

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.01.014

钛电絮凝同步去除水中 PO_4^{3-} 和有机磷效能及机理

王 祯¹, 郭叶飞¹, 张欣桐¹, 李 杰², 吕建波¹

(1. 烟台大学 土木工程学院, 山东 烟台 264005; 2. 烟台大学 经济管理学院, 山东烟台 264005)

摘 要: 在钛电絮凝过程中产生的自由基和活性氯物种对有机磷具有氧化降解作用, 可达到同步高效去除无机磷和有机磷的效果。以磷酸二氢钾(PO_4^{3-})和2-氨基乙基膦酸(AEP)分别作为无机磷和有机磷的模拟污染物, 探究极板间距、电流密度和初始pH对钛电絮凝去除 PO_4^{3-} 及AEP的影响, 并采用淬灭法证明在钛电絮凝过程中产生的自由基活性物种, 包括羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、氯自由基($\text{Cl}\cdot$)等, 进而探究钛电絮凝对模拟水样和实际水样中 PO_4^{3-} 与AEP二元污染物的同步去除效果。结果表明, 当初始磷浓度(PO_4^{3-} 或AEP)为1 mg/L时, 钛电絮凝的最优极板间距为0.9 cm、电流密度为10 A/m²、初始pH为6~7、运行时间为1 h, 在此条件下对正磷酸盐和AEP的去除率分别可达到86.9%和83.3%。对磷的去除机理主要包括氧化降解、络合吸附和网捕卷扫等。

关键词: 钛电絮凝; PO_4^{3-} ; 有机磷; 羟基自由基; 氯自由基

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)01-0093-08

Efficiency and Mechanism of Titanium Electrocoagulation for Simultaneous Removal of PO_4^{3-} and Organophosphate

WANG Zhen¹, GUO Ye-fei¹, ZHANG Xin-tong¹, LI Jie², LÜ Jian-bo¹

(1. School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 2. School of Economics and Management, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: The free radicals and active chlorine species generated during the process of titanium electrocoagulation are capable of oxidizing and degrading organophosphate, and can attain the simultaneous and efficient removal of inorganic phosphate and organophosphate. Employing potassium dihydrogen phosphate (PO_4^{3-}) and 2-aminoethyl phosphonic acid (AEP) as simulated pollutants of inorganic phosphate and organophosphate, the influences of plate spacing, current density, and initial pH on the removal of PO_4^{3-} and AEP through titanium electrocoagulation were investigated. The free radical active species including hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) and chlorine free radical ($\text{Cl}\cdot$) generated during the electrocoagulation were verified by quenching method, and the performance of titanium electrocoagulation for simultaneous removal of binary pollutants (PO_4^{3-} and AEP) in both simulated and real water samples was explored. When the initial phosphate concentration (PO_4^{3-} or AEP) was 1 mg/L, the optimal conditions for titanium electrocoagulation were plate spacing of 0.9 cm, current density of 10 A/m², initial pH of 6~7, and running time of 1 h. Under these circumstances, the removal efficiencies of orthophosphate and AEP

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2019MEE046)

通信作者: 吕建波 E-mail: jianbo98@126.com

could reach 86.9% and 83.3%, respectively. The removal mechanism of phosphate mainly encompassed oxidative degradation, chelate adsorption, trapping and sweeping.

Key words: titanium electrocoagulation; PO_4^{3-} ; organophosphate; hydroxyl radical; chlorine radical

溶解态磷(TDP)是引起水体富营养化的重要原因,城市污水和工业废水中常常含有磷,若处理效果不佳而直接排放到水环境中,可能会引起水体富营养化,造成水质恶化^[1]。随着越来越严格的磷排放标准的实施,对现有磷去除工艺的改进受到越来越多的关注。污水中的TDP主要包括可溶性活性磷(sRP)和可溶性非活性磷(sNRP),污水中存在的sRP主要是正磷酸盐,sNRP种类较多,主要包括核苷酸、磷酸酯和农药等。研究表明,这些有机磷(OP)广泛存在于污水中,但传统的污水处理工艺对OP的去除效果通常不佳,因此亟需开发有效的污水深度除磷技术。

