

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.01.010

## 电絮凝法处理含砷污水技术研究进展

杨冬荣\*, 陈 迁, 段铭诚

(云南锡业研究院有限公司, 云南 个旧 661000)

**摘要:** 水中的砷被认为是最危险的有毒物质之一, 处理含砷污水, 实现清洁排放是迫切需要解决的环境问题之一。电絮凝法处理含砷污水工艺简单、适用性强、对水中的砷去除效率高, 是一种高效除砷的先进技术。本文简述了电絮凝处理含砷污水的原理、优缺点及其适用范围, 综述了电絮凝法处理含砷污水常用的电极材料、电极连接方式、反应器类型的技术现状, 并对电絮凝法处理含砷污水的发展前景进行了展望。

**关键词:** 含砷污水; 砷污染; 除砷; 电絮凝

**中图分类号:** O646.51      **文献标识码:** A

## Research progress in the treatment of arsenic containing wastewater by electrocoagulation

Yang Dongrong\*, Chen Qian, Duan Mingcheng

(Yunnan Tin Research Institute Co., Ltd., Gejiu 661000, China)

**Abstract:** Arsenic in water is considered to be one of the most dangerous toxic substances. Thus, treating arsenic containing wastewater and realizing clean discharge is one of the environmental problems that need to be solved urgently. The process of treating arsenic containing wastewater by electrocoagulation is simple, applicable and efficient. It is an advanced technology for high-efficiency arsenic removal. In this paper, the principle, advantages and disadvantages and scope of application of electrocoagulation in the treatment of arsenic containing wastewater are briefly described. The electrode materials, electrode connection methods and technical status of reactor types commonly used in the treatment of arsenic containing wastewater by electrocoagulation are summarized. And the development prospect of electrocoagulation in the treatment of arsenic containing wastewater is prospected.

**Keywords:** arsenic-containing wastewater; arsenic contamination; arsenic removal; electrocoagulation

砷普遍存在于自然界中, 正常的人体中也含有微量的砷。砷及其化合物主要用于合金材料、半导体材料、杀虫剂、除草剂、木材防腐剂、农药等领域<sup>[1]</sup>。人们对砷的认识由来已久, 砷通常以化合物的形式存在, 毒性主要取决于分子结构、价态、溶解度和人体接触程度等<sup>[2]</sup>, 摄入过多或体内长期累积就会造成中毒、致癌或致死, 2012年世界卫生组织

将砷及无机砷化合物认定为第一类致癌物, 是常见的急性毒物之一。

砷对环境的威胁主要来自含砷废水、废渣、废气的排放, 由于砷污染具有扩散性和难治理的特点, 砷污染已成为一项全球性的健康问题<sup>[3]</sup>。随着人们对健康意识和环保观念的增强, 水体砷污染越来越受社会普遍关注。水中的砷超标不仅会对水生生物产

收稿日期: 2020-09-27

修回日期: 2021-01-05

作者简介: 杨冬荣(1987—), 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 化工材料, email: yang1269@126.com

生不利影响,也会对人类健康构成严重威胁。据报道,在美国<sup>[4]</sup>、澳大利亚<sup>[5]</sup>、印度<sup>[6]</sup>、孟加拉国<sup>[7-8]</sup>等许多国家或地区均出现因饮用含砷水源而导致的相关疾病。中国的新疆、山西、内蒙古等地区也曾经发生过严重的砷污染、砷中毒事件<sup>[9-10]</sup>。鉴于砷污染的历史教训,我国颁布了《污水综合排放标准》,规定允许排放的最高砷浓度为 0.5 mg/L,对含砷污水排放实施了严格管控,并取得了良好的效果。水为生命之源,高效处理含砷污水,严格管控含砷污水排放对环保和健康具有重大的意义。

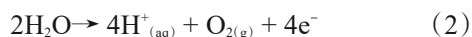
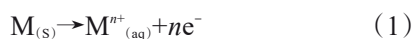
## 1 砷及其化合物在水中的存在形式

据报道,三价砷容易被氧化,且三价砷的毒性比五价砷的强<sup>[11]</sup>。常见的可溶性砷化物有砷酸盐( $\text{As}^{5+}$ )、亚砷酸盐( $\text{As}^{3+}$ )和砷化肿( $\text{As}^{3-}$ ),其中无机砷化物一般以阴离子  $\text{AsO}_3^{3-}$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$  的形式存在<sup>[11-12]</sup>。pH 值小于 2 的氧化性水溶液中,  $\text{As}^{5+}$  以  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  的形式存在; pH 值在 2~14 范围内,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  被溶解并形成  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ 、 $\text{HAsO}_4^{2-}$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$  离子; pH 值小于 9 时,砷在水溶液中以  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  为主;然而, pH 值高于 9 时,主要以  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ 、 $\text{HAsO}_3^{2-}$ 、 $\text{AsO}_3^{3-}$  形式出现<sup>[13-14]</sup>。总体来讲,水中的砷化物可以分为两类,即  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ 、 $\text{HAsO}_4^{2-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$  等砷酸盐以及  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ 、 $\text{HAsO}_3^{2-}$ 、 $\text{AsO}_3^{3-}$  等亚砷酸盐<sup>[15]</sup>。

