

王亚超,张广,张欣桐,等. 基于铝与石墨阴极调控对比的铝电絮凝工艺对水中磷酸盐的去除[J]. 净水技术,2025,44(2): 112-123.

WANG Y C, ZHANG G, ZHANG X T, et al. Aluminum electrocoagulation process for phosphates removal in water based on aluminum and graphite cathodes regulation[J]. Water Purification Technology,2025,44(2):112-123.

基于铝与石墨阴极调控对比的铝电絮凝工艺对水中磷酸盐的去除

王亚超¹,张广¹,张欣桐¹,李杰¹,张浩²,吕建波^{1,*}

(1. 烟台大学土木工程学院,山东烟台 264005;2. 上海凯泉泵业<集团>有限公司,上海 201804)

摘要 【目的】为了解决污水中磷的过量排放导致的水体富营养化,以源头治理作为减少磷污染的重要举措。【方法】文章采用铝电絮凝(Al-EC)技术去除水中磷,然而传统铝-铝电絮凝(Al-Al EC)存在电极损失、电耗、产泥量大的问题。文中通过将阴极更换为石墨惰性材料,使得Al电絮凝过程中的电极损失、电耗、产泥量大大降低,同时保持了良好的除磷效果,有效实现同步减污降耗的目的。研究了主要因素(电流密度、初始pH和NaCl浓度)对2种Al-EC的影响规律。利用扫描电子显微镜/能量色散X射线光谱、X射线衍射、马尔文Zeta电位仪测定Zeta电位、析氢曲线的测定和比表面积检测法(BET)对比2种Al-EC絮凝的差异。【结果】Al-Al EC产生的絮体为三水铝石,铝-石墨电絮凝(Al-G EC)产生的絮体为勃姆石;Al-G EC的Zeta电位比Al-Al EC的Zeta电位高,有利于去除带负电荷的磷酸盐;铝阴极的析氢反应(HER)活性(644 mV)明显高于石墨阴极(1 095 mV),因此,Al-G EC运行过程中pH低于Al-Al EC的pH;Al-G EC絮体的孔径以及BET比表面积比Al-Al EC小。因此,Al-Al EC絮体含水率更高。【结论】Al-G EC是一种较有应用前景的电絮凝技术,其相较于Al-Al EC有更低的运行成本以及较好的去除效率。

关键词 除磷 铝电絮凝 石墨阴极 调控 减污降耗

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2025)02-0112-12

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.02.013

Aluminum Electrocoagulation Process for Phosphates Removal in Water Based on Aluminum and Graphite Cathodes Regulation

WANG Yachao¹, ZHANG Guang¹, ZHANG Xintong¹, LI Jie¹, ZHANG Hao², LÜ Jianbo^{1,*}

(1. School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China;

2. Shanghai Kaiquan Pump Industry <Group> Co., Ltd., Shanghai 201804, China)

Abstract [Objective] In order to solve the eutrophication of water bodies caused by excessive discharge of phosphorus in wastewater, source treatment is used as an important measure to reduce phosphorus pollution. [Methods] In this paper, aluminum electrocoagulation (Al-EC) technology was used to remove phosphorus from water. However, the traditional aluminum-aluminum electrocoagulation (Al-Al EC) had the problems of large electrode loss, high power consumption, and high mud production. In this paper, by replacing the cathode with inert graphite material, the electrode loss, power consumption, and mud production in the Al electrocoagulation process were greatly reduced, while it had a good phosphorus removal effect, effectively realizing the purpose of simultaneous pollution reduction and consumption reduction. The influence of main factors (current density, initial pH and NaCl concentration) on the two kinds of Al-EC was investigated, the differences in the flocs of the two kinds of Al-EC were compared by using scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, determination of zeta potential by Malvern zeta potential meter, hydrogen evolution reaction (HER) activity, and the BET method. [Results] The results indicated that the

[收稿日期] 2024-01-06

[基金项目] 山东省自然科学基金(ZR2019MEE046)

[作者简介] 王亚超(1995—),女,硕士,研究方向为电絮凝技术和电氧化-电絮凝耦合技术对污染物的去除效能与机理研究,E-mail:15149328010@163.com。

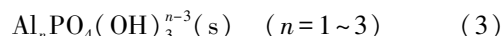
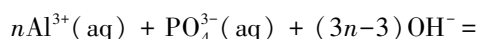
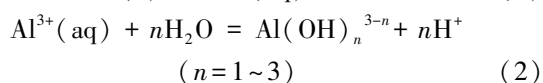
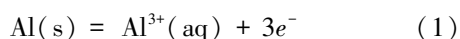
[通信作者] 吕建波(1976—),男,教授,研究方向为新型高效电化学和光电化学水处理技术及其装备的研发,E-mail:jianbo98@126.com。

flocs produced by Al-Al EC were trihydrate alumina, and the flocs produced by Al-graphite electrocoagulation (Al-G EC) were boehmite. The zeta potential of Al-G EC was higher than that of Al-Al EC, which was conducive to the removal of negatively charged phosphates. And the hydrogen evolution reaction (HER) activity of the aluminum cathode (644 mV) was significantly higher than that of the graphite cathode (1,095 mV), so the Al-G EC had lower pH than that Al-Al EC, and the pore size as well as the BET specific surface area of the Al-G EC flocs were smaller than that of Al-Al EC, resulting in a higher water content in the Al-Al EC flocs. [Conclusion] Al-G EC is a promising electrocoagulation technology with lower operating cost and better removal efficiency than Al-Al EC.

Keywords phosphorus removal aluminum electrocoagulation(Al-EC) graphite cathode regulation pollution and consumption reduction

磷是生物体中不可或缺的营养元素,然而水体中过量的磷会造成水体富营养化。水体富营养化可使得浮游生物和淡水藻类大量繁殖,水的含氧量下降,水质恶化浑浊,鱼虾难以生存。大量的淡水藻类长期受到污染又会产生大量的藻毒素,如蓝绿藻类有明显的致肝癌作用。对于受磷限制的自然水体,藻华和富营养化可以通过磷源控制来缓解^[1]。我国的许多江河湖泊都有不同程度的磷污染,给渔业捕捞、海产养殖造成巨大经济损失^[2]。磷也会对人的皮肤造成直接危害,引发各种皮肤炎症。磷化物则会导致呕吐、腹泻、头痛甚至中毒死亡^[3]。控制源头磷排放是减少水体富营养化的重要举措。工业废水和生活污水中含有各种形态的磷,其中正磷酸盐是水中磷的主要形态,如何高效去除水中的磷一直是水处理领域关注的热点问题。常见的除磷方法主要包括:生物处理法^[4]、化学沉淀法^[5]、吸附法^[6]和电絮凝(EC)法^[7]等。传统的方法有以下缺点:耗时长、去除效率低、操作成本高,消耗额外的化学品以及产生大量的二次污染物。目前,EC是一种新兴的技术,由于它能够快速有效地去除水中的磷而不需要添加化学试剂,受到越来越多的关注。

在EC过程中,Fe、Al等阳极溶解的金属离子与阴极产生的氢氧根反应生成的羟基配合物可以作为高效絮凝剂。以Al阳极为例(图1),Al的阳极溶解、羟基化铝的形成和磷酸盐的去除可以用式(1)~式(3)说明。电解生成的Al³⁺和羟基生成羟基化铝形态[如Al(OH)₂⁺、Al(OH)₂⁺、Al₂(OH)₂⁴⁺、Al₇(OH)₁₇⁴⁺和Al(OH)₄⁻]与磷酸盐快速反应,形成无定形的Al(OH)₃絮凝体/沉淀物。



EC不仅有着同化学絮凝相同的作用,而且在阴极产生的氢气也有一定的气浮作用,以及存在氧化还原作用,因此对于水中很多污染物都有较好的去除效果^[8]。在铝-铝电絮凝(Al-Al EC)的研究中,大多只关注EC对污染物的去除效果,而忽略了阴极的影响。基于上述考虑,本文将传统Al-Al EC中阴极替换为惰性材料——石墨,比较了Al-Al EC和铝-石墨电絮凝(Al-G EC)2种体系的除磷效果和运行成本等差异,以期Al-EC技术用于实际工程的同步减污降耗提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 化学药剂及配制模拟废水