目前常见的深度除磷技术包括混凝法、吸附法、离子交换法和电絮凝法等,这些方法各有缺点。例如,混凝法需要消耗大量的碱度,且污泥产量较大;吸附法容易受共存物质的影响,且存在吸附剂成本较高、难以再生循环利用等问题^[2];离子交换法存在磷交换容量低、选择性差等问题。电絮凝法是一种新兴的水处理技术,具有操作简便、无药剂投加、污泥产量少等优点^[3]。电絮凝法集絮凝、气浮和氧化还原等过程于一体,可以同步高效去除水中的多种污染物。其中铁、铝电絮凝对去除磷酸盐非常有效,但去除有机磷的效果不佳。此外,铁电絮凝残留的铁会引起色度问题,且可能刺激细菌的生长,导致环境恶化^[4];铝电絮凝残留的铝会引起神经毒性^[5-6]。与铁、铝相比,钛电絮凝是一种有前景的水处理技术,钛无毒无害,且钛电絮凝对水中的硝酸盐、磷酸盐等污染物具有良好的去除效果。初步预研究发现,在钛电絮凝过程中会产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和氯自由基($\text{Cl}\cdot$)等氧化性物质,可有效氧化降解水中的有机磷。

污水中存在的sRP主要是正磷酸盐,而2-氨基乙基膦酸(AEP)是一种天然膦酸酯,广泛存在于废水中。笔者选择正磷酸盐作为溶解性活性磷模拟污染物,AEP作为溶解性非活性磷模拟污染物,比较水环境和电化学条件对钛电絮凝去除正磷酸盐

和AEP的影响,分析正磷酸盐和AEP二元污染物在模拟污水和实际污水中的同步去除效果,确定钛电絮凝过程中产生的自由基类型,探索钛电絮凝去除正磷酸盐和AEP的机制。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与装置

实验所用试剂均为分析纯,主要包括磷酸二氢钾、2-氨基乙基膦酸、酒石酸锑钾、抗坏血酸、碱性过硫酸钾、氯化钠、氢氧化钠、盐酸、浓硫酸。金属钛极板尺寸为23 cm×9 cm。实验装置见图1。

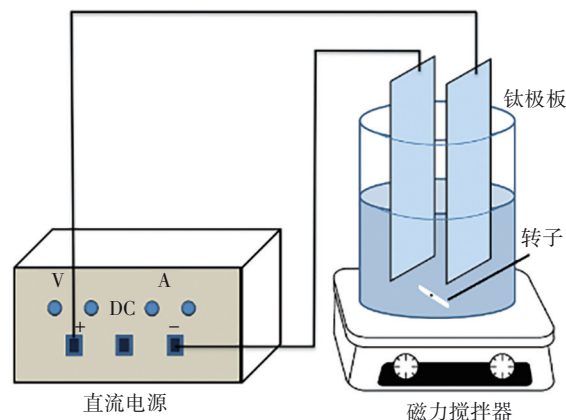


图1 钛电絮凝除磷装置示意

Fig.1 Schematic diagram of titanium electrocoagulation dephosphorization device

1.2 实验方法

每次实验前对钛极板进行预处理。将钛极板用砂纸打磨,直到极板表面有银白色的金属光泽出现,然后依次采用自来水和去离子水冲洗,最后用擦纸将其擦干。

钛电絮凝批次实验均在1 L烧杯中进行,模拟水样的主要水质参数如下:AEP和正磷酸盐的浓度均为1 mg/L(以P计),氯化钠浓度为0.01 mol/L,初始pH为6~7。实验均在恒电流模式下进行,采用直流稳压电源供电。装置采用两块钛极板,钛极板浸泡在溶液中的总有效面积为85.5 cm²。在电絮凝过程中,反应器放在磁力搅拌器上,搅拌速度为100 r/min。反应开始后在特定时间抽取10 mL水样,经0.45

μm 滤膜过滤后测定磷浓度。

1.3 分析项目及方法

正磷酸盐采用钼酸铵分光光度法进行测定, AEP和TP采用碱性过硫酸钾消解-钼酸铵分光光度法进行测定。活性物种鉴定实验主要证明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 的存在。在电絮凝工艺前,加入一定浓度的自由基淬灭剂异丙醇(IPA)和叔丁醇(TBA),其中IPA可以淬灭 $\cdot\text{OH}$, TBA可以淬灭 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 。通过对比淬灭实验与对照实验的有机磷浓度,考察 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{Cl}\cdot$ 是否存在。自由态氯使用余氯检测仪测定,取10 mL水样进行空白置零后,加入碘化物催化剂,反应1 min后测定游离性余氯。