## 2 电絮凝污水除砷技术原理

电絮凝污水处理法类似于化学混凝法,通过破坏胶体颗粒在水溶液中的稳定性使胶粒聚集沉降,从而除去水体中的污浊物、COD、重金属以及砷化物等,区别在于电絮凝法的絮凝剂在电解池内原位形成<sup>[16]</sup>,适用于印染废水、造纸污水、电镀废水、污水高效脱色等处理。在电絮凝法污水处理过程中阳极电解产生金属离子,阴极则发生电解还原产生氢气和  $\text{OH}^-$  离子,然后金属离子与氢氧根离子发生作用形成絮凝剂,最后与砷化物发生絮凝和沉降达到除砷的目的<sup>[15]</sup>。电絮凝法污水除砷过程中可能存在的化学反应如式(1)~(5)所示<sup>[16-18]</sup>。

阳极区:



阴极区:



电解液中的主反应如下:

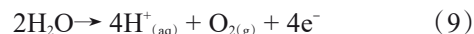
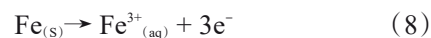
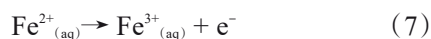
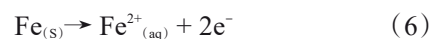


电絮凝法水处理技术原理比较复杂,涉及许多化学物理过程,通常情况下将絮凝过程分成消耗电极产生金属离子、形成絮凝剂,破坏污染物、悬浮物稳定性,聚集形成絮状物沉降三个阶段<sup>[18]</sup>。电极溶解反应和电能消耗量在理论上符合法拉第定律(Faraday's law),而絮凝剂的稳定性主要取决于体系的 pH 值大小<sup>[19]</sup>。

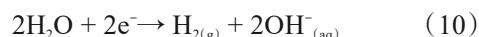
### 2.1 铁电极除砷

铁是生活中最常见的一类金属,二价铁( $\text{Fe}^{2+}$ )、三价铁( $\text{Fe}^{3+}$ )是化合物中的铁离子主要存在形态,铁离子容易发生水解生成具有强吸附性能的胶状水合氧化铁( $\text{Fe}^{3+}$ ),无毒、安全性高、不会产生二次污染,在电絮凝污水除砷工艺中被广泛用作阳极材料,絮凝反应原理如式(6)~(10)所示<sup>[19,20]</sup>。

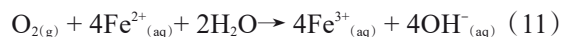
阳极反应:



阴极反应:

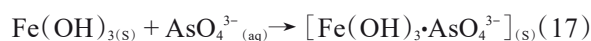
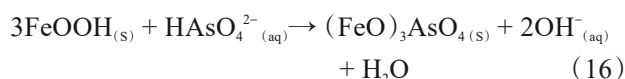
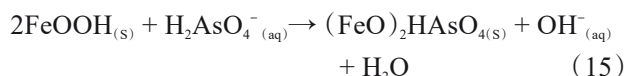


水溶液中二价的铁离子主要以  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  的形式存在,同时二价铁离子还会被氧化成三价铁离子;三价铁离子主要以  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  的形式存在<sup>[15]</sup>。铁离子的存在形态主要取决于溶液的 pH 值<sup>[15,21]</sup>,在 pH 值在 7 附近形成的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{FeOOH}$  是絮凝剂的主要成分<sup>[20]</sup>,絮凝剂生成原理如式(11)~(14)所示<sup>[15,20]</sup>。



铁的羟基化合物、聚羟基化合物以及多羟基金属化合物对分散的粒子具有强的亲和作用<sup>[21]</sup>,其中  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{FeOOH}$ 、水合氧化铁对三价砷和五价砷表现出很强的吸附作用<sup>[22-23]</sup>,为铁电极絮凝除砷提供了强有力的理论依据。有文献报道砷酸盐( $\text{As}^{5+}$ )和亚砷酸盐( $\text{As}^{3+}$ )分别与氢氧化铁或铁离子羟基化合

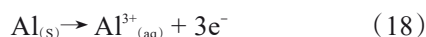
物发生作用形成 $\text{FeAsO}_4$ 和 $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,是铁电极点絮凝除砷过程的主要絮凝物,反应式如式(15)~(17)所示<sup>[16,17,24]</sup>。



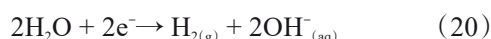
## 2.2 铝电极除砷

铝电极电絮凝污水除砷过程的电极反应式如式(18)~(22)所示<sup>[17,19,20]</sup>。水中 $\text{Al}^{3+}$ 的存在形态主要取决于体系的pH值。当pH值小于4时, $\text{Al}^{3+}$ 主要会以 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 形态存在;当pH在5~6之间时, $\text{Al}^{3+}$ 却以 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 形态为主;当pH在5.2~8.8之间时, $\text{Al}^{3+}$ 主要以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形式出现;pH大于9后, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 为 $\text{Al}^{3+}$ 的主要存在形态<sup>[21,25]</sup>;当pH在4.7~10.5之间时, $\text{Al}^{3+}$ 则以无定形聚合氢氧化铝形式出现<sup>[21]</sup>。

阳极反应:



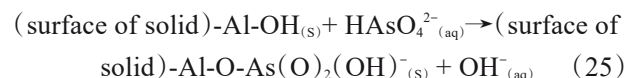
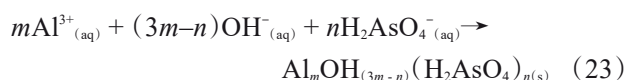
阴极反应:



铝离子羟基化合物是电絮凝除砷过程中的主要絮凝剂<sup>[16]</sup>,能与污染物发生吸附、共沉淀、静电吸引、凝结等作用<sup>[26]</sup>,但在较高的pH环境中砷化物和铝离子羟基化合物具有相同的电荷数,导致絮凝剂的吸附容量降低,从而影响除砷效率<sup>[16]</sup>,因此铝电极絮凝除砷时体系pH值不宜太高。

Gomes等<sup>[21]</sup>通过铝电极污水除砷实验发现,絮凝物主要组成为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlOOH}$ 和 $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的混合物,提出了电絮凝过程中 $\text{As}^{3+}$ 部分被氧化成了 $\text{As}^{5+}$ 的主张,进一步加深了对铝电极污水除砷机理的认识。

普遍认为铝离子絮凝除砷过程存在两种机理,一种是铝离子羟基化合物吸附污水中污染物,中和电荷,降低絮凝物溶解度聚集沉降;另一种是铝离子羟基化合物转化为无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,然后与胶体污染物或悬浮颗粒物发生凝聚沉降<sup>[27]</sup>。絮凝除砷所涉及的化学反应如(23)~(25)所示<sup>[17]</sup>。



综上所述,电絮凝法污水除砷工艺技术简单,但原理比较复杂,影响絮凝效果的因素也很多,研究表明阳极材料、电流密度、水溶液的电导率、pH值、反应温度、反应时长、反应器类型、电极连接方式、供电方式等都会直接影响除砷效率<sup>[27-30]</sup>,其中反应器类型、电极材料、电极连接方式对絮凝除砷效率的影响报道最多,因此,接下来的章节中将对上述三中影响因素进行重点概述。

## 3 工艺及技术现状

电絮凝法处理含砷污水的优点在于无需从外部添加氧化剂、絮凝剂,而且设备小、操作简单、常温常压反应分离,既可用于处理无机污染物,也适用于处理有机污染物,是一种适用性强,易实现自动化、规模化的污水处理技术,工艺流程一般包括预处理、pH值调节、絮凝反应、沉降分离、絮凝物脱水等步骤,如图1所示。

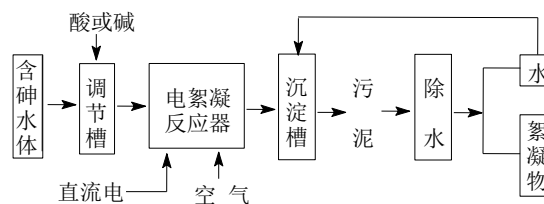


图1 电凝聚法净水工艺流程图

Fig.1 Diagram of electrocoagulation process for water purification

### 3.1 电极材料

随着环境问题的日益凸显,含砷污水处理工作也显得越来越紧迫,目前污水除砷方法有混凝法、吸附法、电絮凝法、膜处理技术、氧化法、生物技术法等<sup>[16]</sup>,其中电絮凝法能够高效的去除污水中的三价砷和五价砷,是一种先进的含砷污水水处理技术,而诸多研究表明阳极材料被认为是影响除砷效率的关键因素之一。近年来,人们为了寻找合适的阳极材料进行了大量的探索,其中关于铁、铝电絮凝除砷的报道最多<sup>[16,28]</sup>,另外也有钛<sup>[28]</sup>、镁<sup>[30]</sup>、锌<sup>[31-32]</sup>、铜<sup>[32]</sup>等电极材料在污水絮凝除砷的应用报道。



Kumar等<sup>[28]</sup>研究了电絮凝法对水中As(III)离子和As(V)离子的处理效果,发现钛、铝、铁三种电极对As(V)去除率比对As(III)的去除率高,除砷率由高到低呈现铁>钛>铝规律。Gulledge等<sup>[33]</sup>认为铝电极除砷率低于铁电极的除砷率可能是因为氢氧化铁对砷的吸附容量比氢氧化铝对砷的吸附容量大。

Bissen等<sup>[34]</sup>发现TiO<sub>2</sub>对砷酸盐的吸附能力比对亚砷酸盐的吸附能力强,解释了钛电极在污水絮凝处理过程中As(V)比As(III)更容易去除的原因。基于TiO<sub>2</sub>对砷具有吸附作用,Kumar等<sup>[28]</sup>用钛电极对含有As(III)离子的水溶液进行除砷研究,结果显示砷的去除率最高为58%,另外水中出现了一定浓度的As(V)离子,据此推测在电絮凝过程As(III)被部分氧化。

Vasudevan等<sup>[30]</sup>以镁为电极对比了交流电和直流电对砷酸盐去除效果,结果表明镁电极电絮凝除砷的最佳pH值为7,初始砷浓度为0.5~1.5 mg/L,工作电流等于0.2 A/dm<sup>2</sup>条件下直流电和交流除砷率分别能达到97.9%和98.3%,另外发现交流电和直流电絮凝过程均为单层吸附,砷酸根吸附过程符合Langmuir吸附等温线。

Ali等<sup>[32]</sup>采用铜-铜、锌-锌电极对亚砷酸盐水溶液进行电絮凝研究,发现As(III)的初始浓度为2.0 mg/L时,锌电极和铜电极对亚砷酸根的去除率分别为99.89%和99.56%,处理后的水清澈,且无色无味,没有二次污染;Maldonado-Reyes等<sup>[35]</sup>在恒电流条件下研究了锌(Zn)、黄铜(Cu-Zn)、铜(Cu)、铁(Fe)等电极对含砷饮用水的絮凝处理效果,结果表明锌电极和铁电极对除砷效果差别不大,而铜电极和黄铜电极的絮凝除砷效果均低于锌电极和铁电极除砷效果,除砷效果由高到低呈现Fe≈Zn>Cu-Zn>Cu规律。