氯化钠(NaCl)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)均为分析纯化学药剂,未经进一步纯化,磷酸二氢钾(KH₂PO₄)为优级纯化学药剂,上述药品均购自国药化学试剂有限公司;四水合钼酸铵(Na₂MoO₄·4H₂O)、酒石酸锑钾(C₈H₄K₂O₁₂Sb₂·1/2H₂O)均为分析纯化学药剂且购自阿拉丁公司。Al极板(纯度为99.99%)与石墨极板分别由河北润德金属公司和光辉石墨公司提供。此外,使用NaOH和HCl溶液来调节模拟废水的初始pH(pH_i)。在试验中,将KH₂PO₄和NaCl溶解在去离子水中,通过投加不同量的KH₂PO₄得到不同磷浓度的模拟废水。

1.2 试验设置和程序

试验室中所有试验均在1L烧杯中进行。用极板架将极板固定,并架在1L的烧杯上,每块极板与溶液的接触面积为9.5cm×9.0cm,利用磁力搅拌器将溶液充分混合,阳极和阴极的间隙距离均为1cm,试验装置如图2所示。Al板用作阴极或阳极,在使用前用砂纸摩擦打光,用自来水冲洗后,再用去离子水冲洗3遍,使得Al极板表面没有Al粉末。直流电源进行恒流电解时,采用Seven Compact

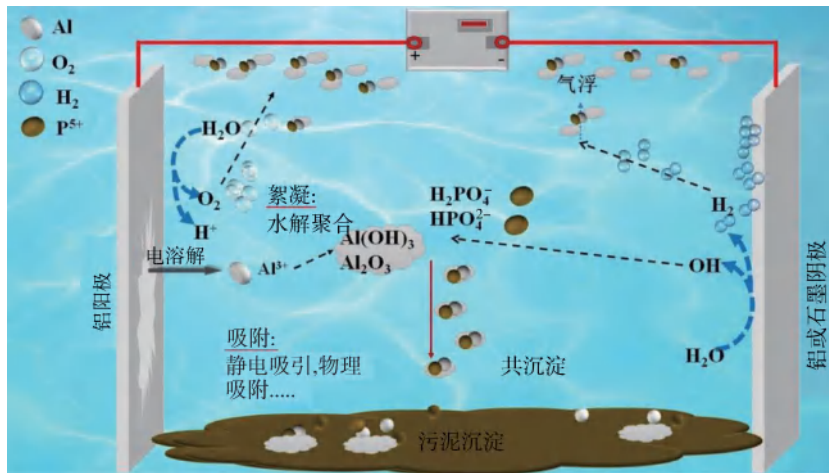


图 1 EC 除磷的机理

Fig. 1 Mechanism of EC for Phosphorus Removal

型 pH 计(上海梅特勒托利多国际贸易有限公司)记录试验过程中 pH 的变化。

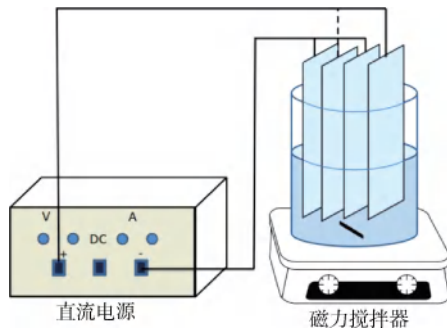


图 2 试验装置

Fig. 2 Experimental Setup

1.3 分析方法

在不同的时间间隔从反应器中采集水样,并在分析前通过 0.22 μm 醋酸纤维素膜过滤器进行过滤,同时记录电压和 pH 变化。分析仪器:采用钼酸铵分光光度法测定水样中的总磷;利用马尔文 Zeta 电位仪测得溶液中絮体的 Zeta 电位;通过辰华电化学工作站测定电极的电化学阻抗谱和析氢曲线;采用 X 射线衍射仪(XRD)测定 EC 过程产生的絮体的晶体结构;采用扫描电子显微镜/X 射线能量色散光谱仪(SEM/EDX)对絮体微观形貌及元素占比进行分析;利用比表面积分析仪测定絮体的比表面积(BET)。通过对反应前后的极板称重得到极板损失量,湿污泥重量为中速定性滤纸过滤后的污泥重量,干污泥重量是将湿污泥在烘箱 105 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重获得[若无明确交代,配制废水初始 pH(pH_i)值均

为 7,磷酸盐质量浓度为 1 mg/L,电流密度为 2.5 A/m^2 ,极板间距为 1 cm,NaCl 浓度为 10 mmol/L]。

2 结果与讨论

2.1 主要因素对 Al-Al EC 和 Al-G EC 性能的影响

2.1.1 电流密度的影响

电流密度在 EC 过程中至关重要,是可以直接控制的操作参数。运行电流决定了絮凝剂产生量、气泡产生率、絮体的形成大小,这些因素会影响 EC 的处理效率^[9-11]。电流密度与 EC 过程中阳极的溶解程度成正比,决定了 EC 过程中混凝剂的产生速率与产生量,从而影响阳极传质过程和污染物去除效率^[12]。本文研究了电流密度为 1.25、2.50、5.00 A/m^2 时对磷酸盐去除率和运行成本的影响。

图 3(a) 显示了不同电流密度下的 2 种 Al-EC 对磷酸盐的去除率,在电流密度为 1.25、2.50、5.00 A/m^2 下的 Al-Al EC 最终除磷效率分别为 96.7%、93.9%、90.5%,Al-G EC 最终除磷效率分别为 96.8%、93.8%、91.8%。由图 3(a)可知,2 种 Al-EC 对磷酸盐的去除效果并无明显差异,但随着电流密度增大对磷酸盐去除速率变快,研究^[13]表明,加大电流密度可提高对阴离子的去除速率。

图 3(b) 为不同电流密度对电耗与极板损失的影响,在相同溶液中,电流密度越大,电压越大,从而电耗也越大,Al-Al EC 的电耗分别为 0.016 3(1.25 A/m^2)、0.027 1(2.50 A/m^2)、0.093 5(5.00 A/m^2) $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$,而 Al-G EC 的电耗分别为 0.009 2(1.25 A/m^2)、0.019 0(2.50 A/m^2)、0.092 (5.00 A/m^2) $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 。值得关注的是,在相同电流密度下的 Al-

