



强化电絮凝技术的基础、现状和未来展望

戴常超,陈大宏,刘峻峰,黄琳琳,张 杰,冯玉杰

(哈尔滨工业大学,环境学院,城市水资源与水环境国家重点实验室,黑龙江哈尔滨 150090)

[摘要] 电絮凝技术作为一种环境友好型水处理工艺,近年来逐渐成为研究热点。在回顾了电絮凝技术的研究历史基础上,论述了强化电絮凝技术在传统电絮凝技术上的改进与发展,综述了国内外在该方向上的净水机理和新观点。重点介绍了强化电絮凝技术在电源技术、电极技术和集成技术上的研究进展,指出了强化电絮凝技术的未来发展方向,以促进该项技术的推广与应用。

[关键词] 强化电絮凝;净水机理;电源技术;电极技术;集成技术

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)01-0001-14

Foundations, present situations and future expectations of enhanced electrocoagulation

DAI Changchao, CHEN Dahong, LIU Junfeng, HUANG Linlin, ZHANG Jie, FENG Yujie

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: As an environment-friendly water treatment process, electrocoagulation has gradually become a research hotspot in recent years. On the basis of reviewing the historical development of the field of electrocoagulation, the improvement and development of enhanced electrocoagulation based on traditional electrocoagulation was discussed, and the water purification mechanism and new viewpoint were summarized at home and abroad. The research progress of power supply technology, electrode technology and integrated technology in the process of enhanced electrocoagulation were introduced. The future development direction of enhanced electrocoagulation was pointed out, so as to promote the popularization and application of this technology.

Key words: enhanced electrocoagulation; purification mechanism; power supply technology; electrode technology; integrated technology

电絮凝技术发展至今已有130余年的历史,是一种兼具化学絮凝和电化学技术特点的环境友好型水处理工艺。1889年,英国学者P. P. STOKACH首次提出了将电化学法应用在水处理过程中的理论;1901年,英国学者H. EUGENE等提出了电絮凝(Electrocoagulation)净化废水的概念,并进行了处理工厂实际废水的应用研究;1903年和1905年,美国学者J. T. HARRIS和F. B. HINKSON分别在美国获得了电絮凝水净化技术专利;1911年,美国政府搭

建了基于电絮凝技术的大型污水处理设施,并应用在俄克拉荷马州的圣莫尼卡和俄克拉荷马市,但高耗电量导致设施在1930年底全部停止运行;1946年,电絮凝技术首次大规模应用于饮用水处理中,但再次由于技术不成熟和运行费用过高的原因未得到推广使用;20世纪50年代后,美国和前苏联进行了大量深入而广泛的电絮凝技术研究,处理了河水、市政污水、石化废水和含铬废水等;21世纪初,化学絮凝剂的快速发展和大规模使用,以及不发达的电力

工业,导致电絮凝技术依旧发展缓慢;至今,伴随电化学理论的逐渐完善、科技水平的稳步提升和电力工业的快速发展,电絮凝技术的发展不再受到严重制约,再次成为水处理工艺的研究热点。

相比于化学絮凝,电絮凝技术具备以下四方面的优点^[1-3]:(1)原位反应且无二次污染。电絮凝剂是由牺牲阳极在电流通过时发生氧化电解,之后金属离子自发水解,原位生成金属氢氧化物。影响其性质的主要因素是电极材料的种类和水质特点(pH、阴阳离子和污染物种类等)。电絮凝过程不会有其他外源物质(如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等)的引入,消除了阴离子的竞争,减少了水体可能受到的干扰,利于后续处理的进行。(2)有效成分含量高。对于铝系絮凝剂,一般认为 Al_3 是聚合铝中最有效的絮凝成分。而在商用铝盐絮凝剂的水溶液中铝的主要形态为 Al_n (单体和初聚体), Al_3 质量分数一般在30%~35%。相比之下,以铝为阳极的电絮凝过程,通过电解参数和搅拌强度等因素的调控,电絮凝剂可保持高含量的 Al_3 ,最高质量分数可达到70%~80%^[4-5]。(3)污泥量少。电絮凝技术产生的絮凝剂有效成分含量更高,处理相同体积废水消耗的铁或铝的质量一般为化学絮凝的1/3。因此,产生的污泥量也会明显减少,通常情况下污泥减少量在33%以上。(4)装置简单且操作简便。电絮凝装置运行的主要参数是电流和电压,整体工艺具有高度的可自动化控制水平,运行过程中的操作、维护和管理简单便捷,对工作人员的专业需求较低。

相对来说,电絮凝技术也存在一些不可忽视的问题,这些缺点限制了该项技术的进一步发展,主要为以下4点^[6-8]:(1)电导率要求较高。在电化学技术中,保持电化学反应的进行即电流的流动,需要溶液必须具有较高的电导率^[9]。因此,溶液的电导率会直接影响整个工艺的污染物去除效率和运行成本。为了保证低能耗,目前电絮凝领域的研究多集中在工业废水(电镀废水、印染废水、餐饮废水和造纸废水等),在水源水和生活污水上的研究相对较少。(2)阳极需要定期更换:由于阳极发生电化学溶解,长时间运行会大量消耗,若不定期更换。容易导致极板的破坏并进一步对水体造成污染。(3)金属离子的残留。电絮凝过程中溶出的金属离子存在自发的水解过程,除生成具有絮凝效果的电絮凝剂外,会

有部分金属离子溶解在水中。如铁离子和铝离子的残留分别会导致水体的高色度和对人体的毒性积累,因此一般需要后处理工艺保证出水中的铁铝残留量达标。(4)阳极钝化。阳极钝化是目前限制电絮凝技术应用的主要因素。钝化膜的存在会导致阳极溶解速度减缓、电流效率降低和额外增加运行电耗。目前对于阳极钝化现象的理论解释主要为薄膜理论和吸附理论^[10-11]。薄膜理论认为阳极表面生成的复合分子氧化膜会促使其电势发生突越,极化电流会消耗在电极副反应过程(氧的析出和高价反应产物生成等),导致了阳极溶解速率的明显下降。而吸附理论认为水中的氧、氧化物等粒子会吸附在阳极表面,改变金属-溶液的界面结构,造成阳极反应的活化能升高,从而出现钝化现象。两种理论的概念相近,区别在于阳极表面具体如何变化,目前为止还没有形成统一的权威理论。

基于以上的问题,电絮凝技术的研究已经逐渐由“传统电絮凝”向“强化电絮凝”的方向发展,在保证污染物高效去除的同时,进一步缓解电极钝化并降低系统能耗,提高电絮凝技术在工程应用中的实际价值。

1 强化电絮凝理论基础

絮凝工艺在水质污染控制中有着不可替代的地位,针对各类水体(工业废水、生活污水和水源水等)的处理处置,都是不可或缺的一环。从絮凝剂的生成过程来讲,絮凝主要可划分为化学絮凝和电絮凝,通常所讲的强化絮凝主要针对的是化学絮凝。强化絮凝(Enhanced Coagulation)一词最早出现在1965年美国AWWA会刊上的一篇论文中,直到20世纪90年代,美国水工协会对其进行了定义,将强化絮凝定义为水处理常规絮凝过程中,在保证浊度去除效果的前提下,通过提高絮凝剂的投加量来实现有机物去除率提升的工艺过程^[12]。同时,在强化絮凝的基础上,又提出了优化絮凝(Optimized Coagulation)的概念,将其定义为具有多重目标的絮凝过程,包括最大化去除颗粒物和浊度、最大化去除TOC(Total Organic Carbon)和DBP(Disinfection by-products)前驱物、减小残余絮凝剂的含量、减少污泥产量和最小化生产成本^[13]。王东升等^[14]认为实际的水处理过程中强化絮凝和优化絮凝的关系为“强化

中的优化,优化中的强化”,二者密不可分,相互兼容。因此,强化絮凝和优化絮凝可统一认定为是在常规絮凝技术中的药剂、混合、凝聚和絮凝任一个环节或者多环节的强化和优化,进一步提高对水中污染物的净化效果。

与化学絮凝领域相较而言,目前电絮凝领域的研究中,并未有研究者对“强化电絮凝”进行明确的定义。因此,笔者在对强化/优化絮凝和电絮凝的常规认知基础上,对“强化电絮凝”进行了以下限定:将强化电絮凝(Enhanced Electrocoagulation)理解为是在传统电絮凝技术中的电凝聚、电气浮、电氧化和电还原任一个环节或几个环节进行强化或优化,包括但不限于电极技术、电源技术和集成技术,从而达到提高水质的目标。