随着科技的不断发展,发电、输电技术得到了极大的改善,大大降低了用电成本,电絮凝法污水除砷技术越来越受人们关注。Gomes等<sup>[21]</sup>研究了Al-Al、Fe-Fe、Al-Fe三种不同的电极组合对含砷水体的电絮凝处理效果,发现Al-Fe、Fe-Fe组合电极的除砷率均能达到99.6%以上,Al-Al电极的除砷速率相对较小,反应时间延长至1 h后除砷率仍然低于97.8%。据报道<sup>[21]</sup>,铝电极和铁电极在电絮凝处理含砷污水过程中所形成的絮凝物为无定型固体小颗粒,由pH

值大小直接影响絮凝剂的存在形态,所以絮凝过程必须严格控制工艺条件才能达到最佳的除砷效果,一般情况下Al-Al、Fe-Fe电极最佳除砷pH值为2.4,Al-Fe电极最佳除砷pH值为6。Al-Fe电絮凝除砷过程遵循的是一种全新的除砷机制<sup>[21]</sup>,即铝离子通过取代固体颗粒物表面的铁离子来阻止氧化铁晶体的形成,为吸附砷化物提供了更大的固体颗粒物表面积,达到絮凝除砷的效果。

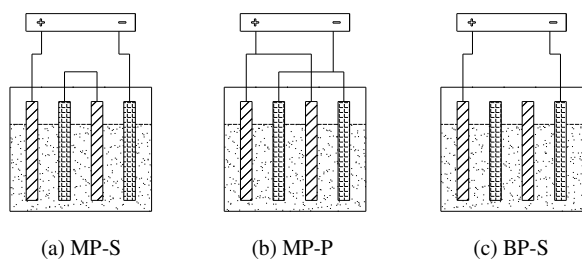
除上述几种电极材料外,Liu等<sup>[36]</sup>采用恒电流多次循环充放电技术对含As(III)水溶液进行处理,研究了赤铁矿、乙炔黑、聚偏二氟乙烯涂覆修饰的碳纤维织物等电极的絮凝除砷效果,发现多周期、恒电流充放电技术能够成功缓解电絮凝过程中的电极钝化现象,并且能够有效去除水溶液中的As(III)。

### 3.2 电极连接模式和絮凝除砷反应器

电絮凝法水处理技术电极一般以单极或双极模式排列<sup>[27]</sup>。Kobyas等<sup>[17]</sup>研究了单电极(MP-P)、串联单电极(MP-S)、串联双电极(BP-S)三种连接模式对电絮凝除砷效果的影响,如图2,发现MP-S模式的除砷效果最好,而且成本最低,MP-S模式的铁电极和MP-S模式的铝电极除砷率分别能达到99.3%和98.9%。Nidheesh等<sup>[15]</sup>通过改变电极连接模式研究了铝电极、铁电极的絮凝除砷性能,发现除砷效果由强到弱呈现(MP-S)>(BP-S)>(MP-P)规律。

Kobyas等<sup>[37]</sup>研究了铁、铝、铝-铁三种电极的8种不同组合模式(Al-Al-Al-Al; Fe-Fe-Fe-Fe; Fe-Al-Al-Fe; Al-Fe-Fe-Al; Fe-Al-Fe-Al; Al-Fe-Al-Fe; Fe-Al-Al-Al; Al-Fe-Fe-Fe)对电絮凝除砷效果的影响,发现Fe-Al-Al-Fe(阳极-阴极-阳极-阴极)组合模式除砷效果最好,装配有Fe-Al-Al-Fe电极模式的间歇式反应器絮凝反应1 min,除砷率为96%,装有相同电极模式的连续进水式反应器在进水量为0.1 L/min时,絮凝反应8 min后除砷效果也能达到间歇式工艺水平。

连续进水式絮凝反应器可根据水流通过极板间模式分为多通道模式或单通道模式,如图3,水流方式直接影响反应器污水处理能力和除砷效率,相比于单通道流动布局,多通道流动布局相对简单,但是水流通过每个极板间的流量受限,所以当电极表面的钝化不能最小化时,通常使用单通道模式来增加污水处理能力<sup>[27]</sup>。除此之外,根据整体布局情况可以将电絮凝反应器分为卧式或立式<sup>[27]</sup>,与之对应的是平流式和上行式反应器。



**Fig.2 Three different electrode connection modes used in the EC process**

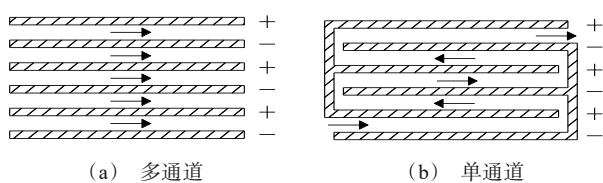


图3 水流模式

Fig.3 Mode of water flow

上行式单通道电絮凝反应器的特点在于电极板纵向堆放,如图4,反应器顶部为敞口状态,以便阴极上产生气体快速向大气释放,Locksley等<sup>[38]</sup>使用上行式单通道电絮凝反应器对含砷井水进行连续处理,结果表明,在不破坏絮凝物结构的前提下,可以实现高电流密度的絮凝反应,而且在降低能耗、提高除砷效率等方面取得了较好的成绩,可在能耗为 $1.64\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 条件下成功将水中的砷含量从 $23\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ 降到 $10\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ ,同时还能高效去除水中的硅酸盐、硫酸盐和磷酸盐。

