



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202202007 中图分类号 X 703.1 文献标识码 A

田家宇, 霍佳文, 胡承志, 等. 电絮凝处理腐殖酸过程中阳极钝化影响因素分析[J]. 环境工程学报, 2022, 16(6): 1789-1796. [TIAN Jiayu, HUO Jiawen, HU Chengzhi, et al. Influence factors of anode passivation during humic acid electrocoagulation treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(6): 1789-1796.]

## 电絮凝处理腐殖酸过程中阳极钝化影响因素分析

田家宇<sup>1,2,3</sup>, 霍佳文<sup>1,2,3</sup>, 胡承志<sup>1,2,3</sup>, 赵凯<sup>2</sup>, 马方凯<sup>3</sup>, 邵军荣<sup>3</sup>, 孙境求<sup>2,✉</sup>

1. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300400; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 3. 长江勘测规划设计研究有限责任公司, 武汉 430010

**摘要** 针对电絮凝 (electrocoagulation, EC) 处理腐殖酸 (humic acid, HA) 过程中电极易发生钝化, 造成处理效能下降的问题, 主要探究了阳极表面粗糙度、初始 pH、初始 HA 浓度对于铝阳极钝化的影响, 随后通过检测溶液中残留  $Al^{3+}$  浓度和阳极板表面形貌, 进一步分析了 HA 浓度对于铝阳极钝化发展的影响机制。结果表明: 铝阳极钝化程度与阳极板表面算术平均粗糙度 (arithmetic mean roughness, Ra) 呈负相关, 随着 Ra 从 2 055 nm 下降到 270 nm, 阳极板的电荷转移电阻 (charge transfer resistor, Rct) 从  $1\ 174.0\ \Omega \cdot cm^2$  增大到  $1\ 481.2\ \Omega \cdot cm^2$ ; 当溶液初始 pH 从 3 提高到 7 时, 极板的 Rct 从  $461.0\ \Omega \cdot cm^2$  增大到  $1\ 120.2\ \Omega \cdot cm^2$ , 而当 pH 继续升高到 9 时, 极板的 Rct 下降到  $169.5\ \Omega \cdot cm^2$ ; 铝阳极钝化程度随溶液初始 HA 浓度呈现先减小后增大的规律。HA 的质量浓度从  $0\ mg \cdot L^{-1}$  提高到  $20\ mg \cdot L^{-1}$  时, 对应极板的 Rct 从  $1\ 536.4\ \Omega \cdot cm^2$  减小到  $932.9\ \Omega \cdot cm^2$ , HA 的质量浓度进一步上升至  $200\ mg \cdot L^{-1}$  时, 对应极板的 Rct 又从  $932.9\ \Omega \cdot cm^2$  增大到  $1\ 403.2\ \Omega \cdot cm^2$ 。本研究结果可为 EC 在实际应用中抑制阳极钝化提供参考。

**关键词** 阳极钝化; 电絮凝; 腐殖酸; 水处理

天然有机物 (natural organic matter, NOM) 广泛存在于地表水、水库水等饮用水源中。在饮用水氯消毒处理过程中, 氯会和 NOM 发生反应, 生成一系列具有三致效应的卤代消毒副产物。因此, 需要在消毒单元前将水体中的 NOM 去除<sup>[1-2]</sup>。常规去除 NOM 的技术主要包括混凝法、化学氧化法、吸附法等, 但这些方法在实际应用中均存在一定的问题<sup>[3-4]</sup>。近些年来, 电絮凝 (electrocoagulation, EC) 作为一种高效去除 NOM 的技术得到了广泛的关注, 其具有操作简单、无需外部投加试剂、去除效率高、产泥量少等优势<sup>[5-6]</sup>。但在 EC 水处理过程中, 电极钝化问题严重影响了该技术在实际工程中的应用<sup>[7]</sup>。

电极钝化是指在 EC 反应过程中, 阳极板表面形成的较薄的金属氧化物组成的钝化层。其会影响金属阳极的溶解, 从而降低金属离子及其水解络合物的产量, 致使了对 NOM 较差的处理效果<sup>[8]</sup>。此外, 钝化层导电性较差, 增加了 EC 技术的电能消耗与运行成本<sup>[9-10]</sup>。

金属阳极在发生溶解的同时还伴随着副反应的发生, 形成金属氧化物层 (钝化层)<sup>[11]</sup>。此外, 沉积在极板表面的絮体也可能转化为钝化层<sup>[10, 12-13]</sup>。现有抑制极板钝化的技术包括添加侵蚀离子 (氯离子)、采用交流脉冲电流和超声等, 但分别存在影响出水水质、增加电源负担、能耗过高等问

收稿日期: 2022-02-07; 录用日期: 2022-05-18

基金项目: 国家重点研发计划 (2020YFD1100500)