为了清晰地表明强化电絮凝的发展趋势,先使用文献计量学方法对 Web of Science 核心合集收录主题为“Electrocoagulation”的论文进行了统计分析,限定出版年为“2000年—2020年(12月18日)”,限定研究方向为“Engineering Chemical”、“Engineering Sciences”、“Engineering Environmental”和“Water Resources”,对检索得到的论文建立数据库,电絮凝技术应用于环境领域的论文发表情况见图1。

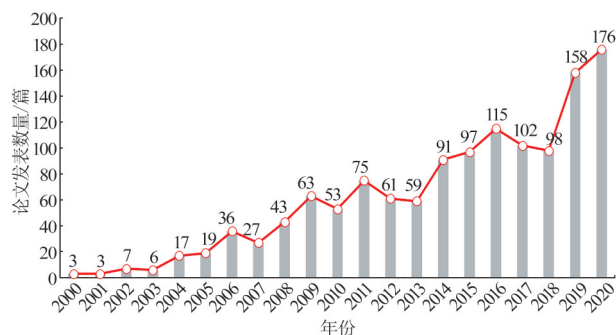


图1 电絮凝论文发表情况

Fig. 1 Publication of electrocoagulation papers

从2000年到2020年的21年时间内,在环境领域的电絮凝研究共发表论文1 309篇,整体呈现上升的趋势,表明电絮凝技术的研究确实在逐渐升温,具有稳定长远发展的可行性。从这些论文的研究内容看,七成以上的研究可划分为传统电絮凝。传统电絮凝的研究可主要划分为三方面:(1)对操作参数上的优化进行研讨,包括电解电压、电流密度、电极间距、电解时间、搅拌速率、pH、电解质和电极连

接方式等^[15-17];(2)对电絮凝可处理废水种类的扩展研究,包括工业废水(餐饮废水、染料废水、机械抛光废水、纺织废水、电镀废水、造纸废水、养殖废水和制药废水等)、生活污水、地表水和地下水等^[18-21];(3)与化学絮凝、沉淀法、溶解法和其他电化学技术(电氧化、电渗析和电吸附等)的性能对比分析^[22-25]。传统电絮凝的研究范围极广,为电絮凝的快速发展提供了坚实的理论和数据基础。

电絮凝领域的基础性研究已经逐渐趋于完善,目前这项技术的发展更需要的是对基础数据进行整合归纳形成体系,并在此基础上逐步进入下一阶段的探索发展,即由传统电絮凝迈向强化电絮凝。因此,笔者在“电絮凝”数据库的基础上,按照前文对强化电絮凝的限定,分别以“净水机理”、“电极技术”、“电源技术”和“集成技术”为类别进行整理归纳,强化电絮凝论文发表情况见图2。

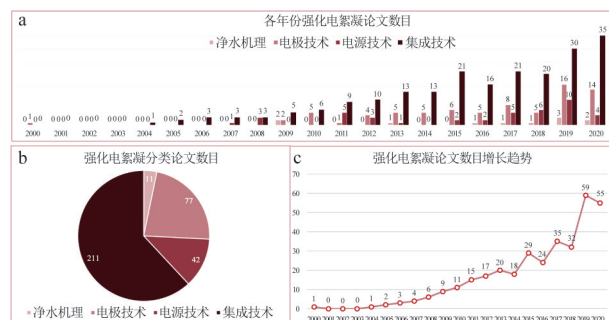


图2 强化电絮凝论文发表情况

Fig. 2 Publication of enhanced electrocoagulation papers

整体来讲,尽管近5年的数据有一些波动,但对于强化电絮凝的研究趋势是在逐渐增长的,这表明研究者的目光正在向电絮凝的新阶段转移。而从各大分类的论文数目来看,强化电絮凝的研究主要集中在集成技术上,即传统电絮凝与其他水处理工艺的组合研究,这部分研究属于电絮凝新阶段的一个基础研究,需要不断尝试各项工艺组合的可能性,是否存在优劣势互补,目前来说尚且需要长时间的摸索。电极技术和电源技术的研究成果数目相近,这方面的研究相对集成技术来说起步较晚,从2010年才开始进入到稳定的发展期。这些研究是对电絮凝领域的横向扩展,能够增强电絮凝技术的功能性,如扩展电絮凝技术可应用的区域范围和电絮凝的污泥二次再利用性等。而针对强化电絮凝净水机理新观点的研究只有11篇,尽管数量较少,但每一篇都

对电絮凝新阶段的发展尤为重要,具有指导性意义。

综上所述,电絮凝技术由“传统电絮凝”向“强化电絮凝”的发展是必然的。传统电絮凝的研究应当更多集中在对已有理论和实践基础的整合,形成一套完整的具有指导意义的规范,从而促进对强化电絮凝理论研究的更深入探索,以及在电极技术、电源技术和集成技术上的研究、筛选和评价,以达到电絮凝技术广泛使用的目标。

2 传统电絮凝净水机理

电絮凝技术的机理复杂,涉及到的领域极广,整个过程涉及到了材料学、絮凝学、环境化学、电化学和胶体界面化学等众多研究领域。但从本质上来讲,传统电絮凝的净水过程都是以电凝聚过程作为主体。尽管大量的研究论文中切实提到电气浮和电氧化还原在整个过程中也起到了不可替代的作用,但未进行深入探讨,将其仅作为整个反应体系中具有促进作用的副反应。因此,很多的研究工作都没有充分发挥出电絮凝技术本身具备的综合性,因此这也是强化电絮凝的机理研究发展方向。

电絮凝技术中的电凝聚过程是通过外加电场的作用,电极发生电化学反应,金属阳极产生具有絮凝特性的阳离子(如 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 等),并在水体中发生水解、聚合,形成一系列氢氧化物或多核羟基络合物,通过吸附、絮凝或沉淀作用去除水体中的污染物的过程^[26-27]。从这个表述上看,电凝聚过程除了絮凝剂的来源与化学絮凝不同,机理上基本一致。

经过对絮凝机理的长期研究,通常认为絮凝过程主要存在4种作用机理,示意图见图3:(1)压缩双电层。按照DLVO理论,较薄的双电层能够有效降低排斥能,当 ζ 电位达到某一临界值时,胶体失稳产生疏松的絮体,而这种状态的絮体扩散能力更强。通常压缩双电层可以通过增加溶液中反离子浓度达到减小扩散层厚度的目的。在絮凝过程中,当金属离子进入水体后,水解产生的带正电荷离子会由于静电作用进入胶体的扩散层和吸附层,由于胶核表面的总电位保持不变,就会促使吸附层中正离子增多和扩散层中正离子减少,因此扩散层变薄, ζ 电位降低,便产生了絮凝沉淀的效果。(2)吸附电中和。带有正电荷的絮凝剂水解形态会受到带有负电荷的颗粒的表面吸附作用,导致胶体的电中和脱稳。强

烈吸附作用可能是静电作用、表面络合、范德华力、氢键、共价键和离子交换吸附等。(3)吸附架桥。牺牲阳极电解后产生的高分子聚合物能够与胶粒相互吸附,长链上的活性基团能够占据一个或多个胶体颗粒表面的吸附位,这种桥接作用使水体中的胶体颗粒或者其他悬浮物聚集在一起,形成更大的絮凝体。整个过程也需要依靠氢键、静电引力和范德华力的结合作用。(4)沉淀网捕。阳极电解产生的金属离子在水解后,当其剂量超过本身溶度积时,就会形成大量的金属氢氧化物絮体。这些带有正电的氢氧化物絮体最初通常会具有较大的比表面积,因此表现出了一定的黏附能力,故而能够网捕卷带水中的胶体颗粒并迅速形成沉淀得以去除。

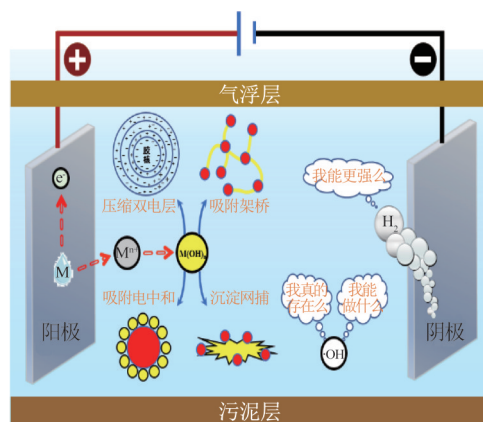


图3 电絮凝净水机理

Fig. 3 Mechanism of electrocoagulation

在传统电絮凝技术进行水处理的过程中,主要是依靠以上4种机理完成污染物的处理处置。在整个过程中,根据实际的水质特点,可能是几种机理的综合作用,也可能是其中某种机理起主要作用,最终达到净化水质的目的。