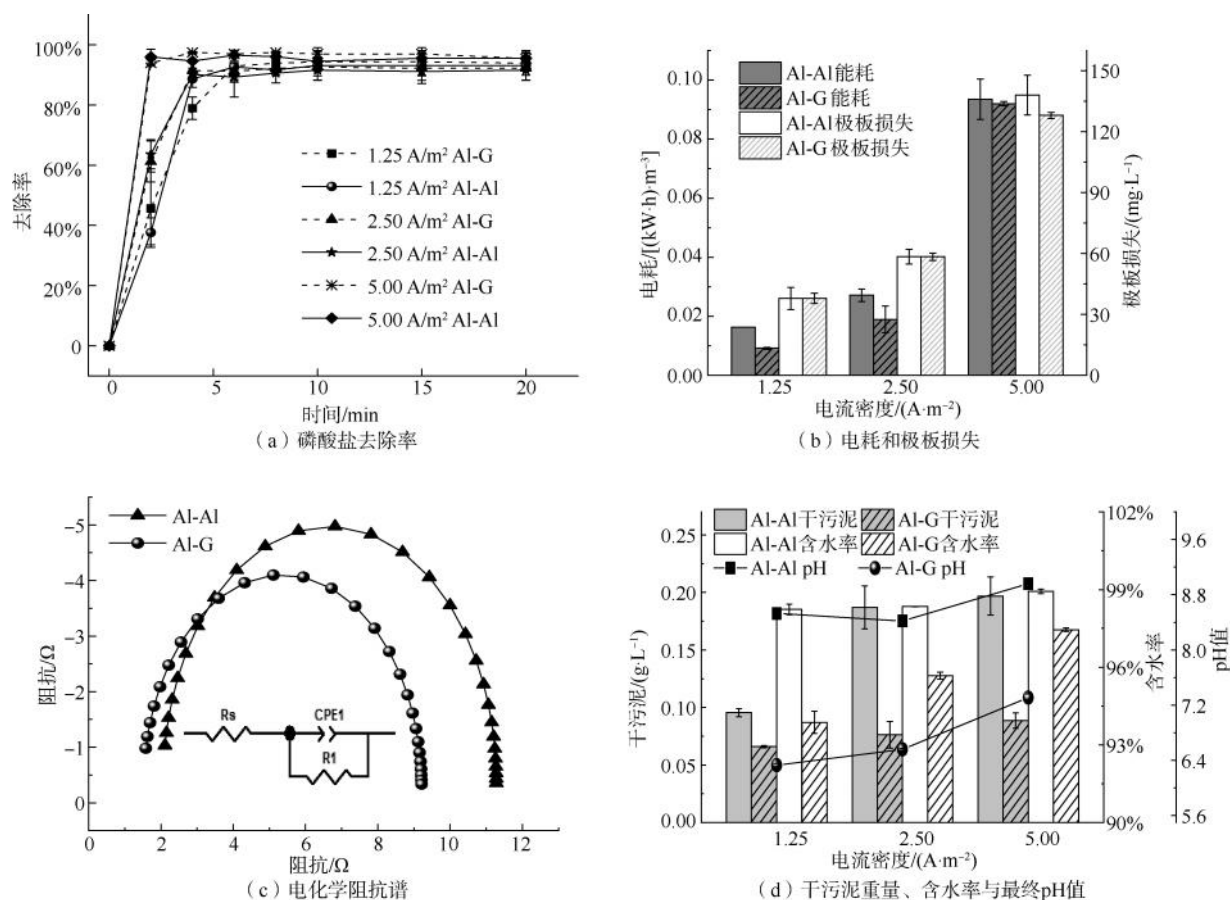


图3 不同电流密度下的 Al-AI EC 与 Al-G EC

Fig.3 Al-AI EC, Al-G EC of Different Current Densities

G EC 的电耗均低于 Al-AI EC 的电耗,这可以用图 3 (c)电化学阻抗谱(EIS)解释。采用 Zview 电路软件拟合 EIS 数据, R_s 为电解质电阻, R_1 为电荷转移电阻,CPE1 为恒相元件,Al-G EC 的 R_1 为 7.63Ω , Al-AI EC 的 R_1 为 9.17Ω 。同时,Al-G EC 的极板损失也是低于 Al-AI EC 的,其中 Al-AI EC 的极板损失分别为 $37.9(1.25 \text{ A/m}^2)$ 、 $58.4(2.50 \text{ A/m}^2)$ 、 $128(5.00 \text{ A/m}^2)$ mg/L,而 Al-G EC 的极板损失为 $13.0(1.25 \text{ A/m}^2)$ 、 $51.5(2.50 \text{ A/m}^2)$ 、 $90(5.00 \text{ A/m}^2)$ mg/L,可能是 Al-AI EC 过程中除了 Al 阳极的电溶解外,还有 Al 阴极的化学腐蚀也会导致 Al 电极的损失^[14],而 Al-G EC 只存在 Al 阳极的电溶解,并且阳极损失随着电流密度的增加而增加,这与法拉第定律一致。

图 3(c)为 Al-EC 的干污泥重量、含水率和 pH,其中 Al-AI EC 在电流密度为 $1.25、2.50、5.00 \text{ A/m}^2$ 时的干污泥产量分别为 $0.095、0.187、0.197 \text{ g/L}$, Al-G EC 在电流密度为 $1.25、2.50、5.00 \text{ A/m}^2$ 时的

干污泥产量分别为 $0.066、0.76、0.89 \text{ g/L}$,这是因为 Al-AI EC 所溶解的 Al 离子多于 Al-G EC,产生羟基化铝絮体就会多于 Al-G EC 产生的。并且由于 2 种 Al-EC 运行过程中 pH 差异较大,这直接影响了 Al 在水溶液中的聚合形态,进而影响絮体的产生量。同时,不同的 Al 形态有不同的 BET 比表面积^[15],这也会影响絮体含水率。Al-AI EC 在不同电流密度下最终运行结束后的溶液为弱碱性,pH 值为 $8.5 \sim 9.0$,其产生的絮体含水率在 98% 左右;Al-G EC 最终运行结束后溶液呈中性或弱酸性,pH 值为 $6.3 \sim 7.3$,其产生的絮体含水率在 $94\% \sim 97.5\%$ 。由图 3 (c)可知,当溶液为弱酸时含水率小。

2.1.2 pH_i 的影响

在 EC 过程中,初始 pH 对磷酸盐去除效率有很大影响,因为不同 pH_i 不仅影响磷在水中的形态,也会影响水中 Al 物种变化^[16]。图 4 是不同 pH_i 对 Al-EC 去除磷酸盐的影响。

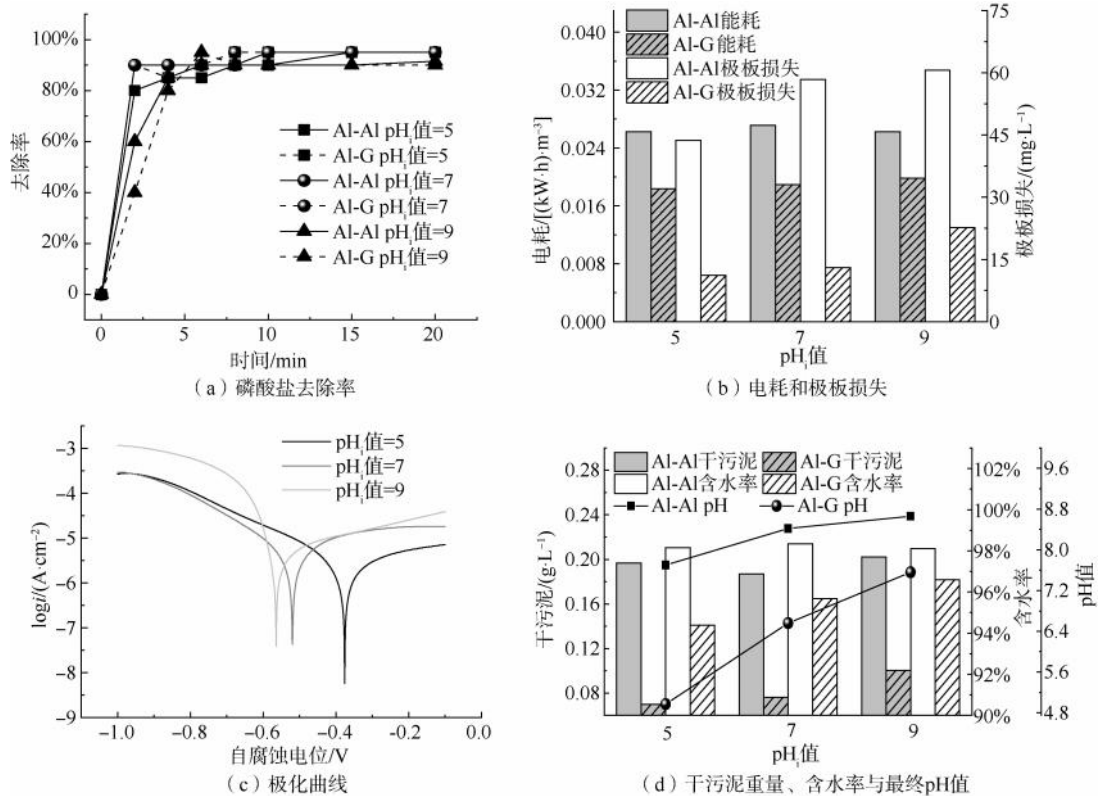
由图 4(a)可知,Al-AI EC 与 Al-G EC 在不同

pH_i 下对磷酸盐的去除效果差异不大,去除规律相似,即在 pH_i 值 = 7 时的去除速率最快(2 min 时的去除率达到 90%),而 pH_i 值 = 9 时,去除率最低(6 min 时的去除率达到 90%),可能是因为 pH_i 值 = 9 下产生的 Al 优势物种较少^[16]。