2 结果与讨论

2.1 极板间距的影响

反应时间为2 h,极板间距对正磷酸盐和AEP去除的影响如图2所示。

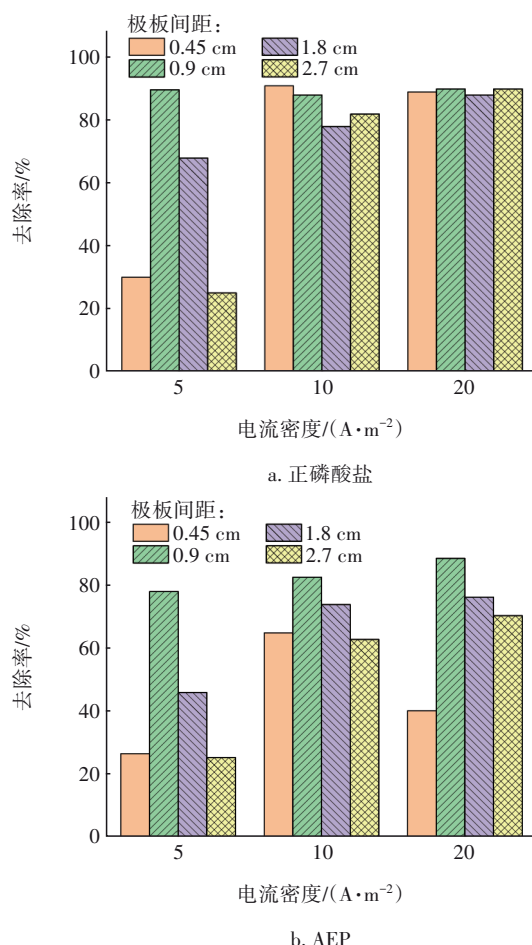


图2 极板间距对正磷酸盐和AEP去除的影响

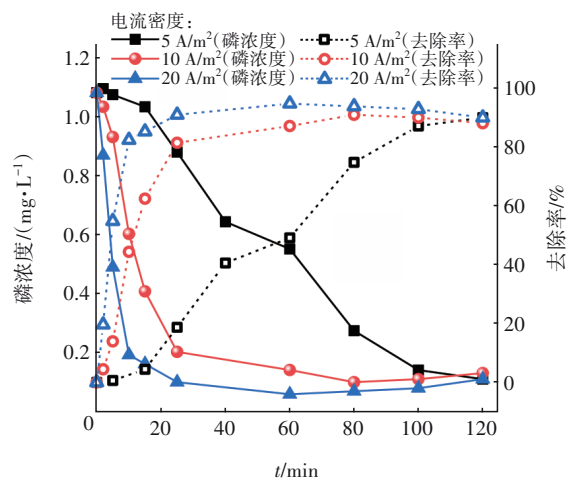
Fig.2 Effect of plate spacing on orthophosphate and AEP removal

从图2(a)可知,当极板间距相同时,溶液中正磷酸盐去除率随电流密度的增加而升高。同时发现,随着电流密度的增加,极板间距对正磷酸盐去除效果的影响逐渐减小。在电流密度为 $5\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 条件下,当极板间距为 0.9 cm 时正磷酸盐去除率最高,可以达到90%。在电流密度为 $10\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 条件下,当极板间距为 0.45 cm 时最佳,正磷酸盐去除率可达到91%,极板间距为 0.9 、 1.8 和 2.7 cm 时正磷酸盐去除率分别为88.0%、78.5%和82.2%。当电流密度为 $20\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,不同极板间距下正磷酸盐去除率基本相同,约为90%。从图2(b)可知,极板间距对钛电絮凝去除AEP的影响明显。在电流密度分别为 5 、 10 和 $20\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 条件下,极板间距为 0.9 cm 时AEP去除率均最高,分别为78.2%、82.8%和88.8%。综合考虑正磷酸盐和AEP去除效果,确定最佳极板间距为 0.9 cm ,并用于后续研究。

