体中。研究表明,复合薄膜的力学、热学性能均得到提高,由此可推断二者之间形成了良好的黏接和较强的相互作用力。

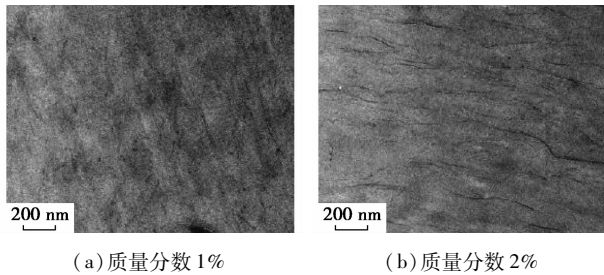


图 1 FGS/PI 复合薄膜的 TEM 图

王亚平等^[10]以 PDA(对苯二胺)和 BPDA(联苯四甲酸二酐)为单体,DMAc(二甲基乙酰胺)为溶剂,制备得到 PAA,再与 GO 经溶液共混得到前驱体 GO/PAA,经制膜和热酰亚胺化反应后得到 GNS/PI 复合薄膜,并对其热学和力学性能进行研究,研究表明,GO 得到充分剥离后均匀分散在 PI 基体中,

且与 PI 结合紧密;当石墨烯的添加量为 2% 时,薄膜的拉伸强度提高了 53%,热降解温度提高了 10℃。

1.2 原位聚合法

原位聚合法的主要过程如下:将表面改性的 GNS 均匀分散在有机溶剂体系(DMAc、DMF 等)中,在一定温度下加入等当量的二酐单体和二胺单体,反应所得溶液经热处理得到复合材料。利用原位聚合法制备 GNS/PI 纳米复合材料,可以解决 GNS 在 PI 基体中的分散和相容性问题,得到分散性良好的聚酰亚胺纳米复合材料。

陈桥等^[11]以二胺单体、二酸酐单体以及氧化石墨烯为原料,通过原位聚合的方法得到均一透明的 GO/PAA 前驱体,流延成膜后经过高温热处理,同时实现基体材料的酰亚胺化及 GO 的热还原,从而得到 GNS/PI 复合材料,并对其热学和电学性能进行研究,研究表明,GNS 可提高 PI 的低温储能模量和玻璃化转变温度,同时通过改变 GNS 的含量,可以获得导电或介电性能可控的 GNS/PI 复合材料。

Shi 等^[12]通过原位聚合法制得 GNS/PI 复合薄膜,其中 GO 的质量分数在 0.03% ~ 0.12%。图 2^[12]为复合薄膜的抗拉强度和杨氏模量随 GO 质

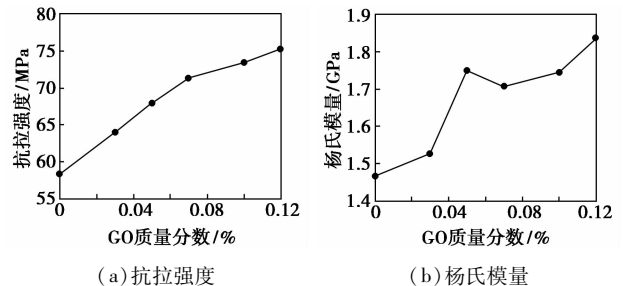


图 2 复合薄膜的抗拉强度和杨氏模量

(上接第 32 页)

- [24] Vasudevan S, Lakshmi J, Sozhan G. Studies on the Al-Zn-In-alloy as anode material for the removal of chromium from drinking water in electrocoagulation process [J]. *Desalination*, 2011, 275 (1): 260 - 268.
- [25] Isa M H, Ezechi E H, Ahmed Z, *et al.* Boron removal by electrocoagulation and recovery [J]. *Water Research*, 2014, 51: 113 - 123.
- [26] Liao W P, Yang R B, Kuo W T, *et al.* The application of electrocoagulation for the conversion of MSWI fly ash into nonhazardous materials [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 137: 157 - 162.
- [27] Phalakornkule C, Sukkasem P, Mutchimsattha C. Hydrogen recovery from the electrocoagulation treatment of dye-containing wastewater

[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (20): 10934 - 10943.

- [28] Cotillas S, Llanos J, Cañizares P, *et al.* Optimization of an integrated electrodisinfection/electrocoagulation process with Al bipolar electrodes for urban wastewater reclamation [J]. *Water Research*, 2013, 47(5): 1741 - 1750.
- [29] Nguyen D D, Ngo H H, Yoon Y S. A new hybrid treatment system of bioreactors and electrocoagulation for superior removal of organic and nutrient pollutants from municipal wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 153: 116 - 125.
- [30] Dubrawski K L, Du C, Mohseni M. General potential-current model and validation for electrocoagulation [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 129: 187 - 195. ■