图 4(b)为不同 pH_i 对电耗和极板损失的影响, pH_i 对 Al-Al EC 与 Al-G EC 的电耗影响不大,电耗的差异主要是更换石墨阴极造成的,即 Al-G EC 电耗 ($0.019 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$) 比 Al-Al EC 电耗 ($0.027 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$) 低,产生差异的原因在第 2.1.1 小节已作出解释。Al-Al EC 的极板损失随着 pH_i 的增大而增加,在 pH_i 值 = 5、7、9 时,极板损失分别为 43.7、58.4、60.6 mg/L 。同样,Al-G EC 的极板损失也随 pH_i 的增大而增加, pH_i 值 = 5、7、9 时,极板损失分别为 11.2、13.0、22.7 mg/L 。这可以用 Al 阳极在不同 pH 值(5、7、9)下的极化曲线来解释[图 4(c)],在 pH_i 值 = 5、7、9 时,腐蚀电位分别为 -0.376、-0.520、-0.564 V。在 pH_i 值 = 9 时的腐蚀电位低于在 pH_i 值 = 5、7 时的腐蚀电位,说明 Al 阳极在

pH_i 值 = 9 时更容易发生自腐蚀,所以当 pH_i 值 = 9 时的极板损失最大,而 Al-Al EC 的极板损失比 Al-G EC 的极板损失大的原因也在 2.1.1 小节中已作出解释(Al-Al EC 存在阴极的化学腐蚀)。

图 4(d)为 2 种 Al-EC 的干污泥重量、污泥含水率以及最终 pH,其中 Al-Al EC 在初始 pH_i 值 = 5、7、9 时,干污泥产量分别为 0.197、0.187、0.202 g/L ,Al-G EC 在 pH_i 值 = 5、7、9 时,干污泥产量分别为 0.070、0.076、0.101 g/L 。Al-Al EC 产生的污泥比 Al-G EC 产生的多,可能是因为 Al-Al EC 溶解在水中的 Al 多于 Al-G EC,从而有更多的 Al^{3+} 与水中的 OH^- 发生反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀。Al-Al EC 在 pH_i 值 = 5、7、9 时,最终运行结束后的溶液呈碱性(pH 值 = 7.5~8.9),污泥含水率较为稳定,均在 98% 左右。而 Al-G EC 在初始 pH_i 值 = 5、7、9 时,最终运行结束后的溶液呈酸性或中性(pH 值 = 5.2~7.3),污泥含水率在 94%~97%,这是因为溶液在碱性条件下产生的絮体比较松散,更容易吸附水分,而在弱酸条件下产生的絮体较为密实,所以含水率较低^[17]。



注: i 为电流密度。

图 4 不同初始 pH_i 值下的 Al-Al EC 与 Al-G EC

Fig. 4 Al-Al EC, Al-G EC of Different Initial pH_i Value

2.1.3 NaCl 浓度的影响

在 EC 过程中, NaCl 的浓度也会对 EC 的运行产生影响。电解质 NaCl 浓度会影响电解液的传质效果, 从而影响溶液的导电性能。图 5 是不同 NaCl 浓度对 Al-EC 去除磷酸盐的效果、经济性指标以及 pH 的影响。

由图 5(a) 可知, Al-AI EC 与 Al-G EC 在不同 NaCl 浓度下对磷酸盐的去除效果影响并不大 (20 min 后去除率均在 95% 以上)。

图 5(b) 为不同 NaCl 浓度对 2 种 Al-EC 电耗和极板损失的影响, 当 NaCl 浓度为 0、10、20 mmol/L 时, Al-AI EC 电耗分别为 0.392、0.027、0.022 kW·h/m³; Al-G EC 电耗分别为 0.371、0.019、0.016 kW·h/m³, 电解质浓度越大其导电能力越好, 从而所需能耗也就越小。总体而言, 在相同 NaCl 浓度下, Al-G EC 电耗低于 Al-AI EC 电耗。Al-AI EC 在 NaCl 浓度为 0、10、20 mmol/L 时, 极板损失分别为 47.4、58.4、60.6 mg/L, Al-G EC 在 NaCl 浓度为 0、10、20 mmol/L 时, 极板损失分别为 12.4、13.1、16.2 mg/L。

由图 5(b) 可知, Al-EC 的极板损失在 NaCl 浓度为 20 mmol/L 最大, NaCl 浓度为 0 时最小。该现象可以通过图 5(c) 极化曲线解释, 在 NaCl 浓度为 0、10、20 mmol/L 时, 腐蚀电位分别为 -0.495、-0.52、-0.629 V; NaCl 浓度为 20 mmol/L 的腐蚀电位低于 NaCl 浓度为 0、10 mmol/L 时, 说明 Al 阳极在 NaCl 浓度为 20 mmol/L 时更容易发生自腐蚀。因此, NaCl 浓度为 20 mmol/L Al-EC 的极板损失大于 NaCl 浓度为 0、10 mmol/L 时, 同样, Al-AI EC 的极板损失大于 Al-G EC 是因为 Al-AI EC 中存在 Al 阴极的化学腐蚀。

如图 5(d) 所示, Al-AI EC 在 NaCl 浓度为 0、10、20 mmol/L 时的干污泥产量分别为 0.100、0.187、0.093 g/L, Al-G EC 在 NaCl 浓度为 0、10、20 mmol/L 时的干污泥产量分别为 0.052、0.076、0.027 g/L, 2 种 Al-EC 产生的干污泥差异可能是因为 Al-AI EC 溶出的 Al 离子较高, 从而生成的 Al 絮体较多。NaCl 浓度为 0、10、20 mmol/L 时, Al-AI EC 运行结束后的 pH 值分别为 6.64、8.42、8.26, Al-G EC 运行