3 强化电絮凝净水机理

强化电絮凝的发展目标是充分发挥电絮凝技术的综合作用,通过对电凝聚、电气浮和电解氧化还原机理上的强化,逐步克服目前电絮凝实际应用中面临的难题。下面将从强化电凝聚气浮和强化电氧化还原两点对强化电絮凝净水机理上的新观点进行论述。

3.1 强化电凝聚气浮

电凝聚是电絮凝处理污染物的核心方式,也是电絮凝发展历程中研究者们主要探究的主题,因此

电凝聚的理论研究已经逐步成熟。单纯考虑电凝聚的净水机理,主要还是以第2章节所讲的4个理论为主。电絮凝过程中通常会伴随水电解等副反应的发生,而电气浮是一种在水电解过程中,通过阳极生成的氧气泡和阴极生成的氢气泡共同作用,使污染物上浮至液面上层从而去除的电化学过程^[28]。因此,国内早期的研究中也把电絮凝称作电凝聚气浮。

电气浮既是电絮凝水处理过程中的一个重要组成,同时也能独立作为一项水处理工艺。电气浮的概念最早是在1904年提出,但其理论的推进是极缓慢的。电气浮的整个过程可划分为气泡的生成、长大和脱离3个阶段^[29-30]。在电气浮过程中,生成的氧气泡粒径为20~60 μm,氢气泡粒径为10~30 μm,这些气泡的尺寸远小于其他气浮方式下生成的微气泡,因此表现出了更强的分离效率。气泡的生成量是符合Faraday定律的,因此可通过调节电流进行控制,更多数量的气泡便意味着更强的气浮能力。气泡的长大过程一般是通过以下3种方式进行^[31]:电极表面细小气泡的聚并;以中等气泡为中心,在其生长过程中兼并周围的细小气泡;滑移聚并,即大气泡在电极表面上升滑移时兼并中小气泡不断长大。因此,根据气泡和絮粒的特性,目前公认的两者的黏附方式主要是4种因素的综合作用^[32]:碰撞黏附作用、共聚作用、絮粒的架桥和网捕以及卷扫作用、表面活性剂的参与作用。

目前关于电气浮的机理研究一般都是脱离电凝聚过程进行的,因为两者的主要影响因素都是pH、电极材料和电流等,存在一定的干扰性,实际在电絮凝技术的应用中,两者同时进行,控制上还难以同时达到完善。因此,兼顾电凝聚和电气浮的同时有效控制是强化电絮凝研究中需要进一步发展的。如可以通过理论计算或者Comsol、Fluent软件的多物理场模拟等方式,对整体操控条件下的絮体形态和气泡质量(尺寸、密度和稳定性等)进行匹配研究,寻找工艺的最佳平衡点^[33-35]。强化电凝聚气浮的机理还有众多问题等待去研究、探索和突破,这也意味着这项技术具有更广阔的发展空间。

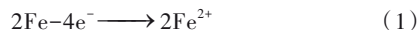
3.2 强化电氧化还原

在废水处理中,高级氧化技术对有机物的去除效果是最为显著的,而在大多数的研究中,具有电氧化能力的电絮凝工艺对有机物去除效果仅能达到

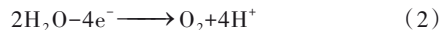
20%~30%。目前关于电氧化作用的研究多是集中于形稳阳极参与的电化学反应,而在电絮凝中涉及得很少。

2013年,D. GHERNAOUT针对电絮凝技术中的高级氧化现象提出了“a myth or a reality?”的疑问^[36],主要得到3个结论:(1)铁电絮凝过程中,不同pH范围(pH分别为2、7、12)表现出不同的机理。在pH为2时,反应方程式见式(1)~(7)。而要进行式(4)的反应生成·OH,理论上需要体系中有可生成H₂O₂的O₂存在,因此D. GHERNAOUT认为只有当pH为2时才存在生成·OH的可能性;(2)在铝电絮凝过程中,当酸性介质中加入H₂O₂时,阳极溶解的Al³⁺在阴极被还原后,会发生式(8)反应,此时会有·OH的产生;(3)在电絮凝运行的同时进行超声,存在形成更多·OH的可能性。最终,这篇综述认为截止到2013年的研究还没有足够的证据表明电絮凝过程中存在高级氧化现象,对自由基的形成需要进行更多的研究。

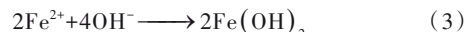
阳极反应:



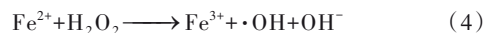
阳极反应:



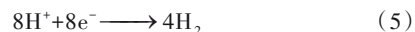
溶液反应:



溶液反应:



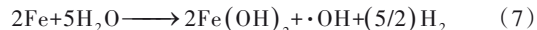
阴极反应:



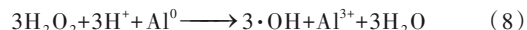
阴极反应:



总反应:



铝阳极的溶液反应:



2018年后,关于电絮凝过程中氧化还原的相关研究逐渐有了新的进展。W. BARAN等^[37]使用电絮凝法去除波兰城市废水中常见的兽用抗生素,包括青霉素(氨苄青霉素)、四环素(强力霉素)、大环内酯类(酒石酸泰乐菌素)和磺胺(磺胺噻唑钠),发现只有四环素可以通过絮凝和氧化降解最终从废水中去除,但对该过程的氧化降解途径和机理未有明确提

及。基于此,国内部分学者对该过程的氧化机理进行了深入的探究。高雪等^[38]发现,使用铁板作为阳极,在电流为0.3 A,电絮凝时间为15 min的条件下,水中四环素(TTC)能够被快速高效去除,去除率达到99.6%。这项实验检测到可被氧化降解的四环素达到41.9%,证实了铁电絮凝具有高氧化率的特点,铁电极溶出的Fe(II)能够生成氧化性物质Fe(II)-TTC、Fe(III)、Fe(III)-TTC,并与强吸附性絮凝剂 γ -FeOOH发生协同作用完成了四环素的高效去除。张严等^[39]以磺胺污染的汉江平原地下水为对象,通过猝灭自由基、厌氧电絮凝和加Fe(III)盐等对照实验,揭示了铁电絮凝降解磺胺过程中的羟基自由基氧化机制。该项研究最佳条件中初始pH为7.3±0.1,即在中性条件下也明显有 $\cdot\text{OH}$ 的生成。这与D. GHERNAOUT的推论是不相符的,说明 $\cdot\text{OH}$ 的生成并非完全由pH主导。电絮凝过程中 $\cdot\text{OH}$ 的控制因素尚需要更多的研究讨论来完善。

钱傲等^[40]研究了铁电絮凝在不同特定氧化还原电位条件(电流条件和供氧方式)下的 $\cdot\text{OH}$ 产生和污染物(苯甲酸)降解转化的机理,转变了固有的电絮凝是以电凝聚过程为主的污染物去除机理。结论可以概括为以下5点:(1)有氧化是产生 $\cdot\text{OH}$ 的必要条件,这与D. GHERNAOUT的初始推论是相近的。(2)当电流为5~30 mA时(较低电流条件,反应体系氧化还原电位较高),电絮凝系统能够保持一定程度的溶解氧,电解出的Fe(II)可以被完全氧化,且氧化过程中有 $\cdot\text{OH}$ 生成, $\cdot\text{OH}$ 的产生速率随电流增加而逐渐加快,但在控制电解出的总铁量一定时 $\cdot\text{OH}$ 的产量未受电流变化的影响。(3)当电流为50~130 mA时(高电流条件,反应体系氧化还原电位较低),电流增加, $\cdot\text{OH}$ 的产生速率和产生量都会随之增加。而当溶解氧为0 mg/L时, $\cdot\text{OH}$ 的产生也随之停止。(4)进行人为曝气供氧来维持体系的溶解氧在一定程度,当电流为50~130 mA时,阳极释放的Fe(II)能够被完全氧化, $\cdot\text{OH}$ 的产生速率随电流增加而增加。(5)铁电絮凝过程中,溶解氧供给充足可使Fe(II)被完全氧化进一步产生 $\cdot\text{OH}$,当供给不足时Fe(II)氧化不完全会导致pH升高从而抑制 $\cdot\text{OH}$ 的生成。因此,电流和溶解氧会共同控制 $\cdot\text{OH}$ 的生成。当强氧化剂 $\cdot\text{OH}$ 存在时,铁电絮凝就具有了氧化还原的能力。