第一作者: 田家宇 (1979—), 男, 博士, 教授, [tjy800112@126.com](mailto:tjy800112@126.com); ✉通信作者: 孙境求 (1989—), 男, 博士, 助理研究员, [jqsun@rcees.ac.cn](mailto:jqsun@rcees.ac.cn)

题<sup>[14-16]</sup>。因此,通过直接调节 EC 的运行参数来延缓金属氧化物的形成以及控制电极表面絮体浓度是一种更高效、低耗且绿色的抑制阳极钝化的方法。

本研究以腐殖酸 (humic acid, HA) 为污染物模拟含天然有机物的地表水,考察了极板表面粗糙度、溶液初始 pH、初始 HA 浓度对阳极板钝化的影响,并通过 EC 后溶液残余  $\text{Al}^{3+}$  浓度及阳极板表面形貌的分析,明确了抑制阳极板钝化的内在机制。本研究可为 EC 在实际工程应用中抑制阳极钝化提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

模拟实验用水:使用分析天平准确称取 1 g HA,溶解于 200 mL  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液中,并将此溶液放置于磁力搅拌器上搅拌 12 h,然后用 1 L 超纯水进行定容,静置 12 h 后用  $0.45 \mu\text{m}$  微滤膜进行抽滤,抽滤得到的溶液作为 HA 储备液放置在棕色瓶中并冷藏保存,待使用时进行稀释。同时模拟实验用水中还要加入  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液作为电解质,另加入  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NaHCO}_3$  溶液模拟自然水体的缓冲能力,采用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液和  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液调节溶液的 pH。实验所用药品均为分析纯。

极板及活化处理:本实验阳极、阴极选取的极板材料均为纯度 99.9% 的高纯度铝,购置的铝阳极材料可能会在运输和保存的过程中被空气氧化产生一层氧化膜,因此在使用前需要经过一定的前处理来保持极板的活性。前处理的过程如下:先用一定目数的 SiC 砂纸将极板待反应区域均匀打磨至光滑,然后将打磨后的极板放置到无水乙醇中,用超声波清洗机超声 10 min 以清除极板表面的残余 SiC 颗粒,最后擦干放入密封袋中待用<sup>[17]</sup>。

### 1.2 实验装置

本研究中 EC 系统主要由稳压直流电源、反应室、纯铝电极(阳极、阴极)、磁力搅拌器组成,装置图如图 1 所示。

### 1.3 实验方法

EC 实验:电源采用直流稳压电源,阴阳极板均采用铝电极,EC 反应在 50 mL 烧杯中进行。直流稳压电源采用恒电流模式,实时记录电压的变化,2 块平行电极板垂直放入反应室中,极板间距为 1 cm,极板的反应面积恒定为  $2 \text{ cm}^2$  ( $1 \text{ cm}\times 2 \text{ cm}$ )。为保持极板反应面积一

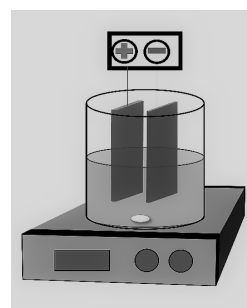


图 1 EC 装置图

Fig. 1 Diagram of the electrocoagulation setup

致,用聚酰亚胺绝缘胶带遮盖住极板的非反应部分,电流密度设定为  $20 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,磁力搅拌器转速恒定为  $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,每组 EC 实验反应时间为 25 min,每隔 5 min 取 1 mL 的水样,水样经膜 ( $0.45 \mu\text{m}$ ) 过滤后分析测试。需要说明的是,本实验探究的是不同操作参数对于铝阳极钝化初期的影响,与长时间的电絮凝钝化相比,主要区别在于钝化初期极板表面没有生成肉眼可见的钝化成分,但在 25 min 的反应时间内已出现包括电压升高、阻抗增大等明显的钝化现象。MANSOURI<sup>[17]</sup> 等认为,电絮凝所生成钝化层为双层结构,内层为致密的金属氧化层,外层是疏松的多孔层,因此可推测,在电絮凝阳极钝化初期生成的是内部致密钝化层,且致密层影响着阳极钝化后续的宏观发展,这对于钝化初期的研究具有十分重要的意义。