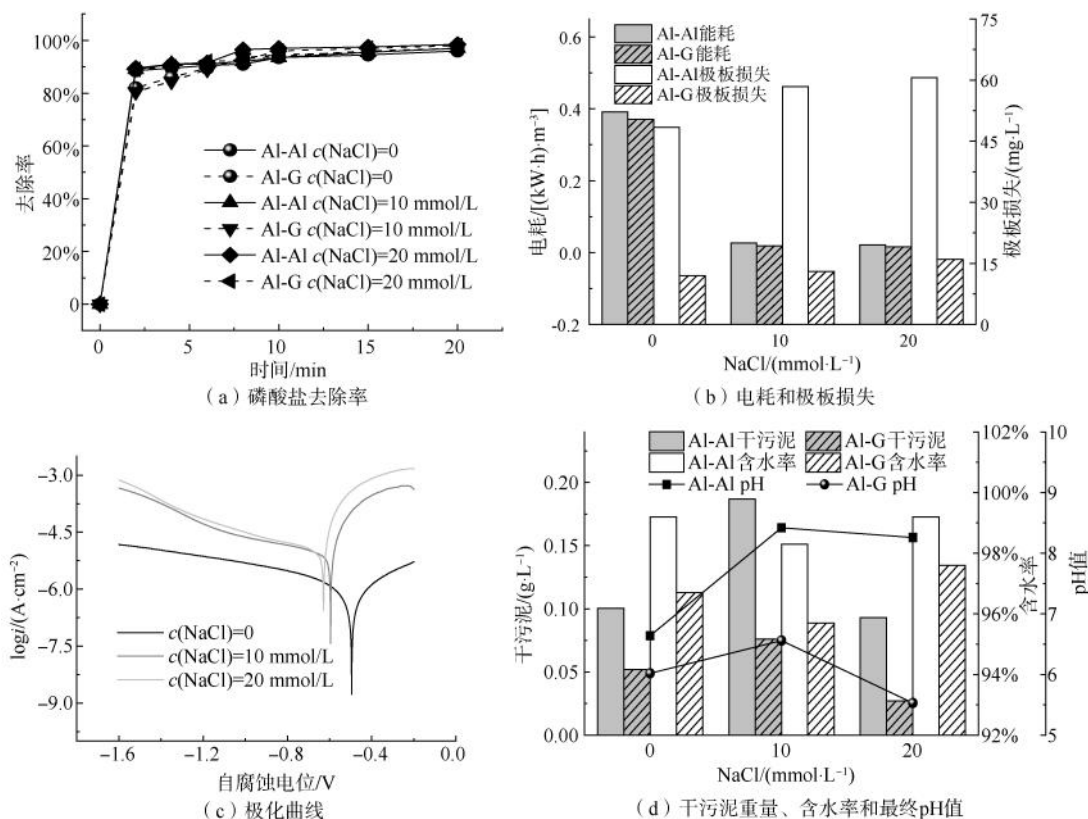


图 5 不同 NaCl 浓度下的 Al-AI EC 与 Al-G EC

Fig. 5 Al-AI EC, Al-G EC of Different NaCl Concentrations

结束后的 pH 值分别为 6.02、6.56、5.53。在相同条件下, Al-Al EC 运行结束后的 pH 均大于 Al-G EC 运行结束后的 pH, Al-Al EC 产生絮体的含水率在 98.0%~99.5%, 而 Al-G EC 产生絮体的含水率在 95%~98%。可知 Al-Al EC 产生絮体的含水率低于 Al-G EC 产生的絮体含水率, 这可能是因为二者运行后 pH 差异较大, 从而影响了絮体产生形态, 不同的絮体形态有着不同的含水率^[16]。

2.2 絮体表征与机理分析

2.2.1 絮体表征

使用 SEM 观察 2 种 Al-EC 产生的絮体形貌并通过 EDX 分析絮体中的元素组成。首先, 对 Al-Al EC 产生的絮体进行了 SEM/EDX 分析, 结果如图 6 (a) 所示。絮体多为类六面体结构的固体颗粒, 其

主要元素组成除了 Al、O 外, 还包括磷, 通常使用 Al 电极的 EC 在反应过程中会生成了大量的 Al 的羟基化合物, 所以 Al、O 的占比较高。絮体中发现了磷, 证明了 EC 产生的絮体吸附磷酸盐后可以通过沉淀作用将其去除。

同样, 如图 6 (b) 为 Al-G EC 产生的絮体的 SEM/EDX 分析图谱, 其絮体为无规则的固体颗粒, 主要元素组成仍为 Al、O 以及磷。其中, Al 和 O 含量较高, 而磷所占比例较少, 其对磷的去除主要依靠絮体的吸附。可以看出两种 Al-EC 产生的絮体中成分占比不同, 其中 Al-Al EC 产生的絮体中 Al 的占比为 30.36%, 磷占比为 2.93%; Al-G EC 产生的絮体中 Al 占比为 30.45%, 磷占比为 3.35%。由此可知, 2 种不同的阴极材料的 Al-EC 产生的絮体化学

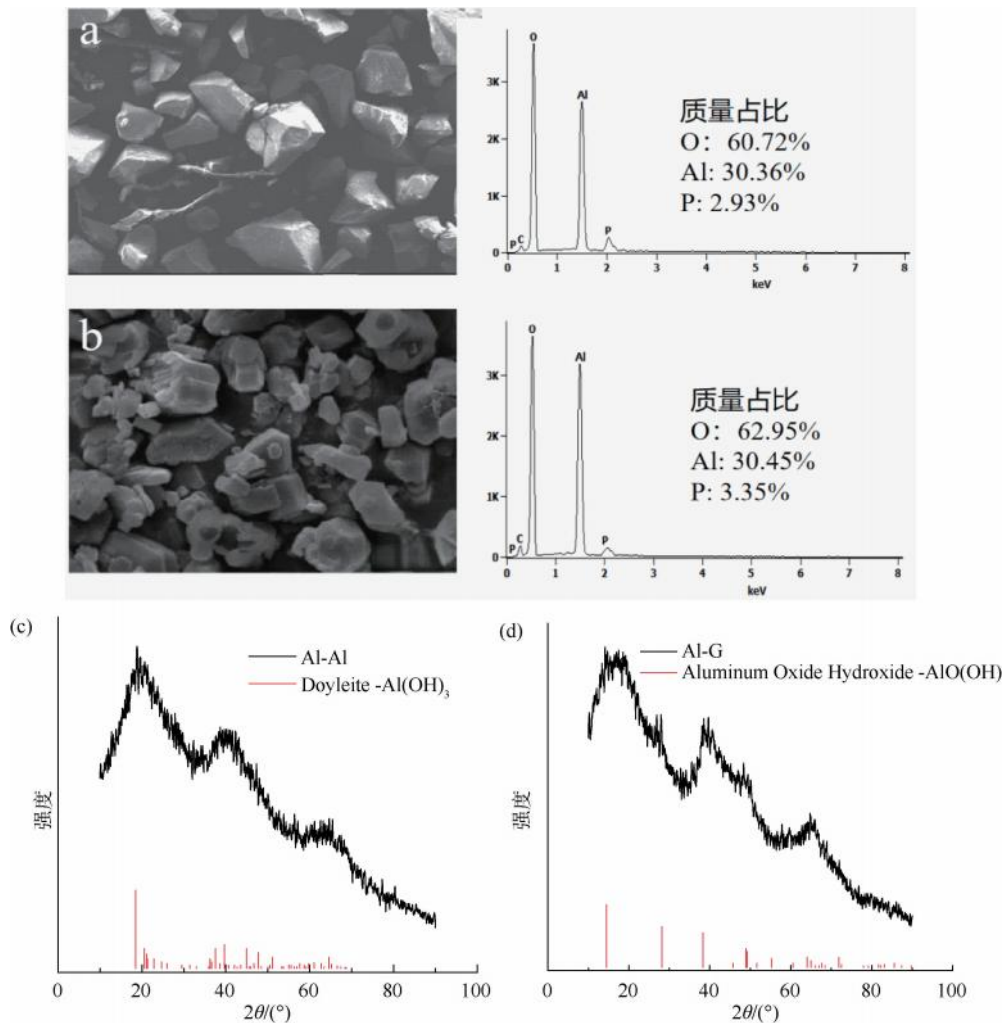


图 6 (a) Al-Al EC 絮体的 SEM/EDX; (b) Al-G EC 絮体的 SEM/EDX; (c) Al-Al EC 絮体的 XRD; (d) Al-G EC 絮体的 XRD

Fig. 6 (a) SEM/EDX of Al-Al EC Floes; (b) SEM/EDX of Al-G EC Floes; (c) XRD of Al-Al EC Floes;

(d) XRD of Al-G EC Floes

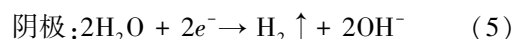
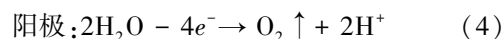
结构是不同的。