目前来说,近年的研究理论和数据都表明了电絮凝过程中 $\cdot\text{OH}$ 的存在,即电絮凝技术真实具备氧化还原能力,为传统电絮凝向强化电絮凝技术的转化提供了理论基础和数据支撑,增加了对强化电絮凝技术的深入认知。当然,这里讨论的主要是强化电絮凝过程中的原位自由基产生机理,实际强化电絮凝的氧化机理不止于此,将会在后面的讨论中继续分析说明。

4 强化电絮凝技术研究现状

4.1 电源技术

4.1.1 脉冲电源

传统电絮凝最常使用的电源为直流电源,其以低电压、大电流的供电方式运行,但这种方式容易使阳极表面发生钝化,造成电极使用寿命缩短以及系统能耗增加。针对电极钝化的解决办法主要为机械清洗法、引入破钝剂和脉冲电流法。大量研究发现,将脉冲技术与传统电絮凝结合形成的脉冲电絮凝是目前解决电絮凝阳极钝化问题的最佳方式^[41]。

脉冲电絮凝是在电极板之间施加脉冲信号,使电极反应间断进行,形成“通—断—通”的模式,这种模式下牺牲阳极溶解的金属离子更易于在溶液中扩散,有利于絮体的快速形成,以及降低浓差极化、减缓电极钝化。在脉冲电絮凝的基础上,再施加周期换向电流,可有效提高阴极利用率。双极均可成为牺牲阳极,两极交替使用减轻了单极的表面钝化问题,并促进了整个系统金属离子水解生成的絮凝剂与污染物间的相互作用。但实际应用时,长期频繁的电极调换会严重损害电源的使用寿命,从另一方面提高了该技术的工程价格。因此,基于脉冲电源的强化电絮凝技术目前需要研究如何提高电源稳定性,保证系统的长期稳定运行。

王瑶^[42]使用脉冲电源进行了除氟的研究,选择铝(阳)-铁(阴)电极组合,在脉冲频率为1 000 Hz,占空比为40%,正向和反向电流密度分别为4 mA/cm²和1 mA/cm²时,氟的去除率达到83%以上,出水氟质量浓度低于1 mg/L。广州精美集团生产塑胶的电镀废水中含有高浓度Cr₂O₇²⁻、Ni²⁺和Cu²⁺等重金属离子,原系统使用化学沉降法,费用高且难以达标排放。经改造后,使用2台高压脉冲电絮凝装置并联操作,在电流密度为60.5 A/cm²下稳定运行后,污染物净化水

平达到国家标准,且产泥量更少,每月节约污水处理费用20余万元^[43]。徐国仁等^[44]考察了复极式高压脉冲电絮凝反应设备对河南省开封市某五金电镀公司的化学镀镍车间废水的处理情况,实际运行表明出水中的总镍和COD均能够达到《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)的限制要求,整套设备运行一年以上状况良好。同时,整个设备采用PLC控制系统可全自动操作,减少了人力操作可能产生的问题。将相同的设备应用于天津某电镀公司的六价铬废水处理,出水中六价铬浓度远低于排放限制,成本比投药工艺低70%,污泥量减少30%^[45]。

4.1.2 光伏电源

实际使用中,传统电絮凝的电源需要通过变压器、整流器和过滤器将交流电转换为直流电。而在电力短缺、位置偏远的地区,环境压力和经济投入等问题会导致传统电絮凝技术难以应用。虽然以目前的技术来说,光伏电源能源利用率相对较低,但其具有投资和运行成本低且更为环保的优势。因此,在特殊地区基于光伏电源的强化电絮凝技术表现出良好的可持续发展性。D. VALERO等^[46]在2008年首次进行了通过光伏阵列供电驱动的电絮凝研究,论证了直接由光伏阵列供电的电絮凝系统的可行性。李俊聪等^[47]以能直接输出低压直流电的光伏电池作为电源,使用电絮凝工艺进行了新农村微污染水体中磷的治理研究,验证了光伏电源驱动的电絮凝工艺在农村区域具有良好的实际应用价值及可持续发展前景。2017年,Shunxi ZHANG等^[48]通过光伏驱动电絮凝技术去除废水中镍,在光照强度为 $(750\pm30)\text{W/m}^2$,处理时间为40 min时,镍去除率接近100%。王航宇等^[49]进行了太阳能电池板和电絮凝设备的耦合设计及工艺优化,极板数量和光照时间是影响油田污水处理效率的主要因素,并且太阳能可提供足够反应装置稳定运行的电能,具备替代传统电絮凝电源的能力。

4.1.3 空气阴极

传统电絮凝通常是使用铁、铝和不锈钢等作为阴极,主要起到构成系统回路的作用。而空气阴极具有疏水气体扩散层,电极一侧直接暴露在空气中,从而实现无源氧扩散,并进一步进行二电子反应达到催化降解污染物的效果^[50]。田雨时^[51]通过使用辊压活性炭空气阴极,构建了迁移电场辅助空气阴极电絮凝系

统,以自主富氧方式突破了传统电絮凝电耗大和曝气束缚等问题,在处理污水处理厂初沉池生活污水的过程中,氨氮和磷酸盐去除率超过99%,COD去除率为73.5%,电能消耗为 $1.8\text{kW}\cdot\text{h/m}^3$ 。Yanxiao SI等^[52]使用空气阴极产生 $(3.7\pm0.1)\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 的 H_2O_2 ,在与 $\text{Fe}(\text{II})$ 的相互作用下间接促进了 $\text{As}(\text{III})$ 的氧化。当电流密度为 4A/m^2 时,空气阴极电絮凝的平均槽电压为1.0 V,远低于传统电絮凝的1.9 V。尽管空气阴极的价格要比不锈钢阴极高出18%,但整个系统的能耗降低了74%,更低的能耗有效促进了基于空气阴极的强化电絮凝技术的实际应用价值。

4.1.4 无线技术

传统电絮凝通常是通过欧姆接触(即导线)使电极和外电路之间建立连接,而电极在与导线相互接触时,接触界面受到的腐蚀应力较大,使得牺牲电极在接头区域更容易受到腐蚀。针对这种问题,Zhenlian QI等^[53-54]提出了无线电絮凝技术。这项技术以铁板或者铝板作为牺牲阳极和阴极,同时使用2个石墨板作为驱动电极,电场引起的电位差使阳极溶解产生电絮凝作用。这项实验证明产生的总铁浓度只与双极的几何构型有关,和电化学参数无直接关系,且平行电场放置的双极较垂直放置的双极的总铁浓度高出84.6%,"H"型双极构型能够节省超过40%的电极材料成本。这项技术的优点在于可以解决电极连接问题,并且可以设置任意数量"H"型双极装置进行工作,目前需要进一步研究更大水量下系统的可行性。

4.2 电极技术

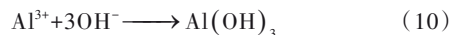
4.2.1 电极材料

电极反应是电化学技术的核心,不同电极材料具备不同的电化学特性,因此选择合适的电极能够有效提升电絮凝技术处理污染物的效率。传统电絮凝最常使用的阳极材料为铝和铁,从众多科学研究结果看,铝电极的絮凝效果更佳,而铁电极的经济适用性更强。因此,铝阳极多用于饮用水处理,铁阳极多用来处理各类工业废水和生活污水^[55]。

当阳极为铝电极时,电化学反应如下:



碱性条件下:



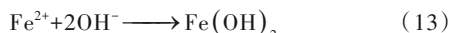
酸性条件下:



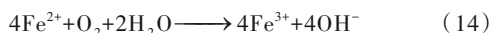
当阳极为铁电极时, 电化学反应如下:



碱性条件下:



酸性条件下:



在电絮凝领域, 研究者的目光主要集中在铁和铝上, 其他材料的研究极少。自 2010 年后, 部分学者逐步进行了其他可溶性金属阳极的研究, 如镁、锌、铜和钛等^[56-57]。D. OUMAR 等^[58]研究了镁作为阳极电絮凝耦合生物过滤技术处理垃圾渗滤液的过程, 在电流密度为 10 mA/cm^2 , 处理 30 min 后 COD 去除率和脱色率分别达到了 53% 和 85%。在美国饮用水水质标准中, 限制铝离子的质量浓度为 0.2 mg/L , 镁离子的质量浓度高达 30 mg/L , 而中国饮用水水质标准甚至对镁离子没有限定。这项研究为目前难以解决的铁铝残留问题提出了另一条解决方式, 可以通过共同使用多类型牺牲阳极保证水质污染物去除率达标, 同时金属离子残余量符合标准。M. S. SAFWAT 等^[59]使用铜电极作为阳极处理了实际印刷废水, 并与铝阳极进行了比较研究, 结果表明铜电极对污染物的去除效果优于铝电极; 当电流密度为 21 mA/cm^2 时, 铜电极比铝电极的 COD 去除率高出约 10%; 当反应进行 90 min 时, 铜电极对于总溶解性固体的去除率为 24%, 而铝电极仅能达到 7%。H. K. SHON 等^[60]首次使用了钛板作为电絮凝牺牲阳极, 在电流密度为 8.3 mA/cm^2 , 搅拌速率为 700 r/min , pH 为 4 的条件下, DOC 的去除率达到 60%~70%, 同时电解钛板生成的絮凝剂具有去除尺寸更小有机物的特点, 而且絮凝后的污泥在低温煅烧后可作为二氧化钛催化剂应用于光催化降解技术中。这项研究扩展了阳极材料的领域, 同时对于絮凝污泥的后处理提供了新的途径。基于电极材料的强化电絮凝技术表现出了更大范围且更高效的污染物处理能力, 并具备了传统电絮凝不具备的一些新型后处理手段。