### 1.4 分析方法

用总有机碳分析仪 (TOC-VCPH, SHIMADZU, Japan) 测定 HA 浓度,采用 pH 测定仪 (720,

Thermo Orion, USA) 测试溶液 pH, 采用紫外/可见分光光度计 (U-3010, Hitachi High-Technologies Co, Japan) 测定水样的  $UV_{254}$  参数, 利用表面轮廓仪 (Contour Elite I, Bruker, USA) 定量极板表面算数平均粗糙度  $R_a$ , 采用电感耦合等离子-原子发射光谱 (OPTIMA-2000, Perkin Elmer, USA) 测定不同初始 HA 质量浓度下溶液中残余  $Al^{3+}$  的量, 采用场发射扫描电镜 (SEM, JSM7401F, JEDL, Japan) 分析反应后电极表面的形貌。关于阳极钝化程度的测定采用两种手段, 首先观测恒电流条件下电压的变化, 溶液电导率一致时钝化层的出现使得电压增大, 电压可通过直流电源 (DAHUA DH1766, China) 直接记录, 其次用电化学交流阻抗量化钝化程度, 电化学阻抗谱测试使用电化学工作站 (CHI 760E, Chenhua, China), 在标准三电极体系下进行, 工作电极由电絮凝 25 min 后的铝阳极制成, 铂片电极用作对电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极。用聚酰亚胺绝缘胶带覆盖工作电极表面, 保证测量面积恒定为  $1\text{ cm}^2$ , 所有电化学交流阻抗实验均在 pH 为 11 的  $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸钠溶液中进行, 电压变化幅度为  $10\text{ mV}$ , 测量频率为  $10^{-1}\sim 10^4\text{ Hz}$ , 使用 ZView 软件对实验数据进行拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 极板表面粗糙度对阳极板钝化的影响

为了探究电极表面  $R_a$  对阳极板的钝化的影响, 用 500、2 000、3 000 目的砂纸打磨极板表面, 得到  $R_a$  分别为 2 055、508、270 nm 的铝电极。在初始 pH 为 7, HA 质量浓度为  $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下, 在不同粗糙度的阳极表面的电压变化情况如图 2 (a) 所示。 $R_a$  由 2 055 nm 降到 270 nm 时, 25 min 后 EC 的电压从  $(3.9\pm 0.1)\text{ V}$  左右增长到  $(6.4\pm 0.4)\text{ V}$  左右。随着极板表面粗糙度的降低, 操作电压会出现明显的上升。这说明极板的高粗糙度有助于抑制钝化层形成。对比不同粗糙度条件下阳极板的电化学交流阻抗谱结果如图 2(b) 和图 2(c) 所示, 利用 Zview 软件对阻抗谱图进行分析, 本研究采用的等效电路见图 2(b), 其中  $R_{ct}$  代表由钝化层导致的电荷传递电阻, 其大小可以定量表示极板的钝化程度<sup>[18]</sup>。当  $R_a$  由 2 055 nm 降至 270 nm 时, 对应极板的  $R_{ct}$  由  $1\ 174.0\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  增至  $1\ 481.2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ , 说明随着极板表面粗糙度的降低,  $R_{ct}$  值会随之增大, 这与图 2 (a) 的结果相吻合。

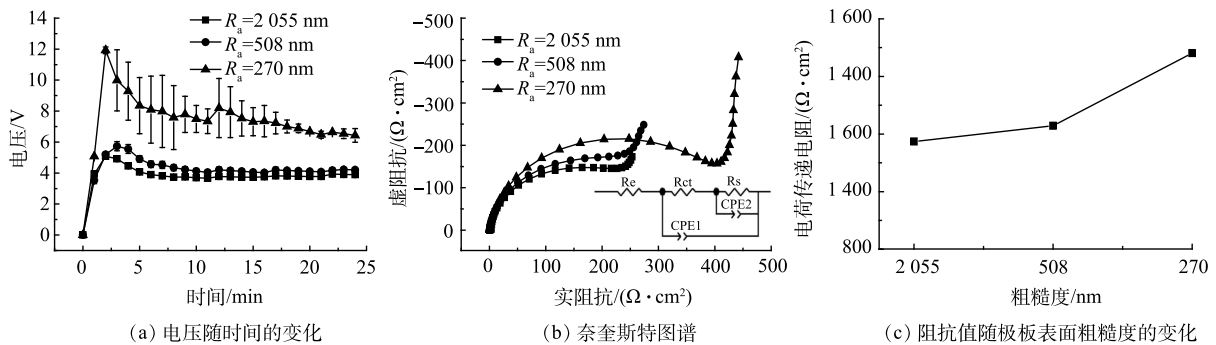


图 2 电极表面粗糙度对阳极板钝化的影响

Fig. 2 Influence of electrode surface roughness on anode plate passivation

不同粗糙度下 HA 的去除率变化如图 3 所示, 随着  $R_a$  从 2 055 nm 降到 270 nm, 5 min 时, HA 的去除率从  $(94.0\pm 0.5)\%$  降到  $(90.2\pm 3.2)\%$ 。25 min 时, HA 的去除率从  $(96.4\pm 0.5)\%$  降到  $(94.1\pm 1.2)\%$ , 表明随着钝化程度的提高, EC 效率下降, 导致 HA 的去除率下降。电压和电化学交流阻抗的结论说明在阳极板的表面越粗糙, 越有利于抑制钝化层的生成。究其原因, 粗糙度高的阳极板微观上来看具有更大的表面积, 相同电流条件下其真实电流密度更小, 一定范围内, 电流密度大小与钝化层厚度呈正相关<sup>[19]</sup>, 因此粗糙度高的阳极板钝化程度低。另一方面, 这可能是由于粗糙的极板表面空间结构曲折, 不利于钝化层的均匀生长, 从而遏制了钝化的发生<sup>[20]</sup>。同时 HA 的去除率也会

