

电絮凝模型研究进展

刘晓辉

中冶华天工程技术有限公司, 安徽马鞍山, 243000;

中冶华天南京工程技术有限公司, 江苏南京, 210019;

摘要: 电絮凝 (Electrocoagulation, EC) 工艺是一种集电絮凝、电氧化、电吸附、气浮沉降于一体的水处理技术。因其对污染物降解速度快、处理效果好等优点, 在水处理领域得到广泛的应用。电絮凝模型是模拟电絮凝反应过程, 优化电絮凝反应器设计和运行的一种有效工具。本文在简述电絮凝反应机理的基础上, 介绍了电絮凝模型的研究现状, 并对电絮凝模型进行了评价, 指出了电絮凝模型的发展趋势, 为电絮凝工艺的研究和应用提供支撑。

关键词: 水处理; 电絮凝工艺; 机理; 模型; 发展

DOI: 10.69979/3041-0673.26.05.003

电絮凝工艺是在外加电场的作用下, 金属阳极发生强氧化反应, 溶解产生金属离子以及 Cl_2 、 H_2O_2 等强氧化剂进而与水中溶解性和胶体污染物发生反应, 使得水中污染物聚集脱稳; 阴极发生还原反应, 产生微小氢气气泡, 气浮去除水中杂质的水处理工艺, 铁、铝是最常用的极板材料^[1]。电絮凝模型是深入理解电絮凝机理, 模拟电絮凝反应过程, 优化电絮凝反应器设计和运行的一种有效工具^[2]。为了进一步推动电絮凝模型的研究, 为电絮凝工艺的应用提供支持, 本文在简述电絮凝反应机理的基础上, 介绍了电絮凝模型的发展过程, 并对不同的电絮凝工艺模型进行了评价, 指出了电絮凝模型的研究趋势, 为电絮凝工艺的研究和应用提供指导。

1 电絮凝工艺的基本理论

1.1 极板反应

极板上的反应主要包括金属离子的电解、水的电解、污染物的电氧化和电还原以及极板的吸附。常用的电极材料有 Al 和 Fe。

电流密度决定了阳极金属极板产生的絮凝剂的量和 H_2 气泡的数量, 从而决定了污染物去除的主导机制与系统的响应时间, 通常, 电絮凝工艺 I 的工作范围为 $0.01A/m^2$ ~ $880A/m^2$, 如果要求电絮凝反应器长期稳定运行, 最佳的 I 为 $20 A/m^2$ ~ $25 A/m^2$ ^[2]。

1.2 溶液反应

电絮凝反应器溶液中的反应主要是溶液中的极板电解的金属离子、金属离子水解形成的多核羟基化合物及极板反应产生的氧化剂, 分别与不同尺度的污染物发生的氧化还原、络合、沉淀、物理吸附、絮凝、气浮等不同的反应^[3]。

溶解性污染物中的磷酸根主要依靠络合吸附与沉淀反应的联合作用去除, 溶解性有机物 (DOC) 的去除

机理是络合反应、氧化还原与共同沉淀的联合作用^[4]。此外硫酸根离子、钙离子的去除机理分别为沉淀作用和共同沉淀作用, 氟离子、砷离子的去除机理分别为吸附作用、络合作用^[5]。相比之下, 水中胶体物质的去除主要靠极板电解产生的多核羟基化合物的絮凝作用, 通过压缩双电层、吸附电中和、网捕卷扫等机理去除。

溶解性物质和胶体物质的去除机理在本质上是相似的, 这些机理都解释了溶液中原本稳定的分散系变成脱稳状态的现象, 而这些聚集脱稳的物质会不断生长最终形成电絮凝污泥, 这些污泥通过电气浮和沉淀过程被去除^[6]; 目前学者广泛采用分形理论或群体平衡模型描述絮体的聚集生长; EC 污泥受重力、浮力以及水流剪切力的共同作用, 基于此, 学者提出了多种沉降速率方程对污泥的气浮、沉淀现象进行描述^[6], 但由于污水中污染物性质的复杂性, 目前关于电絮凝絮体生长过程以及污泥的去除过程的模拟至今尚无定论。

2 电絮凝模型

电絮凝模型是研究电絮凝过程中各种物理、化学因素 (如电流密度、反应时间、电场分布、流场分布和停留时间分布等) 对反应速率的影响及相应的作用机理进而利用数学语言进行表述的科学。目前常用的电絮凝模型主要有基于经验数据拟合的统计学模型、基于反应原理的机理模型两大类。

2.1 机理模型

2.1.1 化学反应动力学模型

化学反应动力学模型将不同污染物发生的电絮凝反应视为经典的 n 级反应 (式 (1) 所示), 应用反应动力学对电絮凝工艺进行模拟。

$$\frac{dC}{dt} = KC^n \quad (1)$$

其中, C、K、n 分别代表污染物的初始浓度、反应速率常数、反应级数。

目前研究基于伪一级动力学, 建立了电絮凝工艺除氟的化学反应动力学模型, 也利用 n 级反应动力学, 分别建立了电絮凝工艺去除污水中硝态氮、重金属的现象学模型。需要说明的是, 化学反应动力学模型中的 K 值, 目前多采用经验公式法获得, 常见的影响因素包括物质的初始浓度、电流密度、温度等。