Siva 等<sup>[39]</sup>认为铁电极絮凝除砷过程中有四价铁离子中间体生成,反应时间短、三价砷没有完全被氧化或二价铁没有生成有效的絮凝剂是导致三价砷的去除率较低的原因;因此,研究人员设计了空气辅助铁阴极电絮凝反应器,如图 5,并用于含砷地下水絮凝处理研究,发现阴极原位产生的双氧水可将二价铁离子氧化成三价铁形成絮凝剂,在电荷密度为 600 C/L 条件下反应 30 s 能成功地将砷浓度从 1464  $\mu\text{g/L}$  降低至 4  $\mu\text{g/L}$ ,极大地缩短了絮凝反应时间。

Hering 等<sup>[40]</sup>研究了砷的氧化态、吸附剂浓度、絮凝剂用量等工艺条件对氯化铁和氢氧化铁除砷效果的影响,发现絮凝法和吸附法对五价砷的去除率均高于对三价砷的去除率。Nidheesh 等<sup>[15]</sup>认为砷酸盐比亚砷酸盐跟容易去除,在电解前或电解过程中加

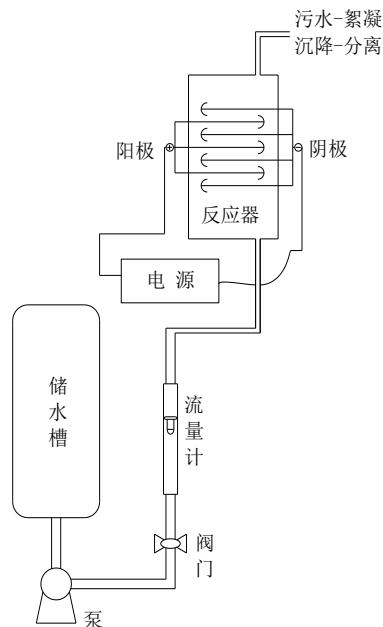
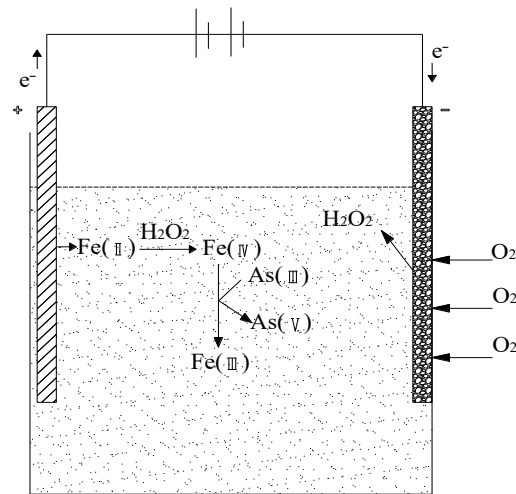


图4 上行式电絮凝处理污水原理图

Fig.4 Sketch of the up-flow electrocoagulation reactor



**图5 空气辅助阴极铁电絮凝技术原理**  
**Fig.5 Principle of air cathode assisted iron electro-coagulation**

入氧化剂将亚砷酸盐氧化为砷酸盐能明显高除砷效果。目前,三价砷氧化为五价砷所用氧化剂一般选用次氯酸盐、双氧水等氧化剂或光催化氧化法、阳极氧化法、电解液曝气法。Song 等<sup>[29]</sup>用 MP-S 电极模式研究了 Fe-Al 电极絮凝除砷、除砷机理及影响因素,发现向电解液中通入空气能增强除砷效果,空气通入量小于等于 0.16 L/min 时砷的去除效果增加较为明显,曝气反应器如图 6 所示,实验表明氧气能将

$\text{Fe}^{2+}$ 氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ ,形成了絮凝能力更强的三价铁水合物,且能将 $\text{As(III)}$ 氧化成更容易去除的 $\text{As(V)}$ 。