除使用纯金属阳极外, 也可将金属合金作为电絮凝阳极。金属合金相对于单金属来说, 电化学性能显著改善。合金化能有效促进电极表面钝化膜的活化溶解, 增加电极使用寿命并减少系统的能耗。

D. ADELAIDE 等^[61]研究发现 Al-Mg 合金和 Al-Zn-In 合金较纯 Al 阳极表现出更优秀的废水处理效果。Al-Mg 合金处理实际硝酸盐废水 15 min 即可达到完全去除。同时, 纯 Al 阳极表面会形成稳定的氧化膜, 而合金对这种被动钝化行为的敏感性更弱, 且更易于溶解。

4.2.2 电极形状

电极的几何形状会影响反应器的构型, 除污染物去除性能上的差异外, 还会影响反应器的放大、运行及经济性。传统电絮凝研究中最常使用的为平板电极, 而近十年来学者们还进行了棒状电极、圆柱电极、旋转电极和穿孔电极等方面的研究^[62-63]见图 4。

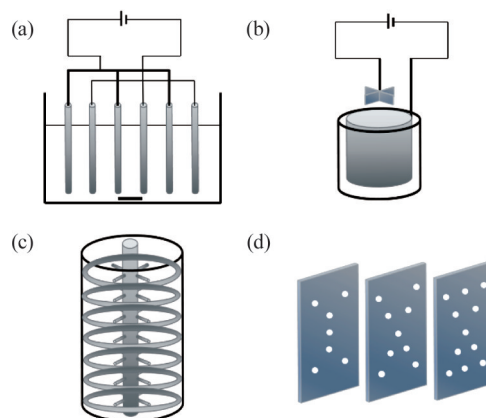


图 4 棒状电极(a)、圆柱电极(b)、旋转电极(c)、穿孔电极(d)示意

Fig. 4 Rod electrode(a), cylindrical electrode(b), rotating electrode(c), perforated electrode(d)

M. MALAKOOTIAN 等^[64]使用铁棒电极作为阳极进行了电絮凝法去除饮用水硬度的实验室研究, 如图 4(a)所示, 电极尺寸直径 2 mm 。由于棒状电极与平板电极适用的反应器构型相近, 因此处理污染物的效果也较为相近。这类电极需要完全浸没到水体内部, 并通过搅拌的方式使其均匀传质。由于金属板本身的不均匀腐蚀特性, 通常会有难以拆卸的问题。U. T. UN 等^[65]设计了一种圆柱形阳极搭配旋转叶轮阴极的电极构型处理水中氟化物。由于反应器和阳极均为圆柱形, 因此能够将阴极放置在阳极的内部。除了能使用如图 4(b)所示的旋转叶轮阴极, 也可以使用金属棒作为阴极。这种电极构型利于控制电极间距, 并且在更换电极方面也表现出一定的优势。A. S. NAJE 等^[66]设计了一种特殊的能够

同时处理纺织废水和制氢的电絮凝反应器——旋转阳极反应器,电极结构如图4(c)所示,内部为搭配叶轮的柱状阳极,外侧套入多组圆环作为阴极,这种构型下电极总活性面积可达到500 m²;同时,通过调整阳极的转速,系统总电耗仅为0.56 kW·h/m³,比传统电絮凝构型更为经济。D. O. AVANCINI等^[67]考察了电絮凝过程中穿孔电极处理废金属加工乳液的效果,穿孔电极如图4(d)所示,这些孔的存在会导致水体pH变化率增加,会更快速达到最终稳定状态;同时,孔的数量会影响污染物去除效率,孔数的增加明显增强了电絮凝系统对污染物的去除能力。研究还发现在孔附近不存在金属腐蚀现象,而孔的存在会影响电极整体腐蚀坑的平均尺寸和分布。基于电极形状的强化电絮凝技术是其实际应用的基本保障,合理的电极结构与反应器构型的搭配,在保证提升污染物的去除效率以外,能促使其实际运行的长期稳定。

4.3 集成技术

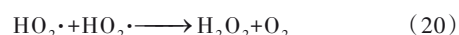
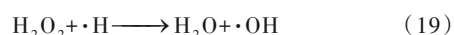
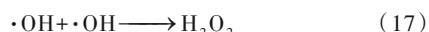
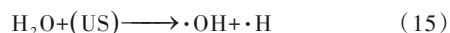
4.3.1 电絮凝-活性炭吸附技术

活性炭材料通常具有较大的比表面积,最高可超3 000 m²/g,同时其表面也具有丰富的官能团,如羟基、羧基和内酯基等,因此对各类污染物都具有极强的吸附能力。活性炭材料的前驱体种类众多(如稻壳、秸秆、树叶和木屑等),制备价格低廉且水处理效果出众。因此,考虑到电絮凝技术本身存在能耗较高的问题,基于活性炭吸附的强化电絮凝技术有利于降低系统成本。N. V. NARAYANAN等^[68]使用间歇式搅拌电絮凝反应器,研究了铁铝电极结合颗粒活性炭吸附去除合成废水中六价铬的可行性,研究发现在较低的电流密度下,添加颗粒活性炭(GAC)作为吸附剂能明显提高六价铬的去除率。M. S. SECULA等^[69]考察了4种不同商用活性炭与电絮凝联用技术与传统电絮凝技术对水溶液中靛胭脂脱色能力和运行成本上的差异,得出了与N. V. NARAYANAN相近的研究结果,在较低的电流密度和工作时间下,加入吸附剂对污染物的去除效果更佳;这种去除效率的提升根本在于活性炭材料的化学结构和性质,L27活性炭具有较大的比表面积以及丰富的酸性表面官能团,因此在耦合过程中表现出了最优异的性能;同时,在反应进行90 min时,传统电絮凝去除单位污染物的能耗为3.41 kW·h/kg,

而EC/GAC强化技术的能耗仅为1.35 kW·h/kg。因此,这种强化电絮凝技术适合替代传统电絮凝。

4.3.2 电絮凝-超声技术

超声技术能够有效提高电絮凝处理污染物过程的整体性能。超声过程可以破坏沉积在电极表面的固体层及降低电极表面双电层的厚度,减缓阳极的钝化现象;同时,能够使电极表面生成缺陷,进一步活化电极和电极反应区的离子。但超声也可能破坏胶体颗粒的结构及表面的吸附层,因此需要合理控制超声功率和频率。目前的研究发现超声能够辅助自由基的形成,机制^[70]如下:

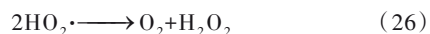
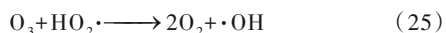
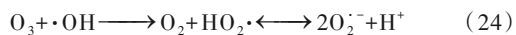
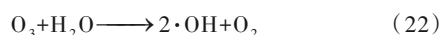
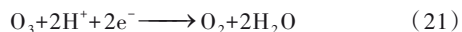


超声过程有·OH、·H和HO₂·等自由基生成,自由基的存在能够促进有机物的降解。但实际上使用超声降解有机物的研究极少。Jiangping LI等^[71]针对精细化工除磷过程中存在的问题,提出了电絮凝与超声共同处理的方法,在电絮凝最佳反应条件下超声10 min后,合成废水中的总磷由86 mg/L降低到0.4 mg/L,去除率达到99.6%,此时超声功率为4 W/cm²,频率为20 kHz;对比而言,单一电絮凝处理下污染物的去除率仅为81.3%,单独超声对污染物几乎无去除能力。超声促进了絮凝剂在溶液中的扩散,加快了电极表面钝化层的破坏,同时,超声强化了电场传递过程,降低了电絮凝体系的电位,减弱了反应体系中的浓差极化。因此,两者的协同作用有效加强了高磷废水的净化,较单一电絮凝的处理时间缩短了2倍。超声除了促进电絮凝絮体聚集和空化作用对电极表面钝化层进行清洗外,电絮凝过程中产生的大量微气泡具有增强超声空化效应的能力。余晟等^[72]使用超声-铁电阳极工艺处理300 m³/d的酯化淀粉调节池废水,整套工艺流程为“调节池+超声-电絮凝装置+滤池+活性炭滤池”,其中铁阳极电压为10 V,超声工作频率为30 kHz,此工艺运行180 d出水稳定,完全符合《淀粉工业水污染物排放标准》(GB 25461—2010)间接排放标准;经企业实际效益