2.1.2 吸附动力学模型

吸附模型是将电絮凝工艺去除污染物的过程视为电解产生的金属离子及其多核羟基化合物吸附作用^[10], 基于吸附动力学构建起来的电絮凝模型。伪一级和伪二级吸附动力学是电絮凝吸附模型中应用最为普遍的两类, 伪一级吸附动力学认为电絮凝吸附速率控制步骤是溶液中污染物与吸附剂表面之间的浓度梯度且与电解产生的吸附剂上的空位点的数量成正比, 伪二级吸附动力学认为电絮凝吸附速率的控制步骤是吸附剂与污染物之间发生的化学吸附。由于传统的吸附动力学模型仅考虑到吸附现象, 并未将电流密度、离子浓度等电絮凝反应的关键影响因素考虑在内, 因此将法拉第定律与典型吸附等温线结合, 构建可变级的吸附动力学模型就成为吸附模型发展的必然选择。

2.1.3 络合模型

络合模型认为水中污染物的去除是污染物与电解产生的金属离子发生络合反应的结果^[11]。在此基础上, 研究人员将法拉第定律与络合反应动力学耦合, 建立了 EC 去除污染物的络合模型。

络合模型的数学表达式如下:

$$[S]_c^2 + [S]_c \left(\left(\frac{[M]_t}{n} - [S]_{c,t=0} \right) + \frac{1}{K} \right) - \frac{[S]_{c,t=0}}{K} = 0 \quad (2)$$

当污水中 COD 的浓度很低时, 可以将方程 (2) 简化为:

$$S_t = [S]_f + \frac{[S]_{c,t=0}}{1 + K\phi \frac{It}{nZfV}} \quad (3)$$

[M]t 为电絮凝产生的金属离子的浓度; φ 为金属离子的产率系数; K 平衡常数; [S]c 能够被金属离子结合的物质浓度; [S]f 不能被电絮凝法去除的物质浓度; St 表示该物质浓度随时间变化的函数。

研究也证实, 络合模型较精确地描述了电絮凝工艺去除污水中 COD、浊度、色度的过程。

2.1.4 絮凝模型

考虑到水中胶体类污染物的去除是依靠在电场作用下阳极电解产生金属离子及其水解形成的多核羟基

化合物的絮凝作用, 絮凝动力学模型也被用于描述电絮凝过程。有学者^[12]利用 Smoluchowski 絮凝动力学方程与湍流状态下絮体分解速率方程进行耦合, 建立了基于絮凝动力学的电絮凝模型, 描述了实际电絮凝系统中胶体去除的过程。但受模型参数多、且实验确定难度较大, 基于絮凝动力学的电絮凝模型精度仍然较低。

2.2 基于数据驱动统计学模型

2.2.1 响应曲面模型

在电絮凝模型研究初期, 以较简单的数学方程式对实验数据进行拟合, 建立基于统计学理论的经验模型是最简便实用的做法, 其中, 通过响应曲面法建立的二级多项式回归模型如方程 (4) 所示^[13]是最常用的统计学模型。

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^k b_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

式中 Xi、Xj 为响应 Y 的影响因素; b0 是实验响应的平均值; bi、bii、bij 是线性项、平方项、相互作用项的回归系数。

研究人员利用 RSM 法建立了 TOC 去除率与电絮凝反应器电流密度 I、反应时间 t、pH 之间的统计学关系, 并针对双铁电极电絮凝法去除偶氮染料废水的工艺进行了优化。也有学者在电絮凝工艺净化对苯二甲酸 (TPA) 废水的研究中, 利用 RSM 法建立了 TPA 去除率与电絮凝反应器电流密度 I、反应时间 t、电解液浓度 c 之间的统计学关系, 并应用于工艺参数与能耗的优化中, 获得了较好的效果。

2.2.2 机器学习模型

机器学习模型依赖海量数据, 通过建立输入—输出关系, 反映相关因素间的直接因果关系以揭示数据之间的内在逻辑^[14]。目前, 深度学习方法是数据模型构建中最主流的技术之一, 它通过建立多层神经网络模型, 模拟人脑神经元的工作方式, 实现对数据的高级抽象与学习。宗赫楠等人^[15]研究了 EO-EC 组合技术处理含 T1 废水的场景下建立基于深度神经网络的数据预测模型, 通过该模型对 EO-EC 组合工艺运行参数优化后, 与普通的 EO-EC 组合技术进行对比, 能耗最高可解决 42%, 该研究拓展深度学习在水处理领域的应用, 对电化学系统处理实际工业废水具有重要的参考意义。