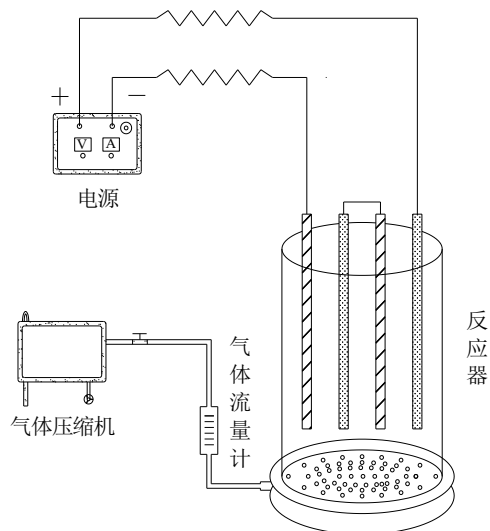


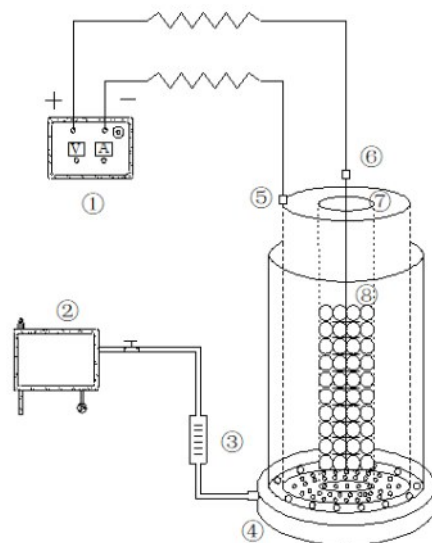
图6 曝气式电极板反应器

Fig.6 Air-fed electrocoagulation reactor

在曝气式絮凝反应器的基础上新开发的圆柱形填充床—曝气式电絮凝反应器结合了牺牲阳极法和曝气氧化技术,具有除砷效果好、适应性更强的特点。如图7所示,该反应器一方面能有效消除因絮凝物在电极表面的沉积而影响絮凝反应的干扰,另一方面能将 $\text{As(III)}$ 充分氧化成 $\text{As(V)}$ 有效提高除砷率<sup>[41]</sup>。Goren等<sup>[41]</sup>用铝球填充阳极—曝气式电絮凝反应器处理含砷地下水,成功实现了在没有外加氧化剂的情况下三价砷的高效去除,发现 $\text{As(III)}$ 的氧化程度主要与气流量有关,当空气流量为6 L/min时, $\text{As(III)}$ 的去除率可达99.2%。Şık等<sup>[42]</sup>用铁球填充阳极—曝气式电絮凝反应器处理含有砷酸盐和亚砷酸盐的井水,发现砷的去除率随电流、进气量、填充阳极高度以及反应时间的增加而增加,随铁球直径和砷初始浓度的增加而降低,从砷的初始浓度为30~200  $\mu\text{g/L}$ 的水中脱除96%的 $\text{As(III)}$ 需要能耗1.442  $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ ,损耗阳极0.0752  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,脱除95.8%的 $\text{As(V)}$ 需要能耗1.386  $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ ,阳极损耗程度为0.0628  $\text{kg}/\text{m}^3$ 。Demirbas等<sup>[43]</sup>用响应面法优化铁球填充阳极—曝气式电絮凝反应器污水絮凝除砷工艺,考察了铁球颗粒直径、空气流量对 $\text{As(III)}$ 去除率的影响,发现铁球颗粒直径为9.24 mm、空气流量9.98 L/min时 $\text{As(III)}$ 的去除率和操作成本都比较

理想。

Kobya等<sup>[44]</sup>对比了圆柱形填充床阳极—曝气式电絮凝反应器和铁板电极—曝气式电絮凝反应器对含砷井水的处理效果,发现前者在360 C/L条件下反应20 min,砷的含量从285  $\mu\text{g/L}$ 降到了1.88  $\mu\text{g/L}$ ;而后者在108 C/L条件下反应6 min,砷的含量从285  $\mu\text{g/L}$ 降到了8.68  $\mu\text{g/L}$ ;在相同条件下铁球填充床阳极—曝气式电絮凝反应器的操作成本比铁板电极—曝气式电絮凝反应器的操作成本要高。



①直流电源; ②空气压缩机; ③空气流量计; ④空气分散器;

⑤圆柱形阴极; ⑥支撑铜棒(与金属球接触);

⑦圆柱形有机玻璃; ⑧铁球或铝球

图7 圆柱形填充床-曝气式絮凝反应器

Fig.7 Cylinderfixed-bed air-fed electrocoagulation reactor

### 3.3 共存离子对电絮凝除砷效率的影响

水中的矿物质除了砷离子外还会有镁、钙、铁、锰、磷酸盐、氯化物、氟化物等其他可溶性离子<sup>[15]</sup>。You等<sup>[45]</sup>研究发现电絮凝除砷效率随水中镁离子浓度的增加而先增后减,镁离子浓度过高会增加水中铁离子的残余浓度;此外,硫酸根离子的浓度低于10 mg/L时对除砷效率没有显著影响,但磷酸根离子、腐殖酸对絮凝除砷过程都会发生不利的影响。Hu等<sup>[46]</sup>研究了钙离子对铝电极电絮凝除砷效率的影响,发现钙离子能有效阻止阳极表面沉积物的形成,添加钙盐能显著提高 $\text{As(V)}$ 的去除效果,且水中的砷和铝离子残余浓度随着钙离子浓度的增加而减少,直到砷离子和钙离子的残留浓度相等。Vasudevan等<sup>[47]</sup>用铝合金阳极研究了硅酸盐、氯化物、磷酸



盐、碳酸盐等离子对电絮凝除砷效率的影响,结果显示当碳酸盐或磷酸盐浓度超过 5 mg/L 时会明显影响脱砷效果,而氟化物、硅酸盐的存在对电絮凝法脱砷均产生不利的影响。齐学谦等<sup>[48]</sup>在用 Al-C-Fe(阳极-阴极-阳极)复合电极电絮凝处理含砷、含氟水溶液时发现砷的存在对氟的去除效率没有明显影响,而氟的存在会降低砷的去除率,砷或氟的去除率与砷或氟的初始浓度无关。

Can 等<sup>[17]</sup>用铝电极对高浓度的砷、硼水溶液进行电絮凝研究,发现硼离子的存在会抑制除砷絮凝去除。Song 等<sup>[29]</sup>用铁电极或铝电极对含有 As、Sb 的污水进行电絮凝处理,发现 Al-Fe 电极的脱砷、脱锑效果较好,锑离子对除砷效果没有显著影响。García-Lara 等<sup>[49]</sup>通过添加化学试剂来降低共存离子对电絮凝除砷效果的干扰,发现加入适量的  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  能够有效提高砷的去除率,同时能有效缩短絮凝反应时间。