通过对 Al-Al EC 与 Al-G EC 产生的絮体进行 XRD 晶体结构对比,如图 6(c)所示。Al-Al EC 产生的絮体在 18.50°、39.65°、64.68°处有 3 个明显的峰值,这 3 处峰值均为 Al(OH)₃,则证明 Al-Al EC 产生的絮体主要为 Al(OH)₃。Al(OH)₃ 主要是由铝氧八面体以六边形环的形式排列连接成的片状结构堆叠而成。Al(OH)₃ 表面具有丰富的羟基基团,羟基基团在水溶液中很容易与其他物质以静电力、表面络合、氢键或者范德华力的方式结合,从而引起吸附^[17-19]。而 Al-G EC 产生的絮体在 14.159°、27.998°、38.212°和 48.541°处均有峰值[图 6(d)],且峰值对应的物质是勃姆石[AlO(OH)],又称软水铝。与 Al(OH)₃ 相比,AlO(OH)八面体排布更为致密,没有六边形环状结构。由于其表面密集的氧和羟基官能团以及 Al 的配位不饱和,AlO(OH)倾向于吸附离子用以降低表面能,同时吸附过程还具有一定的选择性^[20-21]。Al(OH)₃ 在酸性和中性条件下表面带正电,而非金属阴离子一般携带负电荷,因此静电相互作用可能是影响 Al(OH)₃ 与非金属阴离子之间吸附行为的主要因素之一,使 Al(OH)₃ 对非金属阴离子显示出较好的吸附能力。本次试验结束后溶液为弱碱性,所以可能会影响对磷酸盐的吸附效果。Truong 等^[22]通过吸附试验发现 AlO(OH)能够有效去除磷酸盐,对磷酸盐的最大吸附量为 61 mg P/g,并且 AlO(OH)的结晶度对吸附过程具有很大的影响,pH 较低的条件更有利于吸附,AlO(OH)表面的羟基由于质子化带正电通过静电吸引吸附磷酸盐。当 pH 高时,由于去质子化形成羟基,静电斥力会降低吸附效果,而在试验结束后溶液为弱酸性,这有利于磷酸盐的吸附去除,也是产生絮体少但并不影响去除效果的原因。

2.2.2 机理分析

比较了 Al-G EC 和 Al-Al EC 过程中溶液中絮体的 Zeta 电位,如图 7(a)所示。Al-G EC 的 Zeta 电位值从 1 min 时的 2.56 mV 持续增加到 20 min 时的 21.33 mV。相比之下,Al-Al EC 的 Zeta 电位值在 10 min 内先增大并达到最大值(16.97 mV),然后在 10 min 后逐渐降低至 20 min 时 13.70 mV,在整个过程中 Al-G EC 的 Zeta 电位值一直大于 Al-Al EC 的 Zeta 电位值。由于在试验过程中的磷主要以带负电

荷的 H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻ 的形式存在[图 7(b)],较高的 Zeta 电位意味着有较高的表面电荷,有利于絮体与磷酸盐之间的静电吸附,从而增强磷酸盐的去除率,进一步解释了 Al-G EC 在产生较少絮体的情况下可以有效去除磷酸盐。在 EC 运行过程中,Al-G EC 的 pH 呈下降趋势,且最终溶液为酸性,而 Al-Al EC 的 pH 呈上升趋势,最终溶液为碱性,同时在阳极和阴极附近观察到气泡的产生,可能是阴极和阳极处产生了 H₂ 和 O₂[式(4)~式(5)]。在溶液中以 5 mV/s 的扫描速率进一步测试了 Al 和石墨阴极的析氢曲线[图 7(d)]。铝阴极的析氢反应(HER)活性(644 mV)明显高于石墨阴极(1 095 mV)。这就表明铝材料比石墨材料在阴极发生的反应[式(5)]更激烈,因此,Al-Al EC 溶液最终为碱性。



N₂ 吸附-脱附曲线可以解释颗粒孔隙率的性质[图 7(e)]。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类,两个样品的曲线均表现出 IV 型等温线,具有介孔结构的特征。当 He 相对压力(P/P₀)较高时,吸附-脱附曲线中出现明显的滞后回线(H3 型),表明两种样品存在狭缝状孔隙。通常,这种孔隙结构是因为细小纳米颗粒的不均匀聚集形成的。图 7(f)显示了絮体的孔径分布,两个样品的孔径分布较窄,在 3~15 nm 处有一个较大的峰,这说明直径为 3~15 nm 的介孔具有相对较大的体积。图 7(g)显示,Al-Al EC 产生的湿污泥、干污泥和含水率均大于 Al-G EC。污泥重量和含水率低,有利于污泥处理。表 1 显示了 Al-Al EC 和 Al-G EC 絮体的结构特性比较。Al-Al EC 产生的絮体 BET 比表面积为 170.90 m²/g,高于 Al-G EC 产生的絮体的 BET 比表面积(131.73 m²/g)。Al-Al EC 絮体的单点吸附总孔隙为 0.46 cm³/g,Al-G EC 的絮体单点吸附总孔隙为 0.34 cm³/g。Al-Al EC 絮体的平均吸附孔径为 10.78 nm,Al-G EC 絮体的平均吸附孔径为 10.27 nm,Al-Al EC 絮体的 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)吸附平均孔径为 9.46 nm。同时,相比 Al-G EC 来说,Al-Al EC 产生的絮体有更大的 BET 比表面积与孔隙,所以其絮体更容易吸水,这也解释了为什么 Al-Al EC 产生的絮体的含水率高于 Al-G EC 产生的絮体的含水率。

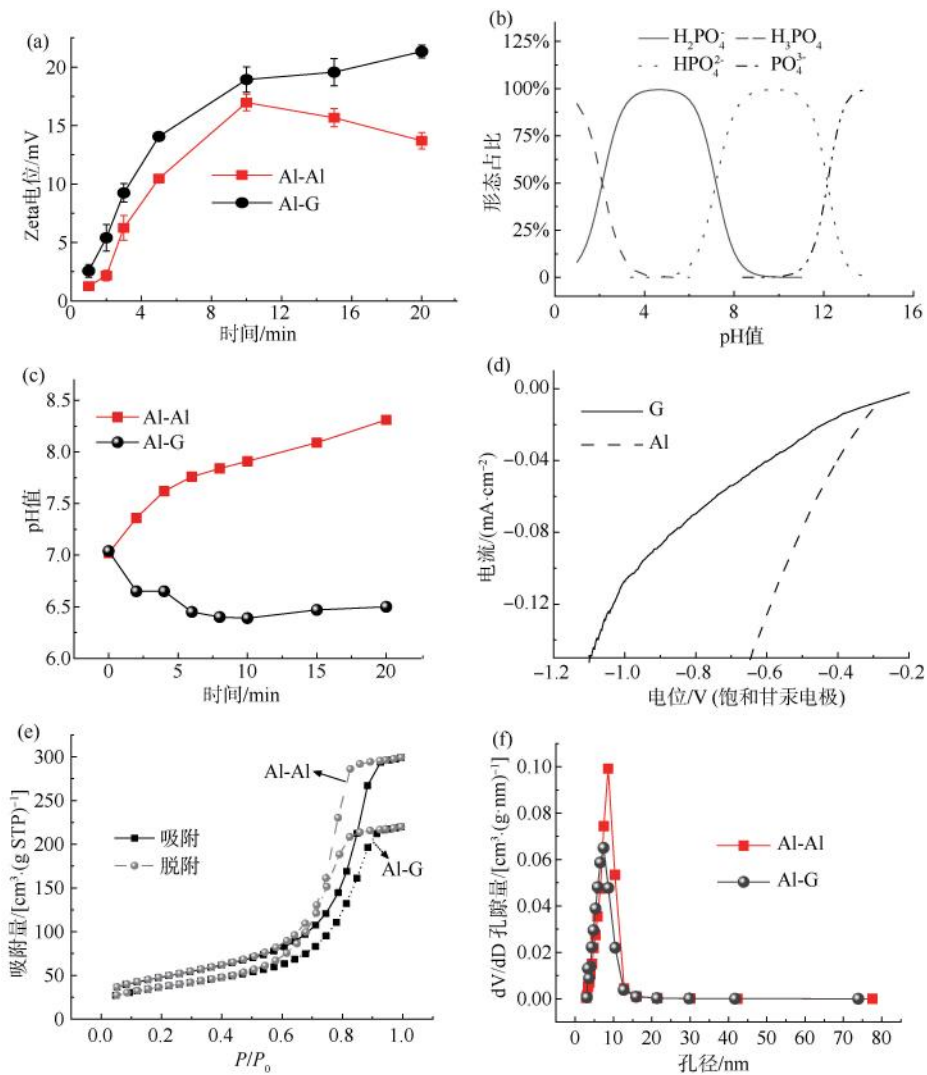


图 7 (a) Zeta 电位; (b) 磷形态占比; (c) pH 值变化; (d) 阴极的 HER 曲线; (e) N_2 吸附-脱附曲线; (f) 孔径分布