3 结论

综观现有的电絮凝模型, 可以看出随着对电絮凝机理解读的不断深入, 电絮凝模型也逐渐从简单走向复杂, 从单一反应动力学演变成水动力-电絮凝耦合。这些模型在实际工程应用中取得了一定的成效, 但也存在一些

不足。电絮凝反应机理模型依赖污染物的去除机理, 化学反应动力学模型适用于模拟特定污染物的去除过程, 但对于水中复杂污染物的去除过程模拟精度较低; 吸附与VOK模型将电流密度影响考虑到模型中, 与吸附动力学耦合建模, 提高了模型的精度, 但该模型认为吸附过程是电絮凝反应唯一的控制步骤, 只能用来模拟某一类污染物的去除进行描述; 络合模型是基于络合反应机理与法拉第定律的模型, 该模型仅适用于对发生络合反应的污染物的去除进行描述, 对真实的电絮凝反应模拟误差较大; 絮凝模型对胶体物质去除过程描述较清晰, 但该模型参数多、且实验确定难度较大。基于数据驱动的统计学模型依赖大量已有数据, 响应曲面模型建模过程简便, 可以有效优化工艺设计和运行, 但模拟结果过于依赖实验, 试验量巨大且精度有限; 对于已经积累大量运行数据的电絮凝反应器, 可采用机器学习模型进行模拟, 机器学习模型避开了复杂的机理研究过程, 可快速获得进出水水质指标, 但机器学习模型过于依赖历史数据且对计算机硬件要求高, 模型本身并不能反映过程变化, 不利于研究人员探究电絮凝反应过程。

此外, 水流是电絮凝反应器中物质和能量传递的主要载体, 水-极板表面的水动力作用直接影响着反应器内发生的物理、化学反应。考虑到流体动力作用在电絮凝过程中的重要性, 近年来, 利用计算流体力学技术构建基于水动力模拟的电絮凝耦合模型逐渐成为电絮凝模型的研究趋势。但由于电絮凝工艺的影响因素多, 机理机制较为复杂, 历史数据积累量小, 目前仍然缺乏具有普遍适用性的电絮凝模型, 完整的描述电絮凝工艺对不同污染物的降解过程。所以, 未来需要在进一步研究电絮凝反应机理的基础上, 完善电絮凝反应动力学, 进而将水动力模拟、机器学习模型与电絮凝反应动力学三者耦合起来, 提高电絮凝过程的模拟精度和水平。

参考文献

[1] Hakizimana J N, Gourich B, Chafi M, et al. Electrocoagulation process in water treatment: A review of its fundamental mechanisms, operating parameters, and emerging applications[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 40: 101827.

[2] 廖梓良. 垃圾渗滤液电絮凝-电氧化联合去除氨氮

研究[J]. 广州化工, 2025, 53(09): 171-174.

[3] 王淑花. 电絮凝法处理含铜电镀废水的技术研究[J]. 冶金与材料, 2025, 45(06): 91-93.

[4] 张乐, 张星, 沈哲, 等. 电絮凝协同集成膜处理电镀废水技术研究[J]. 广州化工, 2024, 52(05): 83-87. 张子超.

[5] 廖梓良. 垃圾渗滤液电絮凝-电氧化联合去除氨氮研究[J]. 广州化工, 2025, 53(09): 171-174.

[6] Gatsios E, Hahladakis J N, Gidarakos E. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the treatment of landfill leachate using the response surface methodology (RSM)[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 244: 372-382.

[7] 王孝康. 复盐沉淀-电絮凝法深度去除含硫酸钙污水中硫酸根离子研究[D]. 哈尔滨工程大学, 2024.

[8] 张宇. 不同浓度硫酸根对钙盐去除氟离子的影响机制研究[D]. 河北工业大学, 2023. 000748

[9] 张显智. 用聚铝化合物通过混凝法和吸附法去除水中氟、硒、砷的研究[D]. 内蒙古大学, 2018.

[10] 姜博, 吴桐, 盛龙飞, 等. 电氧化/絮凝体系对水体中浊度和新污染物的协同去除研究[J/OL]. 北方建筑, 1-6[2025-12-25].

[11] 利永康. 电絮凝法处理垃圾渗滤液的实验研究[J]. 化学工程与装备, 2025, (03): 33-35.

[12] 毛恒健. 电容去离子电极材料构筑及其对含磷高盐农业废水的处理[D]. 中国科学技术大学, 2024.

[13] 杨朕. 新型两性型壳聚糖基絮凝剂的絮凝性能研究及分形理论对絮凝动力学模型的修正[D]. 南京大学, 2014.

[14] 刘奕尔, 徐晨, 魏思佳, 等. 基于体系参数优化提升工业废水电絮凝处理效率的研究进展[J]. 工业用水与废水, 2025, 56(05): 8-13.

[15] 宗赫楠. 数据增强-深度神经网络模型用于电氧化-电絮凝处理铊废水的实时控制[D]. 中南林业科技大学, 2024.

作者简介: 刘晓辉(1994.03-), 男, 山东临沂人, 硕士研究生, 工程师, 研究方向: 污水处理与资源化利用。