随着粗糙度的降低而降低,极板表面钝化程度和HA去除率均与极板表面粗糙度存在一定的相关性。可以推测,极板表面粗糙度可能会影响极板表面的钝化程度进而影响HA的去除率,具体表现为极板粗糙度越高,钝化程度越低,对HA的去除率越高。

## 2.2 溶液初始pH对阳极板钝化的影响

在 $R_a$ 为508nm,初始HA质量浓度为 $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,探究了初始pH对阳极板钝化的影响。如图4(a)所示,当pH从3提高到7时,25min后EC的电压从 $(4.9\pm 0.1)\text{V}$ 左右增长到 $(12.0\pm 1.7)\text{V}$ 左右;当pH由7提高到9时,电压又从 $(12.0\pm 1.7)\text{V}$ 左右降低到 $(3.9\pm 0.2)\text{V}$ 左右。随着pH的增大,操作电压都会出现明显的上升,但当pH上升到7以上时电压又会随着pH增大而下降。

对比不同pH条件下阳极板的电化学交流阻抗,探究了不同pH条件下阳极板的钝化情况。如图4(b)和图4(c)所示,当pH由3增加到7时,阳极板的 $R_{ct}$ 由 $461.0\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 升高到 $1\ 120.2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ;当pH由7增加到9时,阳极板的 $R_{ct}$ 又从 $1\ 120.2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低到 $169.5\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。随着pH的增大, $R_{ct}$ 会出现明显的上升,但当pH增加到7以上时 $R_{ct}$ 又会随着pH增大而下降。如图5所示,当pH由3升至9时,EC处理5min后的HA去除率由 $(85.9\pm 0.5)\%$ 降到 $(15.2\pm 2.6)\%$ ;在反应25min时,HA的去除率由 $(90.5\pm 0.4)\%$ 降到 $(87.4\pm 0.7)\%$ 。这说明随着溶液初始pH的升高,HA的去除率也会随之降低。

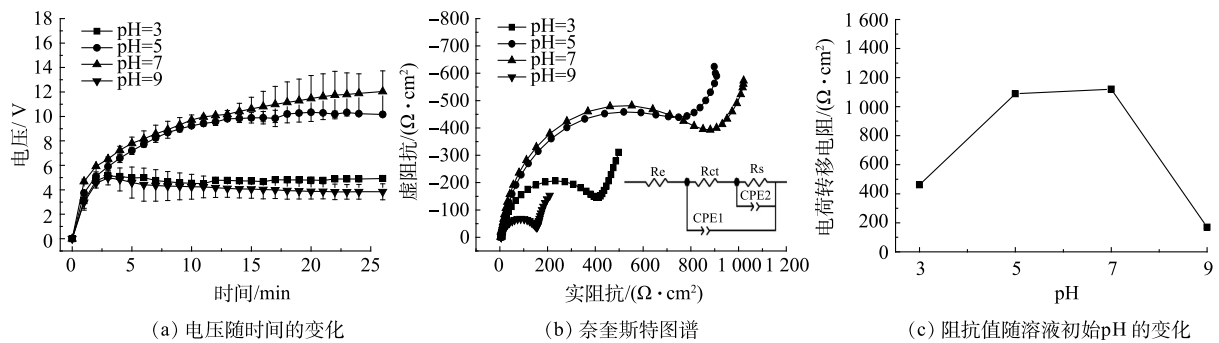


图4 溶液初始pH对铝阳极钝化的影响

Fig. 4 Effect of initial pH of solution on the passivation of aluminum anode

电压-时间曲线和电化学交流阻抗变化的结果表明,在pH为7以下,随着pH增大极板表面生成更厚、电阻更大的钝化层,当溶液呈现碱性时钝化程度又会减弱。出现这种现象可能是因为在不同的pH条件下体系中生成铝的产物不同。当溶液呈酸性时,铝阳极主要发生溶解反应生成 $\text{Al}^{3+}$ ,而在偏中性时则更有利于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的生成,碱性时阳极主要生成偏铝酸盐( $\text{AlO}_2^-$ ),阳极钝化层的主要成分一般为对应金属氧化物,所以中性条件下阳极钝化更严重<sup>[20-21]</sup>。HA的去除效果随着pH的升高逐渐下降,这是由于HA中的羧基在酸性条件下发生电离,其更容易和低pH条件下带正电 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 发生吸附电中和,从而去除率较高,随着pH的升高,这种效应减弱,所以HA去除率也会随之降低<sup>[22]</sup>。溶液初始pH对HA去除率和阳极板面钝化程度的影响结果并不一致。