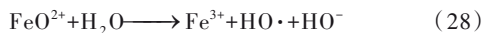
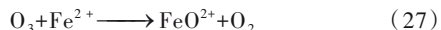
核算,运行成本减少 (0.84 ± 0.25) 元/ m^3 。

4.3.3 电絮凝-臭氧技术

臭氧是一种强氧化剂,由于臭氧分子中的氧原子具有强亲电子性和亲质子性,因此能直接氧化有机物或者无机物达到污染物快速去除的目的。而除了直接氧化污染物外,臭氧也会形成 $\cdot\text{OH}$ 等强氧化基团,进行有效和非选择性的污染物去除。臭氧产生自由基的机制如下^[73]:



何志桥等^[74]使用臭氧强化电絮凝处理直接日晒大红4BS模拟染料废水。在电流密度为 $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 O_3 流量为 $0.6 \text{ L}/\text{h}$ 条件下处理 $100 \text{ mg}/\text{L}$ 4BS,50 min后脱色率达到94%以上,所需时间比单独电絮凝工艺/臭氧工艺达到相近脱色率缩短了70 min。P. ASAITHAMBI等^[75]使用臭氧辅助电絮凝处理酒厂废水,主要考察了铁铝不同组合下联合工艺的协同效应,对色度和COD的去除率较单一电絮凝和单一臭氧技术有明显提升;当电流密度为 $3 \text{ A}/\text{dm}^2$,初始COD为 $2500 \text{ mg}/\text{L}$,臭氧流量为 $15 \text{ L}/\text{min}$ 时,COD去除率达到83%,能耗为 $5.1 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$,处理2 h后能够完全去除色度;在臭氧协同电絮凝处理污染物过程中, Fe^{2+} 与 O_3 催化反应生成中间产物 FeO^{2+} , Fe^{2+} 还会催化 O_3 分解生成 $\cdot\text{OH}$ 。具体反应机制如下:



4.3.4 电絮凝-光/电催化氧化技术

除臭氧氧化技术外,根据产生自由基的方式和反应条件的不同,高级氧化技术还包括电化学氧化、Fenton氧化和光催化氧化等。这些技术对有机污染物具有更显著的去除能力,在传统电絮凝技术组合使用后,能够相互弥补缺点,扩大可处理污染物范围,是目前具有很大发展潜力的强化电絮凝工艺之一。Sheng LIANG等^[76]发现铁阳极原位生成的 Fe^{2+} 和混合金属氧化物(MMO)阳极原位生成的 O_2 反应

得到的 $\cdot\text{O}_2^-$ 能够有效将亚磷酸盐氧化为磷酸盐。以Fe和MMO作为双阳极,电流为 100 mA ,反应60 min后,亚磷酸盐的去除率达到74.25%,而在无MMO电极参与下污染物去除率低于23.41%,在化学混凝中去除率低于5.03%。并通过电子自旋共振实验证明了 $\cdot\text{O}_2^-$ 是整个EC-EO体系中污染物更高效去除的关键。J. HEFFRON等^[77]进行了连续电絮凝和电氧化抑制饮用水中病毒的研究,发现天然有机物和浊度会抑制MS2和ΦX174两种噬菌体在电氧化阶段的处理效果,因此联用电絮凝技术作为前处理工艺有效提升了对模拟地表水中的病毒的抑制效果。J. HEFFRON推测絮凝/过滤、亚铁消毒和电氧化消毒的协同附加效应实现了更有效的病毒减少。M. BOROSKI等^[78]使用电絮凝和非均相 TiO_2 光催化联合处理制药和化妆品行业废水。电絮凝过程去除了大部分的胶体有机物和悬浮物,难降解有机物仍然存在于出水中。在随后联用多相光催化技术,难降解有机物被降解至矿化。单一电絮凝仅将初始COD为 $1753 \text{ mg}/\text{L}$ 的废水处理至 $160 \text{ mg}/\text{L}$,在联用 $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 后可将COD降低至 $50 \text{ mg}/\text{L}$ 以下。这种基于光催化的强化电絮凝技术在工业规模中表现出了潜在的应用价值。

4.3.5 电絮凝-膜生物反应器技术

膜生物反应器(MBR)是将膜分离技术与生物化学技术相结合的一种生物水处理技术,是当前处理高浓度有机废水以及中水回用最具有前途的污水处理技术之一。其特点是占地面积小、管理简单,尽管膜价格逐年有所降低,但MBR技术的成本依然是制约其发展的主要因素之一。以电絮凝作为预处理工艺则能有效增加MBR技术的膜使用寿命。因此,基于膜生物反应器的强化电絮凝技术成为了目前的研究热点之一。王祎涵等^[79]对比了EC-MBR一体式反应器与单独MBR反应器处理生活污水的水质情况,电絮凝的加入使COD、氨氮和总磷的去除率比仅运行MBR时有了明显的提升,电絮凝原位产生的 Fe^{2+} 能有效增强污泥的活性,并进一步改善污泥沉降性能。K. BANI-MELHEM等^[80]进行了电絮凝-膜生物反应器集成工艺处理中水的研究,比较了连续运行24 d下,有无电絮凝参与的膜生物反应器在恒定跨膜压力下对污染物的去除效果。结果表明,将电絮凝工艺与膜生物反应器相结合,不仅是一种有

效的中水处理方法,也是提高膜过滤过程整体性能的有效方法。组合工艺与单独膜生物反应器运行相比,膜污染降低了13%,对COD、浊度和色度等去除性能有较小的提高,而在磷酸盐去除率上有接近30%的提升。

5 总结和未来展望

强化电絮凝技术是一种符合如今时代特征的环保型水处理工艺,具有广阔的发展前景。除具有传统电絮凝的原位无二次污染、有效成分含量高、污泥量少、装置简单和易于实现自控等优点外,还表现出更广的可处理污染物范围、更高的污染物去除效率和更低的能源消耗等特点。强化电絮凝技术是在传统电絮凝技术的三个方面上进行升级:一是对机理进行了更深入的探讨,并提出了新的观点,为新型水处理技术的发展提供了理论依据;二是在电极材料/结构和反应器构型的研究上进入了全新的发展阶段;三是逐步加速了各类水处理工艺与传统电絮凝技术的紧密结合,为各类型废水的实际处理提供了更多选择性。因此,综合强化电絮凝技术当前的研究进展和发展趋势,该领域未来发展可在以下三个方面进行研究探索。

(1)深入研究强化电絮凝的机理。尽管目前对强化电絮凝的机理研究已经起步,但还有许多方面需要更深入的研究。需要对电化学过程中的电絮凝过程、电气浮过程和电解氧化还原过程之间的关系以及相互作用进行研究,对这几个过程进行优化集成,更充分地发挥电絮凝的综合作用。

(2)构建强化电絮凝的新型电极和反应器结构。强化电絮凝技术的核心为新型电极的设计研发,包括阳极的外在构型、电化学特性和阴极的材料组成、表面优化,从而强化系统内电子传递过程,以起到对污染物的更高效去除的目的。同时,需要进行与电极和集成工艺相匹配的新型反应器构型研究,达到三者的相互统一,发挥出电极、反应器和集成工艺的多重优势。将模型模拟应用到电极和反应器的设计当中,更加完善电絮凝体系的电场、流场和传质研究。

(3)完善强化电絮凝的系统性。目前强化电絮凝研究普遍还处于实验室阶段,规模小,且用水大多为合成废水,距离工程应用还有很长路要走。在未来的一段时间内,研究者们需要更多着眼于反应器规模的放大,并考虑对实际废水的处理效率,更要兼