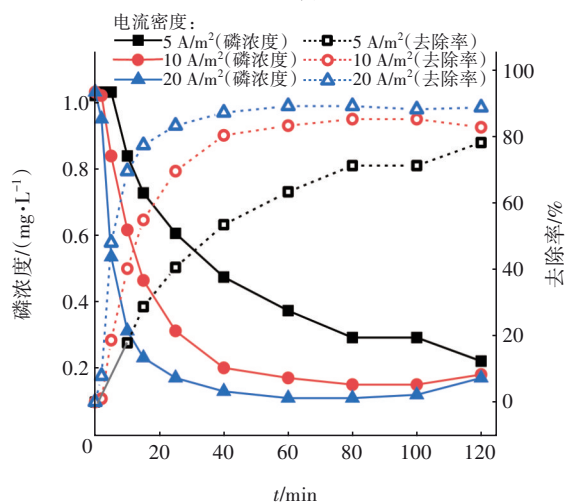
2.2 电流密度的影响

电流密度对正磷酸盐和AEP去除的影响如图3所示。可知,在电流密度为 5 、 10 和 $20\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 条件下反应2 h,电絮凝对正磷酸盐的最终去除率都达到了90%左右,但去除速率明显不同。随着电流密度的增加,去除速率也在加快。根据《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的一级标准,剩余TP浓度应低于 0.5 mg/L 。当电流密度为 10 和 $20\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,反应25 min左右对正磷酸盐的去除率分别达到了81.2%和90.7%,出水TP浓度达到了污水排放标准,反应1 h后去除率分别达到86.9%和94.5%。而在 $5\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 的电流密度下,正磷酸盐去除率只有20%左右,并没有达到排放标准。这是由于电流密度为 $10\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时会加快阳极溶解,产生更多的絮体,从而可以更好地去除污染物。钛电絮凝反应2 h后对正磷酸盐的去除率可以达到90%,达到了污水排放标准。但随着电流密度的增加,正磷酸盐去除率的增加幅度在减小。从图3(b)可知,与去除正磷酸盐过程类似,增大电流密度会加快钛电絮凝对AEP的去除速率。在电流密度为 10 和 $20\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 条件下,反应40 min后对AEP的去除率均超过80%,反应1 h后对AEP的去除率分别为83.3%和89.2%,去除率已经趋于稳定。而在电流密度为 $5\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,反应1 h后去除率只有63.4%,反应2 h后达到78.2%。对于去除正磷酸盐和AEP而言,当电流密度为 10 和 $20\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,反应1 h后出水TP都可以满足《污水综合排

放标准》(GB 8978—1996)。



a. 正磷酸盐



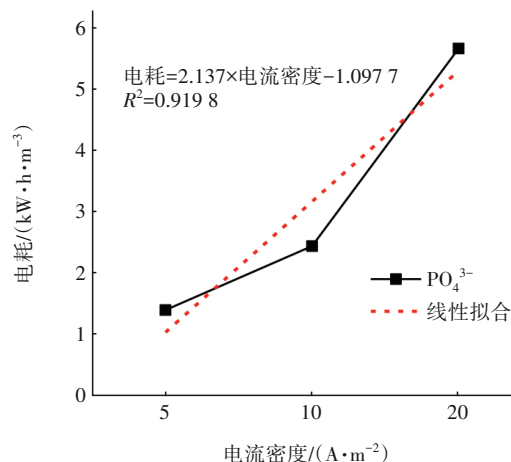
b. AEP

图3 电流密度对正磷酸盐和AEP去除的影响

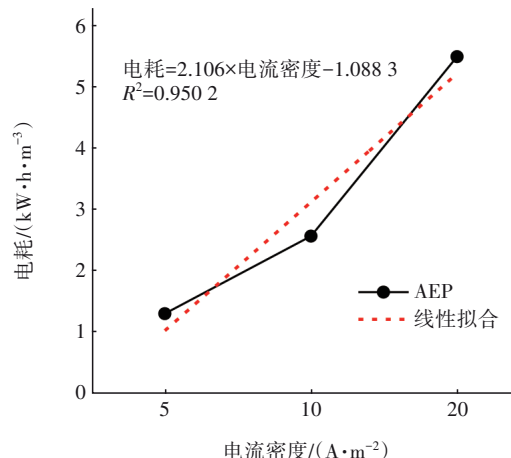
Fig.3 Effect of current density on orthophosphate and AEP removal

筛选电流密度除了考虑出水磷浓度外,还需考虑电耗成本,因此对不同电流密度与其电耗进行了拟合,结果如图4所示。通常,电流密度成倍增加其电耗也相应成倍增加。但是电流密度从5 A/m²增加到10 A/m²时成本的提高速度慢于电流密度的增速。电流密度为10 A/m²时的电耗是电流密度为5 A/m²的1.8倍,20 A/m²的电耗约是电流密度为5 A/m²的5倍。电流密度为10 A/m²的电耗成本在拟合曲线之下,相较于5和20 A/m²的电耗成本,随着电流密度的增加其电耗成本增加得少。同时,更高的电流密度会促进水解,使电絮凝过程中pH增加得过快,进而影响反应^[7]。因此,确定10 A/m²是去除正磷酸