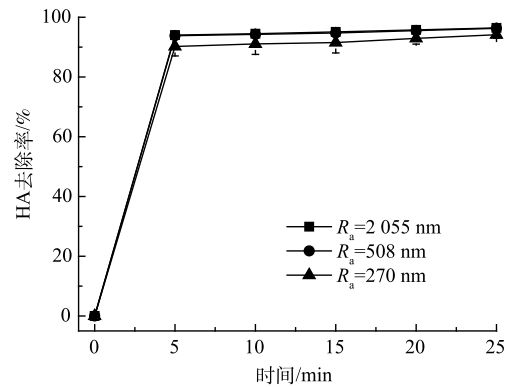


图3 电极表面粗糙度对HA去除率的影响

Fig. 3 Influence of electrode surface roughness on HA removal rate

### 2.3 溶液中初始 HA 浓度对阳极板钝化的影响

在初始 pH 为 7,  $R_a$  为 508 nm 的条件下, 对比在恒电流时不同初始 HA 浓度下电压随时间变化情况以及不同初始 HA 浓度阳极板的钝化情况。如图 6(a) 所示, HA 的质量浓度从  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  提高到  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, EC 25 min 后的电压从  $(15.2\pm 3.1) \text{ V}$  左右降低到  $(4.9\pm 0.5) \text{ V}$  左右, 随后随着 HA 初始质量浓度的增大, 操作电压都会出现明显的下降, 但这应该是由于增大了 HA 浓度后电导率增大导致的。当 HA 质量浓度从  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  提高到  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 电导率从  $400 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  增至  $520 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。因此, 本节中电压的变化难以判断极板的钝化情况, 但 HA 质量浓度从  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  提高到  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时电导率的变化并不大, 电压也发生了明显的下降, 且添加了 HA 后, 电压均呈现一种先上升, 后下降的趋势。对比不同初始 HA 浓度下阳极板的电化学交流阻抗, 探究了不同初始 HA 浓度条件下阳极板的钝化情况。如图 6(b) 和图 6(c) 所示, 当 HA 质量浓度从  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  提高到  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 对应极板的  $R_{ct}$  从  $1536.4 \Omega\cdot\text{cm}^2$  降低到  $1186.8 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ; 当 HA 浓度从  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  提高到  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 对应极板的  $R_{ct}$  接着从  $1186.8 \Omega\cdot\text{cm}^2$  降低到  $932.9 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。在这个范围内, 随着初始 HA 浓度的增大,  $R_{ct}$  会出现明显的下降。随着 HA 质量浓度进一步上升从  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  升至  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 对应极板的  $R_{ct}$  又会由  $932.9 \Omega\cdot\text{cm}^2$  增大到  $1403.2 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

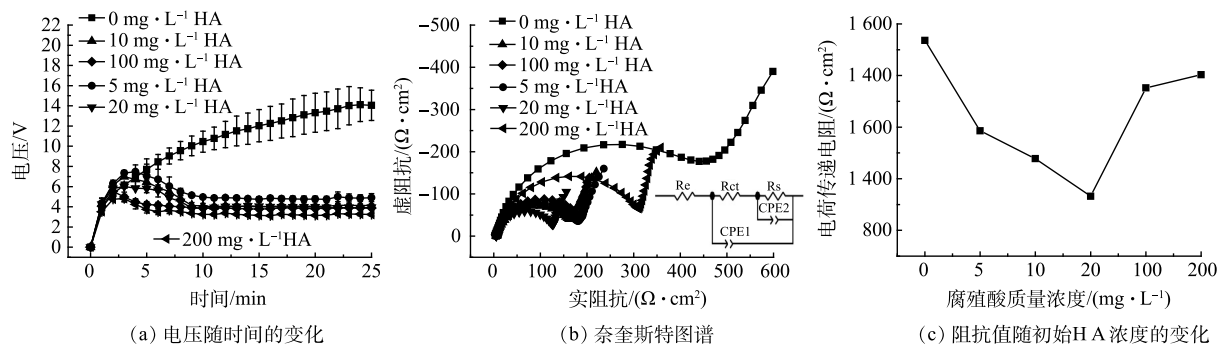


图 6 初始 HA 质量浓度对铝阳极板钝化的影响

Fig. 6 Effect of initial HA mass concentration on the passivation of aluminum anode plate