顾经济问题,保证电絮凝技术的早日更大范围应用。

参考文献

- [1] GARCIA-SEGURA S, EIBAND M, DE MELO J V, et al. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 801: 267-299.
- [2] 周振, 姚吉伦, 庞治邦, 等. 电絮凝技术在水处理中的研究进展综述[J]. *净水技术*, 2015, 34(5): 9-15.
ZHOU Zhen, YAO Jilun, PANG Zhibang, et al. Review of research development in electrocoagulation technology in water treatment[J]. *Water Purification Technology*, 2015, 34(5): 9-15.
- [3] SINGH T S A, RAMESH S T. New trends in electrocoagulation for the removal of dyes from wastewater: A review[J]. *Environmental Engineering Science*, 2013, 30(7): 333-349.
- [4] 胡承志. 电解制备的聚合铝的形态结构与絮凝特性的研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2003.
HU Chengzhi. Study on the species, configuration, and coagulation properties of polyaluminum chloride prepared by electrolysis process[D]. Xianyang: Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, 2003.
- [5] LIU Guangjie, QU Jiuhui, TANG Hongxiao. The electrochemical production of highly effective polyaluminum chloride[J]. *Water Research*, 1999, 33(3): 807-813.
- [6] MOLLAH M Y A, SCHENNACH R, PARGA J R, et al. Electrocoagulation (EC)-Science and applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 84(1): 29-41.
- [7] AL-QODAH Z, TAWALBEH M, AL-SHANNAG M, et al. Combined electrocoagulation processed as a novel approach for enhanced pollutants removal: A state-of-the-art review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 744: 140806.
- [8] HOLT P K, BARTON G W, MITCHELL C A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(3): 355-367.
- [9] KHANDEGAR V, SAROHA A K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent-A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 128(15): 949-963.
- [10] 张以忱, 钱炯, 左继成, 等. 电絮凝水处理技术阳极优化的研究[J]. *工业水处理*, 2007, 27(3): 4-6.
ZHANG Yichen, QIAN Jiong, ZUO Jicheng, et al. Study on the anode optimization of electrocoagulation water treatment[J]. *Industrial Water Treatment*, 2007, 27(3): 4-6.
- [11] MARKUS I, NAEL Y, EDWARD P L R. Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation-A review[J]. *Water Research*, 2020, 187: 116433.
- [12] EDZWARD J K, TOBIASON J E. Enhanced versus optimized multiple objective coagulation [C]//*Chemical Water and Wastewater Treatment V*. New York: Springer Berlin Heidelberg, 1998: 113-124.

- [13] EDZWARD J K, TOBIASON J E. Enhanced coagulation: US requirement and a broader view[J]. *Water Science & Technology*, 1999, 40(9): 63-70.
- [14] 王东升, 刘海龙, 晏明全, 等. 强化混凝与优化混凝: 必要性、研究进展和发展方向[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(4): 544-551. WANG Dongsheng, LIU Hailong, YAN Mingquan, et al. Enhanced coagulation vs optimized coagulation: A critical review[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(4): 544-551.
- [15] SAHSET I, DEMIRCIOGLU N, YILDIZ Y S, et al. The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 132(2): 218-223.
- [16] KOBAYASHI M, BAYRAMOGLU M, EYVAZ M. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(1/2): 311-318.
- [17] KILANY A Y, NOSIER S A, HUSSEIN M, et al. Combined oil demulsification and copper removal from copper plating plant effluents by electrocoagulation in a new cell design[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 248: 117056.
- [18] SERGIO P C, MARCEL J G, LORENA B B T, et al. Optimization of electrocoagulation process for disperse and reactive dyes using the response surface method with reuse application[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 275: 122690.
- [19] LACASA E, CANIZARES P, SAEZ C, et al. Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 1012-1017.
- [20] AL-SANNAG M, AL-QODAH Z, BANI-MELHEM K, et al. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 749-756.
- [21] HEFFRON J, RYAN D R, MAYER B K. Sequential electrocoagulation-electrooxidation for virus mitigation in drinking water[J]. *Water Research*, 2019, 160(1): 435-444.
- [22] MEUNIER N, DROGUI P, MONTANE C, et al. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 581-590.
- [23] EL-ASHTOUKHY E S Z, AMIN N K. Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation-A comparative study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/2/3): 113-119.
- [24] ABDURRAHMAN A, CAN O T, DEMIRBAS E, et al. A comparative study of electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant[J]. *Separation & Purification Technology*, 2013, 112: 11-19.
- [25] BRUGUERA-CAASSADA C, ARAUJO R M, BRILLAS E, et al. Advantages of electro-Fenton over electrocoagulation for disinfection of dairy wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 376: 119975.
- [26] SONG Peipei, YANG Zhaohui, ZENG Guangming, et al. Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 707-725.
- [27] AN Chunjiang, HUANG Gordon, YAO Yao, et al. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 537-556.
- [28] EMAMJOMEH M M, SIVAKUMAR M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(5): 1663-1679.
- [29] KHOSLA N K, VENKATACHALAM S, SOMASUNDARAN P. Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, 21(11): 986-990.
- [30] NOERSKOV J K, BLIGAARD T, LOGADOTTIR A, et al. Trends in the exchange current for hydrogen evolution[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(3): 23-26.
- [31] 李静波. 电絮凝-微滤(EC-EF)深度处理饮用水的研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2007. LI Jingbo. Study on advanced treatment in drinking water by electrocoagulation-microfiltration(EC-EF) process[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2007.
- [32] 林辉. 脉冲电絮凝处理餐饮废水的研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2004. LIN Hui. Study on pulsed current electrocoagulation for restaurant wastewater treatment[D]. Wuhan: Wuhan University, 2004.
- [33] 宋佩佩. 电絮凝技术处理砷梯废水机理及多物理场数值模拟的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2017. SONG Peipei. Mechanism study and numerical simulation of multi-physics involved in electrocoagulation process for arsenic and antimony removal from wastewaters[D]. Changsha: Hunan University, 2017.
- [34] HAKIZIMANA J N, GOURICH B, CHAFI M, et al. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches[J]. *Desalination*, 2017, 404: 1-21.
- [35] MCBEATH S T, NOURI-KHORASANI A, MOHSENI, et al. In-situ determination of current density distribution and fluid modeling of an electrocoagulation process and its effects on natural organic matter removal for drinking water treatment[J]. *Water Research*, 2020, 171: 115404.
- [36] GHERNAOUT D. Advanced oxidation phenomena in electrocoagulation process: A myth or a reality? [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2013, 51(40/41/42): 7536-7554.
- [37] BARAN W, ADAMEK E, JAJKO M, et al. Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation[J]. *Chemosphere*, 2018, 194: 381-389.
- [38] 高雪, 吕建波, 苏润西, 等. 电絮凝法去除水中四环素的效能及