Fig. 7 (a) Zeta Potential; (b) Proportion of Phosphorus Forms; (c) pH Value Changes; (d) HER Curve of Cathode; (e) N_2 Adsorption-Desorption Curve; (f) Aperture Distribution

表 1 Al-Al EC 和 Al-G 絮体的结构特性比较

Tab. 1 Comparison of Structure Characteristics of Floccs between Al-Al EC and Al-G EC

| 参数 | Al-Al EC | Al-G EC |
|---|----------|---------|
| BET 比表面积/ $(m^2 \cdot g^{-1})$ | 170.90 | 131.73 |
| 单点吸附总孔隙($P/P_0=0.989$)/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$ | 0.46 | 0.34 |
| 吸附平均孔径/nm | 10.78 | 10.27 |
| BJH 吸附平均孔径($4V/A$)/nm | 9.46 | 8.98 |

2.3 工艺对比与展望

2.3.1 工艺对比

水中磷可导致水体富营养化,使得水生生态系统紊乱,从源头减少磷的排放是预防水体富营养化的

重要举措。如今除磷工艺较多,本文将生物处理法除磷、化学沉淀法除磷、吸附法除磷以及本文研究的 EC 法除磷来进行简单对比,如表 2 所示。

2.3.2 展望

EC 作为水处理新型技术,其具有操作简单、污泥产量少等优势,对各种类型的废水都有较好的去除效果。已有研究^[23-24]表明,EC 可以去除水体中的各类污染物,如金属及类金属、悬浮物、有机物、有机污染物、油脂、胶体、色度、氟化物、磷酸盐、细菌、病毒等,EC 工艺在水处理中的应用及其效益已被广泛深入地研究。而且 EC 可与其他工艺结合使用,如可用在生物处理的前置对污水进行预处理,从而

表 2 Al-EC 与其他工艺对比
Tab. 2 Comparison of Al-Al EC and Other Processes

| 工艺 | 去除机理 | 优点 | 缺点 | 成本 |
|---|---|---|---|------------------------|
| 生物处理法 | 利用聚磷菌能够超过其生理需要,从外部摄取磷,并将磷以聚合形式贮藏在菌体内,形成高磷污泥,排出系统外,达到从废水中除磷的效果 | 生物除磷工艺操作简单,是相对较经济的除磷方法,且所产生的污泥不易对环境造成二次污染 | 微生物驯化周期长;对外界条件的变化比较敏感;处理时间长;占地面积大;运行成本高 | - |
| 化学沉淀法 | 通过向污水中投加无机金属盐药剂与污水中溶解性的盐类(如磷酸盐)反应生成颗粒状、非溶解性的物质;同时还发生着化学絮凝作用,即形成的细小的非溶解状的固体物互相黏结成较大形状的絮凝体 | 磷的去除率在 75% 左右,处理效果稳定,系统操作易于自动化 | 药剂的投加量有限制,通常需和其他工艺或者技术相结合来提高除磷的效果,且会造成二次污染 | - |
| 吸附法 | 利用某些多孔或大 BET 比表面积固体物质对水中磷酸根离子的亲和力来实现的污水除磷工艺;磷通过在吸附剂表面的物理吸附、离子交换或表面沉淀过程,实现磷从污水中的分离 | 吸附法除磷工艺简单,运行可靠,可以作为生物除磷法的补充,也可以作为单独的除磷手段 | 选择性差,特别是无机吸附剂,性能不稳定;不能连续操作,劳动强度大;炭粉等吸附剂影响环境卫生 | - |
| Al-Al EC (电流密度 = 2.5 A/m ²) | 在 EC 过程中,通过使用铝阳极溶解的金属离子与阴极产生的氢氧根发生反应生成羟基配合物,作为高效絮凝剂;EC 不仅有着同化学絮凝相同的作用,而且在阴极产生的氢气也有一定的气浮作用,以及存在氧化还原作用,因此对于水中很多污染物都有较好的去除效果 | EC 具有操作简单、污泥产量少、处理时间短、适用水质条件广 | 极易容易钝化,需要后续的固液分离 | 0.016 元/m ³ |
| Al-G EC (电流密度 = 2.5 A/m ²) | | | | 0.011 元/m ³ |

降低生物处理负荷,同时也可用作废水的深度处理。本文将 Al-Al EC 与 Al-G EC 进行对比,研究发现 Al-G EC 相较传统的 Al-EC 来说,运行成本更低,处理 1 m³ 废水只需 0.011 元,而传统的 Al-Al EC 则需要 0.016 元,这使得 Al-G EC 在未来实践中有更大的优势。

3 结论

在 EC 的研究中,大多只关注对污染物的去除效果,而忽略了阴极的影响。本文将传统 Al-Al EC 中的阴极替换为惰性材料—石墨,比较了 Al-Al EC 和 Al-G EC 2 种体系的除磷效果和运行成本等的差异。

(1)探讨了电流密度、pH_i 以及 NaCl 浓度等主要因素对 Al-Al EC 和 Al-G EC 2 种体系的影响规律。总的来说,Al-G EC 的耗电、极板损失和污泥产量等经济型指标都是低于 Al-Al EC。

(2)Al-G EC 产生的絮体含水率低于 Al-Al EC 产生的絮体,Al-Al EC 和 Al-G EC 的絮体产量和絮体含水率可能与 pH 有关,Al-Al EC 运行过程中 pH 为弱碱性,而 Al-G EC 运行过程中 pH 为弱酸性,pH

会影响絮体产生的形态从而影响絮体产量和絮体含水率。

(3)利用扫描电子显微镜/能量色散 X 射线光谱和 X 射线衍射、Zeta 电位、析氢曲线和 BET 比表面积来分别解释了 Al-Al EC 和 Al-G EC 产生絮体的差异、去除磷酸盐的机理、运行过程中 pH 的差异和含水率的不同。

参考文献

[1] PAERL H W, HAVENS K E, XU H, et al. Mitigating eutrophication and toxic cyanobacterial blooms in large lakes: The evolution of a dual nutrient (N and P) reduction paradigm [J]. *Hydrobiologia*, 2019(3): 1-17. DOI: 10.1007/s10750-019-04087-y.

[2] 曾维斌, 韩民伟, 张瑞玲, 等. 钦州湾海水养殖区水体有机磷酸酯的污染特征及生态风险 [J]. *海洋环境科学*, 2020, 39(4): 600-605, 613.

ZENG W B, HAN M W, ZHANG R L, et al. Occurrence and risk assessment of organophosphorus esters in surface water of mariculture farms in the Qinzhou bay, China [J]. *Marine Environmental Science*, 2020, 39(4): 600-605, 613.

[3] 贾卫滨. 有机磷农药经皮肤、呼吸道中毒的治疗及预防 [J].