不同初始 HA 浓度下 HA 的去除率变化如图 7 所示。当 HA 质量浓度从  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  提高到  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 反应 5 min 后 HA 的去除率由  $(86.1\pm 5.6)\%$  降到  $(5.1\pm 1.6)\%$ ; 反应 25 min 后 HA 的去除率由  $(93.1\pm 0.8)\%$  降到  $(23.4\pm 0.7)\%$ , 随着溶液 HA 浓度的升高, HA 的去除率也会随之降低。由图 6(a) 和图 6(b) 可见, 随着 HA 浓度的升高, 阳极表面的钝化程度会有所缓解, 但 HA 浓度过高时, 钝化又会加重。这可能是因为阳极表面存在一个低 pH 界面<sup>[18]</sup>, 在 pH 较低时, 在一定 HA 浓度范围内, HA 中的羧基与阳极板表面溶解的  $\text{Al}^{3+}$  发生配位<sup>[23]</sup>, 这个过程缓解了  $\text{Al}^{3+}$  在极板表面的聚集程度, 抑制了金属氧化物的生成。当溶液中的 HA 浓度过大时, 一方面会提高阳极板界面的 pH, 影响 HA 与  $\text{Al}^{3+}$  的络合反应<sup>[24]</sup>; 另一方面高浓度的 HA 会影响  $\text{Al}^{3+}$  向溶液中扩散, 严重时 would 形成凝胶层<sup>[25]</sup>, 污染极板表面, 因此, 加剧局部钝化, 降低有效电极面积。

#### 2.4 初始 HA 浓度对铝阳极钝化影响机制分析

在初始 pH 为 7, Ra 为 508 nm 的条件下, 比较了不同初始 HA 浓度下反应后溶液中的残留  $\text{Al}^{3+}$  的浓度, 结果如图 8 所示。当 HA 质量浓度从  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  提高到  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{Al}^{3+}$  的质量浓度由  $1.59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  下降到  $1.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 当初始 HA 质量浓度从  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  提高到  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{Al}^{3+}$  的质量浓度由  $1.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  下降到  $0.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。可见, 相较于未添加 HA 的电解液来说, 加入 HA 之后溶液中剩余的  $\text{Al}^{3+}$  量明显下降, 但随着初始 HA 质量浓度由  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  进一步升至  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  的质量浓度进一步回升, 由  $0.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  上升到  $1.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 $\text{Al}^{3+}$  的浓度的变化验证了上一节的推测, 即一定量的 HA 可以通过减少在极板表面聚集的  $\text{Al}^{3+}$  浓度, 进而缓解钝化层的生成。

不同初始 HA 质量浓度下反应后阳极板表面的形貌变化如图 9(a)~(f) 所示。可见, 极板表面越疏松多孔, 说明极板溶解的越充分, 钝化程度越低。由图 9(a) 可见, 对于未添加 HA 的溶液来说, EC 后极板表面还是大块平整的结构, 极板溶解的很不充分, 钝化很严重。由图 9(b)~(d) 可见, 极板表面逐渐变的凹凸不平, 极板溶解的比较充分, 钝化程度逐渐降低。极板表面的细碎颗粒认为是当溶液中加入 HA

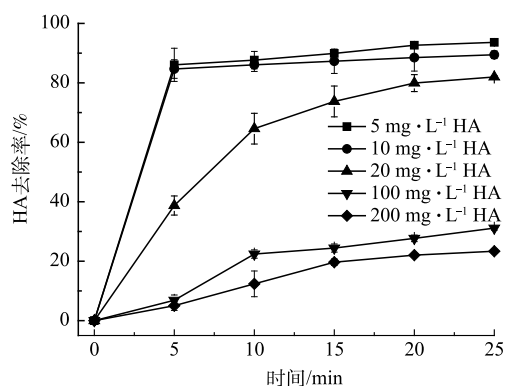


图 7 初始 HA 质量浓度对 HA 去除率的影响  
Fig. 7 Effect of initial HA mass concentration on HA removal rate

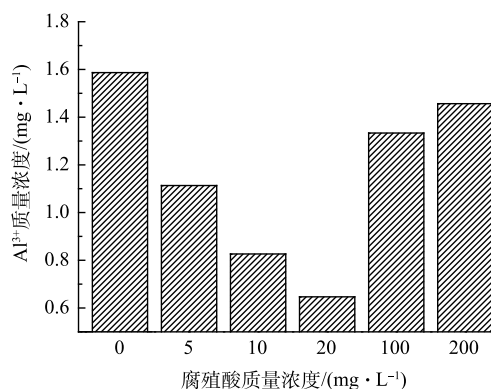


图 8 不同初始 HA 浓度条件下反应后剩余  $\text{Al}^{3+}$  浓度  
Fig. 8 Residual  $\text{Al}^{3+}$  concentration after the reaction at different initial HA concentrations