胡维等<sup>[50]</sup>用铁电极对含砷、铜离子冶炼废水进行电絮凝处理,发现能耗为 11  $kw \cdot h/m^3$  时,砷的去除率能达到 99.9%。Nuñez 等<sup>[51]</sup>用纳米铁颗粒和电絮凝联合技术处理含砷、铜离子冶炼废水时发现,通过添加  $Ca(OH)_2$  先将硫酸根去除之后,联合技术几乎可以去除废水中的全部砷。

#### 4 总结与展望

电絮凝法污水处理技术除砷效果好、不产生二次污染,适合规模化应用,被认为是一种环境友好型除砷技术。目前,电絮凝污水除砷技术能将砷含量能降到 4  $\mu g/L$  以下,砷去除率能达到 99.9%;阳极材料除砷效果由强到弱呈铁 > 铝 > 钛规律,而锌电极对砷酸盐的去除效率与铁电极相近,铜和黄铜的除砷效率均低于锌电极除砷效率;电极连接模式对除砷效果的影响由强到弱呈 MP-S > MP-S > MP-P 规律。共存离子对絮凝除砷效果的影响比较复杂,砷的去除率随镁离子浓度的增加而先增后减;硫酸根离子浓度低于 10 mg/L 时对脱砷效率没有明显影响,但是高浓度的硫酸根、磷酸根离子、腐殖酸均不利于电絮凝除砷;钙离子能显著提高 As(V) 的去除效率,直到砷的残留浓度与溶液中的钙浓度相等;碳酸盐或磷酸盐的浓度只有超过 5 mg/L 才会对电絮凝除砷效果产生显著影响,而氟化物或硅酸盐均不利于电絮凝法除砷。

尽管电絮凝法污水除砷技术研究取得了重大进展,但仍然有许多问题需要解决,建议未来从以下几个方面继续深入研究:(1)阳极材料是影响电絮凝污水除砷效率的主要因素之一,所以有必要在现有的基础上进一步开发新型电极材料,通过使用合金电极或调整电极组合模式来应对高浓度、高复杂溶液的电絮凝除砷;(2)开发新型反应器,如多样式水流形态反应器、曝气絮凝装置、空气辅助电极、电极辅助氧化等,进一步推进电絮凝污水处理工艺的自动化、规模化和普适性;(3)优化交流电源电絮凝污水除砷工艺,减少电极表面的氧化或钝化优化增强除砷效果;(4)电絮凝法污水除砷技术原理需要通过进一步研究验证,明确絮凝剂在絮凝物中的存在形态以及存在环境,优化电絮凝除砷工艺参数。

#### 参考文献

- [1] Garelick H, Jones H. Reviews of environmental contamination volume 197[M]. Springer-Verlag New York, 2008: 17-60.
- [2] Brent J, Burkhardt K, Dargan P, et al. Critical care toxicology[M]. Springer, Cham, 2017: 1639-1667.
- [3] Farooqi A. Arsenic and fluoride contamination[M]. Springer India, 2015: 1-20.
- [4] Shiber J G. Arsenic in domestic well water and health in central appalachia, USA[J]. Water Air and Soil Pollution, 2005, 160(1-4): 327-341.
- [5] Appleyard S J, Angeloni J, Watkins R. Arsenic-rich groundwater in an urban area experiencing drought and increasing population density, Perth, Australia[J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(1): 83-97.
- [6] Bhattacharya P, Samal A C, Majumdar J, et al. Arsenic contamination in rice, wheat, pulses, and vegetables: a study in an arsenic affected area of West Bengal, India [J]. Water Air and Soil Pollution, 2010, 213(1-4): 3-13.
- [7] Ahmad S A, Khan M H, Haque M. Arsenic contamination in groundwater in Bangladesh: implications and challenges for healthcare policy[J]. Risk Management and Healthcare Policy, 2018, 11: 251-261.
- [8] Ahmad K. Report highlights widespread arsenic contamination in Bangladesh[J]. The Lancet, 2001, 358 (9276): 133.
- [9] Niu S, Cao S, Shen E. Arsenic[M]. Springer Netherlands, 1997: 78-83.
- [10] Sun G. Arsenic contamination and arsenicosis in China