- 中华内科杂志, 1996, 35(2): 124-125.
- JIA W B. Treatment and prevention of skin and respiratory poisoning caused by organophosphorus pesticides [J]. Chinese Journal of Internal Medicine, 1996, 35(2): 124-125.
- [4] 王贺贺. 关于生物法脱氮除磷工艺的研究[J]. 中国战略新兴产业: 理论版, 2019(22): 213-213.
- WANG H H. Research on biological nitrogen and phosphorus removal process [J]. China Strategic Emerging Industry, 2019(22): 213-213.
- [5] 刘振兴. 化学沉淀法处理不同浓度含磷废水[J]. 中文科技期刊数据库(全文版)工程技术, 2023(4): 48-52.
- LIU Z X. Chemical precipitation method for treating wastewater with different concentrations of phosphorus [J]. Chinese Journal of Science and Technology Database (Full text Edition) Engineering Technology, 2023(4): 48-52.
- [6] 钟家有, 李威, 代涛涛, 等. 一种除磷颗粒吸附剂及其制备方法和应用; 202111403502. 5[P]. 2021-11-22.
- ZHONG J Y, LI W, DAI T T, et al. A phosphorus removal particle adsorbent and its preparation method and application 202111403502. 5[P]. 2021-11-22.
- [7] 李越川, 白若妍, 袁天祜, 等. 电絮凝除磷的影响因素[C]. 西安: 中国环境科学学会 2019 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分论坛, 2019.
- LI Y C, BAI R Y, YUAN T Y, et al. Factors affecting phosphorus removal by electrocoagulation [C]. Xi' an: 2019 Chinese Society of Environmental Science Annual Conference of Science and Technology: Environmental Engineering Technology Innovation and Application Sub-forum, 2019.
- [8] 郭书雅, 刘倩, 尹先清. 含聚压裂返排废水的电絮凝处理实验研究[J]. 应用化工, 2020, 49(10): 2483-2486, 2492.
- GUO S Y, LIU Q, YIN X Q. Study on treating polymer-containing fracturing flow-back wastewater by electric-flocs method[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(10): 2483-2486, 2492.
- [9] LOUKANOV A, ALLAOUI N E, OMOR A, et al. Large-scale removal of colloidal contaminants from artisanal wastewater by bipolar electrocoagulation with aluminum sacrificial electrodes [J]. Results in Chemistry, 2020, 2: 100038. DOI: 10.1016/j.rechem.2020.100038.
- [10] NIDHEESH P, GANIYU S, KUPPAM C, et al. Bioelectrochemical cells as a green energy source for electrochemical treatment of water and wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 50: 103232. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103232.
- [11] HARIF T, ADIN A . Size and structure evolution of kaolin-Al(OH)₃ flocs in the electrocoagulation process: A study using static light scattering[J]. Water Research, 2011, 45(18): 6195-6206.
- [12] 王车礼, 张登庆, 陈毅忠, 等. 电絮凝过程电流密度与槽电
- 压关系研究[J]. 工业水处理, 2002, 22(7): 28-30.
- WANG C L, ZHANG D Q, CHEN Y Z, et al. Determination of the relationship between current density and tank voltage in electrocoagulation process [J]. Industrial Water Treatment, 2002, 22 (7): 28-30.
- [13] 周雪飞, 顾禹. 一种双铝板阳极电絮凝技术处理含磷污水的方法及装置; 202110335039. 9[P]. 2021-03-29.
- ZHOU X F, GU Y. A method and device for treating phosphorus containing wastewater using dual aluminum plate anode electrocoagulation technology; 202110335039. 9[P]. 2021-03-29.
- [14] 汪俊英, 孔小东, 刘信. 铝合金在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2010, 7(3): 38-41.
- WANG J Y, KONG X D, LIU X. Electrochemistry corrosion behaviors of Al alloys in NaCl solution [J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(3): 38-41.
- [15] LIU Y, ZHANG X, JIANG W M, et al. Comprehensive review of floc growth and structure using electrocoagulation: Characterization, measurement, and influencing factors [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129310. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129310.
- [16] HUANG C H, CHEN L, YANG C L, Effect of anions on electrochemical coagulation for cadmium removal[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 65(2): 137-146.
- [17] JIN X, LIAO R, ZHANG T, et al. Theoretical insights into the dimerization mechanism of aluminum species at two different pH conditions[J]. Inorganica Chimica Acta, 2021, 520: 120311. DOI: 10.1016/j.ica.2021.120311.
- [18] 辜家芳, 许可, 黄协锋, 等. 水合铈酰离子在三水铝石(001)表面的吸附[J]. 环境化学, 2021, 40(10): 3207-3216.
- GU J F, XU K, HUANG X F, et al. Adsorption of hydrated uranyl on gibbsite(001) surface[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(10): 3207-3216.
- [19] 黄笑笑, 祝畅, 王谦, 等. 基于密度泛函理论研究 As(Ⅲ)在三水铝石表面的吸附机制[C]. 重庆: 2019 年中国土壤学会土壤环境专业委员会、土壤化学专业委员会联合学术研讨会, 2019.
- HUANG X X, ZHU C, WANG Q, et al. Study on the adsorption mechanism of As(Ⅲ) on the surface of trihydrate alumina based on density functional theory [C]. Chongqing: 2019 Joint Academic Symposium of the Soil Environment and Soil Chemistry Committees of the Chinese Soil Society, 2019.
- [20] JIANG S, YAN X, PEACOCK C L, et al. Adsorption of Cr(VI) on Al-substituted hematites and its reduction and retention in the presence of Fe²⁺ under conditions similar to subsurface soil environments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 122014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.122014.
- [21] LANGAMA P L M, ANGUILE J J, NDONG A N M M, et al. Adsorption of copper (Ⅱ) ions in aqueous solution by a natural

- mouka smectite and an activated carbon prepared from kola nut shells by chemical activation with zinc chloride (ZnCh) [J]. *Open Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, 11(4): 131-144.
- [22] TRUONG V T, KIM D J. Synthesis of high quality boehmite and γ -alumina for phosphorus removal from water works sludge by extraction and hydrothermal treatment [J]. *Environmental Research*, 2022, 212: 113448. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113448.
- [23] AL-RAAD A A, HANAFIAH M M. Removal of inorganic pollutants using electrocoagulation technology: A review of emerging applications and mechanisms [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 300: 113696. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113696.
- [24] TEGLADZA I D, XU Q, XU K, et al. Electrocoagulation processes: A general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 146: 169-189. DOI: 10.1016/j.psep.2020.08.048.

(上接第 111 页)

- [10] FOLETTO E L, WEBER C T, PAZ D S, et al. Adsorption of leather dye onto activated carbon prepared from bottle gourd: Equilibrium, kinetic and mechanism studies [J]. *Water Science and Technology*, 2013, 67(1): 201-209.
- [11] 黄嘉豪, 刘桂文, 朱杰, 等. 改性生物填料载体强化厌氧氨氧化反应器脱氮研究 [J]. *生物加工过程*, 2022, 20(1): 41-49.
- HUANG J H, LIU G W, ZHU J, et al. Performance of anaerobic ammonia oxidation reactor strengthened by modified carriers [J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering*, 2022, 20(1): 41-49.
- [12] 罗芳, 伍国荣, 王冲, 等. 内梅罗污染指数法和单因子评价法在水质评价中的应用 [J]. *环境与可持续发展*, 2016, 41(5): 87-89.
- LUO F, WU G R, WANG C, et al. Application of Nemerow pollution index method and Single factor evaluation method in water quality evaluation [J]. *Environment and Sustainable Development*, 2016, 41(5): 87-89.
- [13] 郭洲华, 王翠, 颜利, 等. 九龙江河口区主要污染物时空变化特征 [J]. *中国环境科学*, 2012, 32(4): 679-686.
- GUO Z H, WANG C, YAN L, et al. Spatiotemporal variations of main pollutants in Jiulongjiang Estuary [J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(4): 679-686.
- [14] GONG X F, WANG B, QIAN X, et al. Performance of the anammox process treating low-strength municipal wastewater under low temperatures: Effect of undulating seasonal temperature variation [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 312: 123590. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123590.
- [15] LI G B, CARVAJAL-ARROYO J M, SIERRA-ALVAREZ R, et al. Mechanisms and control of NO_2^- inhibition of anaerobic ammonium oxidation (anammox) [J]. *Water Environment Research*, 2017, 89(4): 330-336.
- [16] 叶炯炯. 厌氧氨氧化附着膜膨胀床反应器失稳机制与调控策略 [D]. 上海: 上海大学, 2020.
- YE J J. Destabilization mechanism and control strategies of the anammox attached film expanded bed reactor [D]. Shanghai: Shanghai University, 2020.