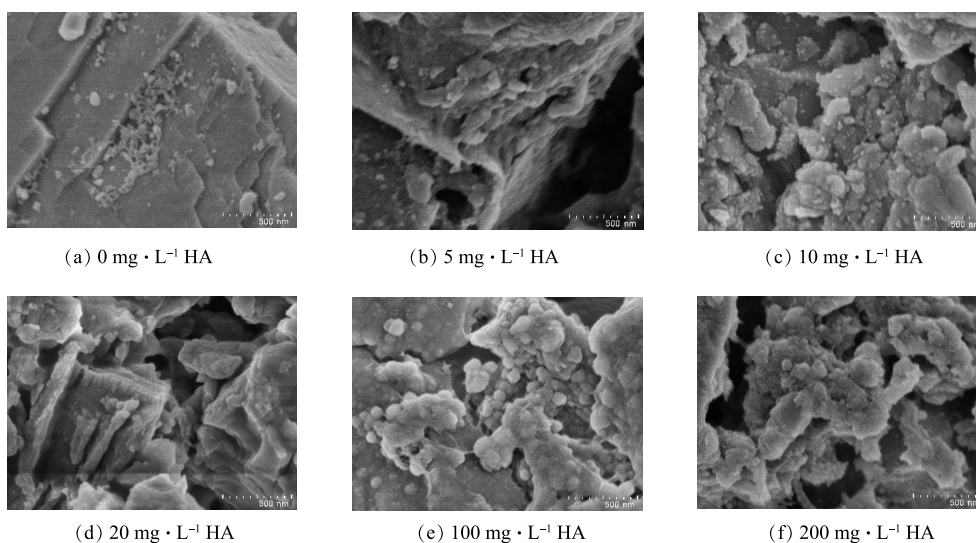


图 9 不同初始 HA 浓度反应后阳极板表面扫描电子显微镜图

Fig. 9 SEM images of anode plate surface after reaction at different initial HA concentrations

后,吸附了HA的部分絮体黏附在极板上形成的。如图9(e)和图9(f)所示,在初始HA质量浓度很高时,可以观察到HA的絮体分布在极板的表面,形成连续的片状结构,阻碍了阳极板的溶解。

### 3 结论

1) 当阳极表面Ra从2 055 nm降至270 nm时,电絮凝后阳极板的Rct增至26.2%,HA去除率下降了4%。这表明阳极表面粗糙度可以影响极板的钝化程度以及HA的去除率,即极板粗糙度越高,钝化程度越低,对HA的去除率越高。因此,可以在实际应用中通过适当增大极板表面的粗糙程度来抑制钝化。

2) 当溶液初始pH从3提高到7时,极板的Rct从461.0  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 增大到1 120.2  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,几乎增大了1.4倍;而当pH继续升高到9时,极板的Rct相较于pH为3时下降了63.2%。这表明中性溶液条件下有利于金属氧化物的生成,不利于控制钝化。

3) 当初始HA质量浓度从0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对应极板的Rct降低了39.3%;HA质量浓度进一步上升至200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对应极板的Rct又会增大到1 403.2  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,几乎与初始HA为0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时一致。这是因为一定量的HA会与阳极板表面的 $\text{Al}^{3+}$ 发生络合反应,从而减缓钝化层的生成。而过量的HA会阻碍 $\text{Al}^{3+}$ 的扩散,加剧阳极钝化。因此,在处理含有HA的水体时,通过调控污染负荷,可以实现在保证去除率的同时最大程度的缓解极板钝化。

### 参考文献

- [1] DE OLIVEIRA A G, RIBEIRO J P, NETO E F A, et al. Removal of natural organic matter from aqueous solutions using electrocoagulation pulsed current: Optimization using response surface methodology[J]. *Water Science and Technology*, 2020, 82(1): 56-66.
- [2] METSÄMUURONEN S, SILLANPÄÄ M, BHATNAGAR A, et al. Natural organic matter removal from drinking water by membrane technology[J]. *Separation & Purification Reviews*, 2014, 43(1): 1-61.
- [3] SÄRKKÄ H, VEPSÄLÄINEN M, SILLANPÄÄ M. Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods: A review[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 755: 100-108.
- [4] INAM M A, KHAN R, PARK D R, et al. Complexation of antimony with natural organic matter: Performance evaluation during coagulation-flocculation process[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(7): 1092.
- [5] 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.
- [6] KLIAUGAITĖ D, YASADI K, EUVERINK G, et al. Electrochemical removal and recovery of humic-like substances from wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 108: 37-44.
- [7] BIAN Y, GE Z, ALBANO C, et al. Oily bilge water treatment using DC/AC powered electrocoagulation[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2019, 5(10): 1654-1660.
- [8] HUANG C, CHEN L, YANG C. Effect of anions on electrochemical coagulation for cadmium removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 65(2): 137-146.
- [9] VAN GENUCHTEN C M, BANDARU S R S, SUROROVA E, et al. Formation of macroscopic surface layers on Fe(0) electrocoagulation electrodes during an extended field trial of arsenic treatment[J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 270-279.
- [10] YANG Z, XU H, ZENG G, et al. The behavior of dissolution/passivation and the transformation of passive films during electrocoagulation: Influences of initial pH, Cr(VI) concentration, and alternating pulsed current[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153: 149-158.
- [11] 徐龙乾, 刘树丽, 徐晓军, 等. 电絮凝法在重金属废水处理中钝化机理的研究进展[J]. *现代化工*, 2017, 37(12): 33-37.
- [12] MAHESH S, GARG K K, SRIVASTAVA V C, et al. Continuous electrocoagulation treatment of pulp and paper mill wastewater: Operating cost and sludge study[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(20): 16223-16233.
- [13] BRAHMI K, BOUGUERRA W, HAMROUNI B. Use of electrocoagulation with aluminum electrodes to reduce hardness in tunisian phosphate mining process water[J]. *Mine Water & the Environment*, 2015, 35(3): 1-8.
- [14] CHELLAM S, SARI M A. Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing NOM: A review of fouling, NOM, DBP, and virus control[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 490-501.
- [15] DUBRAWSKI K L, VAN GENUCHTEN C M, DELAIRE C, et al. Production and transformation of mixed-valent nanoparticles generated by Fe(0) electrocoagulation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(4): 2171-2179.