- [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2004, 198 (3): 268-271.
- [11] Li Y C. Arsenic pollution control in nonferrous metallurgy[M]. Springer Singapore, 2019: 1-15.
- [12] George W. Reviews of environmental contamination and toxicology[M]. Springer-Verlag New York, 2005: 97-149.
- [13] Abernathy C O, Calderon R L, Chappell W R. Arsenic [M]. Springer Netherlands, 1997: 45-54.
- [14] Smedley P, Kinniburgh D. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(5): 517-568.
- [15] Nidheesh P V, Singh T S A. Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism[J]. *Chemosphere*, 2017(181): 418-432.
- [16] Hasanuzzaman M, Nahar K, Fujita M. Mechanisms of arsenic toxicity and tolerance in plants[M]. Springer Singapore, 2018: 405-455.
- [17] Can B Z, Boncukcuoğlu R, Yılmaz A E, et al. Arsenic and boron removal by electrocoagulation with aluminum electrodes[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2015, 41(6): 2229-2237.
- [18] Mollah M, Morkovsky P, Gomes J, et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 114(1-3): 199-210.
- [19] Anantha T S, 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.
- [20] Kobya M, Ulu F, Gebologlu U, et al. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: different connection modes and Fe-Al electrodes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 77(3): 283-293.
- [21] Gomes J A G, Daida P, Kesmez M, et al. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139(2): 220-231.
- [22] Manning B A, Fendorf S E, Goldberg S. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(16): 2383-2388.
- [23] Pierce M L, Moore C B. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 1980, 14(2): 214-216.
- [24] Khan A H, Rasul S B, Munir A K M, et al. Appraisal of a simple arsenic removal method for ground water of Bangladesh[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2000, 35(7): 1021-1041.
- [25] Rebhun M, Lurie M. Control of organic matter by coagulation and floc separation[J]. *Water Science and Technology*, 1993, 27(11): 1-20.
- [26] Heidmann I, Calmano W. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(3): 934-941.
- [27] Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 38(1): 11-41.
- [28] Kumar P R, Chaudhari S, Khilar K C, et al. Removal of arsenic from water by electrocoagulation[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1245-1252.
- [29] Song P, Yang Z, Xu H, et al. Investigation of influencing factors and mechanism of antimony and arsenic removal by electrocoagulation using Fe-Al electrodes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(33): 12911-12919.
- [30] Vasudevan S, Lakshmi J, Sozhan G. Studies on the removal of arsenate from water through electrocoagulation using direct and alternating current[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 48(1-3): 163-173.
- [31] Ali I, Khan T A, Asim M. Removal of arsenate from groundwater by electrocoagulation method[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, 19(5): 1668-1676.
- [32] Ali I, Asim M, Khan T A. Arsenite removal from water by electro-coagulation on zinc-zinc and copper-copper electrodes[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2012, 10(2): 377-384.
- [33] Gullledge J H, O'Connor J T. Removal of arsenic(V) from water by adsorption on aluminum and ferric hydroxides [J]. *Journal American Water Works Association*, 1973, 65 (8): 548-552.
- [34] Bissen M, Vieillard-Baron M M, Schindelin A J, et al.  $\text{TiO}_2$ -catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples[J]. *Chemosphere*, 2001, 44(4): 751-757.
- [35] Maldonado-Reyes A, Montero-Ocampo C, Solorza-Feria O. Remediation of drinking water contaminated with arsenic by the electro-removal process using different metal electrodes[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, 9(11): 1241-1247.



- [36] Liu L, Chen H, Yang X, et al. High-efficiency As(III) oxidation and electrocoagulation removal using hematite with a charge-discharge technique[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 703: 1-36.
- [37] Kobya M, Akyol A, Demirbas E, et al. Removal of arsenic from drinking water by batch and continuous electrocoagulation processes using hybrid Al-Fe plate electrodes[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2013, 33(1): 131-140.
- [38] Castañeda L F, Coreño O, Nava J L. Arsenic and hydrated silica removal from groundwater by electrocoagulation using an up-flow reactor in a serpentine array[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(5): 1-7.
- [39] Bandaru S R, Van Genuchten C M, Kumar A, et al. Rapid and efficient arsenic removal by iron electrocoagulation enabled with in-situ generation of hydrogen peroxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 6094-6103.
- [40] Hering J G, Chen P Y, Wilkie J A, et al. Arsenic removal by ferric chloride[J]. *Journal American Water Works Association*, 1996, 88(4): 155-167.
- [41] Goren A Y, Kobya M, Oncel M S. Arsenite removal from groundwater by aerated electrocoagulation reactor with Al ball electrodes: human health risk assessment[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 1-11.
- [42] Şık E, Demirbas E, Goren A Y, et al. Arsenite and arsenate removals from groundwater by electrocoagulation using iron ball anodes: Influence of operating parameters[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, 18: 83-91.
- [43] Demirbas E, Kobya M, Oncel M S, et al. Arsenite removal from groundwater in a batch electrocoagulation process: optimization through response surface methodology[J]. *Separation Science and Technology*, 2019, 54(5): 1-11.
- [44] Kobya M, Ozyonar F, Demirbas E, et al. Arsenic removal from groundwater of Sivas-Arkila Plain, Turkey by electrocoagulation process: Comparing with iron plate and ball electrodes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(2): 1096-1106.
- [45] You H J, Han I S. Effects of dissolved ions and natural organic matter on electrocoagulation of As(III) in groundwater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 1008-1016.
- [46] Hu C Y, Lo S L, Kuan W H. High concentration of arsenate removal by electrocoagulation with calcium[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 126: 7-14.
- [47] Vasudevan S, Lakshmi J, Sozhan G. Studies on the removal of arsenate by electrochemical coagulation using aluminum alloy anode[J]. *Clean Soil Air Water*, 2010, 38(5-6): 506-515.
- [48] 齐学谦, 李泽唐, 周雅芳, 等. Al/C/Fe 复合电极电絮凝法同时除氟除砷(V)[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(2): 525-530.
- [49] García-Lara A M, Montero-Ocampo C. Improvement of arsenic electro-removal from underground water by lowering the interference of other ions[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2009, 205(1-4): 237-244.
- [50] 胡维, 戴友芝, 彭喜, 等. 基于响应面法优化电絮凝处理含砷冶炼废水的研究[J]. *工业水处理*, 2014, 32(2): 26-29.
- [51] Nuñez P, Hansen H K, Aguirre S, et al. Electrocoagulation of arsenic using iron nanoparticles to treat copper mineral processing wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 79(2): 285-290.