- 机理[J]. 环境工程学报, 2019, 13(4): 826-834.
- GAO Xue, LÜ Jianbo, Su Runxi, et al. Performance and mechanism of electrocoagulation process for tetracycline removal from water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(4): 826-834.
- [39] 张严, 魏桃员, 符文晶, 等. 铁电絮凝产羟基自由基氧化降解地下水中的磺胺[J]. 环境工程学报, 2019, 13(4): 871-877.
- ZHANG Yan, WEI Taoyuan, FU Wenjing, et al. Hydroxyl radical induced by iron electrocoagulation for oxidative degradation of sulfonamide in groundwater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(4): 871-877.
- [40] 钱傲. 电化学水处理体系在特定条件下对污染物的转化新机理[D]. 武汉: 中国地质大学, 2019.
- QIAN Ao. New mechanisms of contaminants transformation by electrochemical water treatment systems under specific conditions [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2019.
- [41] QUE N H, KAWAMURA Y, WATARI T, et al. Nanosecond pulse used to enhance the electrocoagulation of municipal wastewater treatment with low specific energy consumption [J]. Environmental Technology, 2019, 42(14): 1-9.
- [42] 王瑶. 脉冲电絮凝处理农村含氟和砷饮用水源水的效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- WANG Yao. Study on the efficiency of pulsed electric flocculation for treatment of rural fluoride and arsenite drinking water source water [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [43] 周义文, 周义斌, 陈丽雯, 等. 高压脉冲电絮凝技术在工业废水处理中的应用[J]. 中国环保产业, 2016(6): 16-19.
- ZHOU Yiwen, ZHOU Yibin, CHEN Liwen, et al. Application of high voltage, pulse and electrocoagulation technology in industrial effluent treatment [J]. China Environmental Protection Industry, 2016(6): 16-19.
- [44] 徐国仁, 沈天, 马莹莹, 等. 高压脉冲电凝技术处理化学镀镍废水[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(23): 1284-1287.
- XU Guoren, SHEN Tian, MA Yingying, et al. Treatment of wastewater discharged from electrodes nickel plating process by high-voltage pulsed electrocoagulation [J]. Electroplating & Finishing, 2017, 36(23): 1284-1287.
- [45] 徐国仁, 颜真, 江博涵. 高压脉冲电絮凝和交变电场水处理技术在电镀企业水资源管理中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(4): 216-219.
- XU Guoren, YAN Zhen, JIANG Bohan. Application of high-voltage pulsed electrocoagulation and alternating electric field water treatment techniques in water resource management of electroplating plant [J]. Electroplating & Finishing, 2017, 36(4): 216-219.
- [46] VALERO D, ORITZ J M, EDUARDO E, et al. Electrocoagulation of a synthetic textile effluent powered by photovoltaic energy without batteries: Direct connection behaviour [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008, 92(3): 291-297.
- [47] 李俊聪, 黄尚雄, 吴东亮, 等. 电絮凝法去除新农村微污染水体中磷的研究[J]. 广东化工, 2012, 39(11): 147-148.
- LI Juncong, HUANG Shangxiong, WU Dongliang, et al. Removal phosphorus from new rural micro-contamination water body by electrocoagulation [J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(11): 147-148.
- [48] ZHANG Shunxi, YANG Xiaohong, CHENG Qunpeng, et al. Treatment of wastewater containing nickel by electrocoagulation process using photovoltaic energy [J]. Environmental Engineering Science, 2017, 35(5): 484-492.
- [49] 王宇航, 黄秋阳, 卫治安, 等. 关于太阳能耦合电絮凝处理沿海油库含油污水的研究[J]. 中国水运, 2017, 17(8): 173-174.
- WANG Yuhang, HUANG Qiuyang, WEI Zhian, et al. Study on the treatment of oily wastewater from coastal oil depots by solar energy coupled electrocoagulation [J]. China Water Transport, 2017, 17(8): 173-174.
- [50] MAITLO H A, KIM J H, KIM K H, et al. Metal-air fuel cell electrocoagulation techniques for the treatment of arsenic in water [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 207: 67-84.
- [51] 田雨时. 空气阴极电絮凝系统优化及对污水中磷的去除效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- TIAN Yushi. Optimization of air-cathode electrocoagulation system and removal efficiency of phosphorus in sewage [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [52] SI Yanxiao, LI Guanghe, ZHANG Fang, et al. Energy-efficient oxidation and removal of arsenite from groundwater using air-cathode iron electrocoagulation [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2017, 4(2): 71-75.
- [53] QI Zhenlian, YOU Shijie, REN Nanqi. Wireless electrocoagulation in water treatment based on bipolar electrochemistry [J]. Electrochimica Acta, 2017, 229: 96-101.
- [54] QI Zhenlian, ZHANG Jinna, YOU Shijie. Effect of placement angles on wireless electrocoagulation for bipolar aluminum electrodes [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2018, 12(3): 9.
- [55] LEE S Y, GAGNON G A. Review of the factors relevant to the design and operation of an electrocoagulation system for wastewater treatment [J]. Environmental Reviews, 2014, 22(28): 421-429.
- [56] FAJARDO A S, RODRIGUES R F, MARTINS R C, et al. Phenolic wastewaters treatment by electrocoagulation process using Zn anode [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 275: 331-341.
- [57] EL-GHENYMY A, ALSHEYAB M, KHODARY A, et al. Corrosion behavior of pure titanium anodes in saline medium and their performance for humic acid removal by electrocoagulation [J]. Chemosphere, 2020, 246: 125674.
- [58] OUMAR D, PATRICK D, GERARDO B, et al. Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill leachate [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 181: 477-483.
- [59] SAFWAT M S, AHMED H, EHAB R. Electrocoagulation/electro-

- flotation of real printing wastewater using copper electrodes: A comparative study with aluminum electrodes [J]. *Separation Science & Technology*, 2019, 54(1): 183-194.
- [60] SHON H K, PHUNTSO S, VIGNESWRAN S, et al. Preparation of titanium dioxide nanoparticles from electrocoagulated sludge using sacrificial titanium electrodes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(14): 5553-5557.
- [61] ADELAIDE D, CARMEL B B. The removal of phosphates using electrocoagulation with Al-Mg anodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 846: 113161.
- [62] EL-ASHTOUKHY E S Z, ZEWAİL T M, AMIN N K. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by electrocoagulation using a horizontal expanded Al anode [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2010, 20(1/2/3): 72-79.
- [63] YE Xiaokun, ZHANG Junya, ZHANG Yan, et al. Treatment of Ni-EDTA containing wastewater by electrocoagulation using iron scraps packed-bed anode [J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 304-313.
- [64] RAOUL T S, DARCHEN A. Investigation and optimization of a new electrocoagulation reactor with horizontal bipolar electrodes: Effect of electrode structure on the reactor performances [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(4): 4546-4554.
- [65] UN U T, KOPARAL A S, BAKIR O U. Fluoride removal from water and wastewater with a batch cylindrical electrode using electrocoagulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 110-115.
- [66] NAJE A S, AJEEL M A, MAHDI R I, et al. Enhancement of ionic mass transfer coefficient using a unique electrocoagulation reactor with rotating impeller anode [J]. *Separation Science & Technology*, 2019, 55(6): 1167-1176.
- [67] AVANCINI D O, PERINI M E, SERGIO D S P P. Electrocoagulation using perforated electrodes: An increase in metalworking fluid removal from wastewater [J]. *Chemical Engineering & Processing-Process Intensification*, 2019, 139: 113-120.
- [68] NARAYANAN N V, GANESAN M. Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1): 575-580.
- [69] MALAKOOTIAN M, MANSOORIAN H J, MOOSAZADEH M. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water [J]. *Desalination*, 2010, 255(1/2/3): 67-71.
- [70] NAJE A S, CHELLIAPAN S, ZAKARIA Z, et al. Electrocoagulation by solar energy feed for textile wastewater treatment including mechanism and hydrogen production using a novel reactor design with a rotating anode [J]. *RSC Advance*, 2016, 6(12): 10192-10204.
- [71] LI Jiangping, SONG Chen, SU Yixin, et al. A study on influential factors of high-phosphorus wastewater treated by electrocoagulation-ultrasound [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2013, 20(8): 5397-5404.
- [72] 俞晟. 超声-电絮凝联合处理高磷改性酯化淀粉废水 [J]. *苏州职业大学学报*, 2019, 30(3): 39-45.
- YU Sheng. Treatments of electrocoagulation with ultrasonic on wastewater of esterized starch containing high phosphorus content [J]. *Journal of Suzhou Vocational University*, 2019, 30(3): 39-45.
- [73] HERNANDEZ O M, PONZIAK T, BARRERA D C, et al. Use of a combined electrocoagulation-ozone process as a pre-treatment for industrial wastewater [J]. *Desalination*, 2010, 250(1): 144-149.
- [74] 何志桥, 裴建平, 宋爽, 等. 臭氧强化电絮凝处理直接耐晒大红4BS模拟染料废水 [J]. *化工学报*, 2007, 58(10): 159-165.
- HE Zhiqiao, QIU Jianping, SONG Shuang, et al. Ozonation-enhanced electrocoagulation for removal of C.I. Direct Red 23 in aqueous solution [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2007, 58(10): 159-165.
- [75] ASAITHAMBI P, SUSREE M, SARAVNATHAMIZHAN R, et al. Ozone assisted electrocoagulation for the treatment of distillery effluent [J]. *Desalination*, 2012, 297: 1-7.
- [76] LIANG Sheng, ZHENG Wenxiao, ZHU Liuyi, et al. One-step treatment of phosphite-laden wastewater: A single electrochemical reactor integrating superoxide radical-induced oxidation and electrocoagulation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 5328-5336.
- [77] HEFFRON J, RYAN D R, MAYER B K. Sequential electrocoagulation-electrooxidation for virus mitigation in drinking water [J]. *Water Research*, 2019, 160: 435-444.
- [78] BOROSKI M, RODRIGUES A C, GARCIAB J C, et al. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(1): 448-454.
- [79] 王祎涵, 明月. EC-MBR 一体式反应器处理生活污水的试验研究 [J]. *节能*, 2019, 38(12): 153-156.
- WANG Yihan, MING Yue. Experimental study on treatment of domestic sewage in EC-MBR integrated reactor [J]. *Energy Conservation*, 2019, 38(12): 153-156.
- [80] BANI-MELHEM K, SMITH E. Grey water treatment by a continuous process of an electrocoagulation unit and a submerged membrane bioreactor system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 198/199: 201-210.
-
- [作者简介] 戴常超(1993—), 博士。电话: 18345173846, E-mail: 1019020674@qq.com。通讯作者: 冯玉杰, 教授, E-mail: yujief@hit.edu.cn。
- [收稿日期] 2021-11-04(修改稿)