- [16] ASHRAF S N, RAJAPAKSE J, DAWES L A, et al. Electrocoagulation for the purification of highly concentrated brine produced from reverse osmosis desalination of coal seam gas associated water[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 28: 300-310.
- [17] MANSOURI K, IBRIK K, BENSALAH N, et al. Anodic dissolution of pure aluminum during electrocoagulation process: Influence of supporting electrolyte, initial pH, and current density[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(23): 13362-13372.
- [18] CHEN X, CHEN G, YUE P L. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(13): 2449-2455.
- [19] INGELSSON M, YASRI N, ROBERTS E P L. Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation: A review[J]. *Water Research*, 2020, 187: 116433.
- [20] MECHELHOFF M, KELSALL G H, GRAHAM N J D. Electrochemical behaviour of aluminium in electrocoagulation processes[J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 95: 301-312.
- [21] AMIN M A, ABD EL REHIM S S, EL-LITHY A S. Corrosion, passivation and breakdown of passivity of Al and Al-Cu alloys in gluconic acid solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(20): 5996-6003.
- [22] ULU F, BARISCI S, KOBYA M, et al. Removal of humic substances by electrocoagulation (EC) process and characterization of floc size growth mechanism under optimum conditions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 133: 246-253.
- [23] SONG J, JIN X, WANG X C, et al. Preferential binding properties of carboxyl and hydroxyl groups with aluminium salts for humic acid removal[J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 478-487.
- [24] 宋吉娜. 腐殖酸质子化基团与铝离子在水中的迁变及凝聚行为表征[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- [25] YILDIZ Y S, KOPARAL A S, KESKINLER B. Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 138(1): 63-72.

(责任编辑: 曲娜)

## Influence factors of anode passivation during humic acid electrocoagulation treatment

TIAN Jiayu<sup>1,2,3</sup>, HUO Jiawen<sup>1,2,3</sup>, HU Chengzhi<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Kai<sup>2</sup>, MA Fangkai<sup>3</sup>, SHAO Junrong<sup>3</sup>, SUN Jingqiu<sup>2,\*</sup>

1. School of Civil and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300400, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Changjiang Survey, Planning, Design and Research Co. Ltd., Wuhan 430010, China

\*Corresponding author, E-mail: jqsun@rcees.ac.cn

**Abstract** Aiming at the passivation problem of the anode during the electrocoagulation (EC) treatment of humic acid (HA) which can decrease the removal efficiency, the effects of surface roughness, initial pH, and initial HA concentration on the passivation degrees of aluminum anodes were investigated in this study. The passivation mechanism was further analyzed by detecting the concentration of residual  $\text{Al}^{3+}$  in the solution and the surface morphologies of the anodes. The results showed that the passivation degree of the aluminum anode was negatively correlated with the arithmetic mean roughness ( $R_a$ ) of its surface. The charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) of the anode increased from  $1\ 174.0\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  to  $1\ 481.2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  when  $R_a$  decreased from  $2\ 055\ \text{nm}$  to  $270\ \text{nm}$ . In addition, when the initial pH of the solution increased from 3 to 7,  $R_{ct}$  of the anode increased from  $461.0\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  to  $1\ 120.2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ . And when the pH continued to rise to 9,  $R_{ct}$  decreased to  $169.5\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ . The passivation degree of the anode first decreased and then increased with the increase of the initial HA concentration. When the HA concentration increased from  $0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  to  $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $R_{ct}$  of the corresponding anode decreased from  $1\ 536.4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  to  $932.9\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ . And when the HA concentration further increased to  $200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the corresponding  $R_{ct}$  increased from  $932.9\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  to  $1\ 403.2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ . This study provides a theoretical and technical support for anode passivation mitigation in practical application of EC.

**Keywords** anode passivation; electrocoagulation; humic acid; water treatment