盐与AEP的最佳电流密度,综合考虑电耗成本,运行时间确定为1 h。



a. 去除正磷酸盐电耗与电流密度的线性拟合



b. 去除AEP电耗与电流密度的线性拟合

图4 去除正磷酸盐和AEP电耗与电流密度的拟合曲线

Fig.4 Fitting curves of current density and power consumption of orthophosphate and AEP removal

2.3 初始pH的影响

初始pH对正磷酸盐和AEP去除的影响如图5所示。从图5(a)可知,系统运行60 min后,不同pH条件下的正磷酸盐去除率相差不大,当pH为5、7、9时,正磷酸盐去除率分别为92%、88.2%、88.3%。但初始pH对磷的去除速率有较大影响,当pH为5时,正磷酸盐去除速率最快,25 min时,正磷酸盐去除率即可达到87.5%;当pH为7时,正磷酸盐去除速率有所下降,运行40 min时去除率达到89.1%;而当pH为9时,运行60 min后正磷酸盐去除率才达到88.3%。从图5(b)可知,当初始pH分别为5、7、9时,系统对AEP的去除效果差别较大。随着溶液初

始pH的增加,AEP去除率降低,运行60 min后分别为88.6%、82.3%、63.5%。但总体来说,酸性条件下电絮凝的去除效果好于碱性条件下的。这是因为在酸性条件下,较高的 H^+ 浓度可以加快阳极极板的溶解,产生的絮体增加,阴极产生的氢气增多,气浮效果增强^[8]。

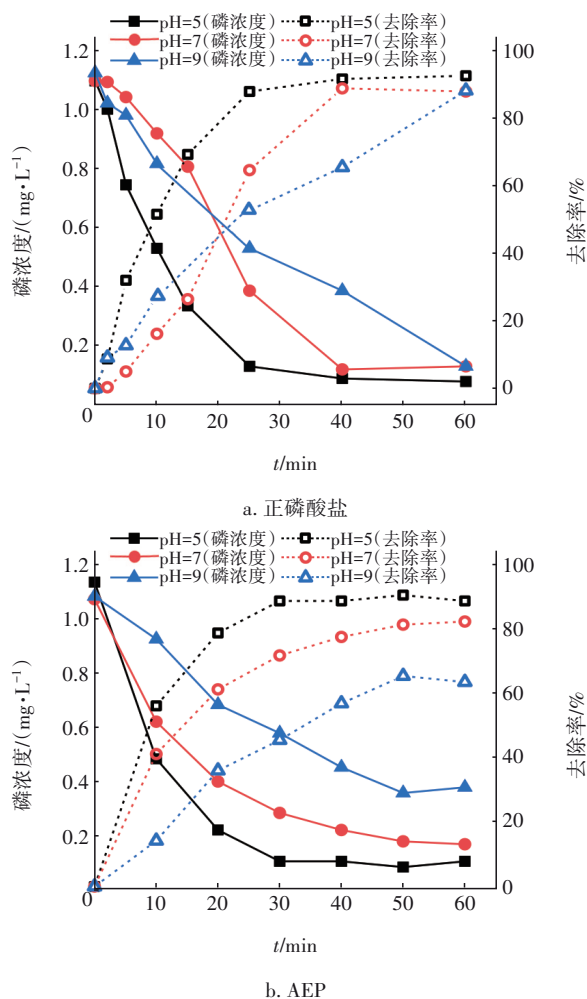


图5 初始pH对正磷酸盐和AEP去除的影响

Fig.5 Effect of initial pH on orthophosphate and AEP removal

2.4 模拟水样及实际水样中磷污染物去除效果

在相同电化学条件下,分析钛电絮凝对不同配比(物质的量之比)sRP和sNRP的去除效果。采用钛电絮凝除磷的水样有3种:不同sRP和sNRP比例的模拟水样、河流水样和城市污水。在模拟水样中考察了不同配比的sRP和sNRP对钛电絮凝除磷的影响,然后选取低和高浓度磷的两个实际水样,研究钛电絮凝除磷的实际应用效果。不同配比的sRP和sNRP对钛电絮凝除磷的影响如图6(a)所示。

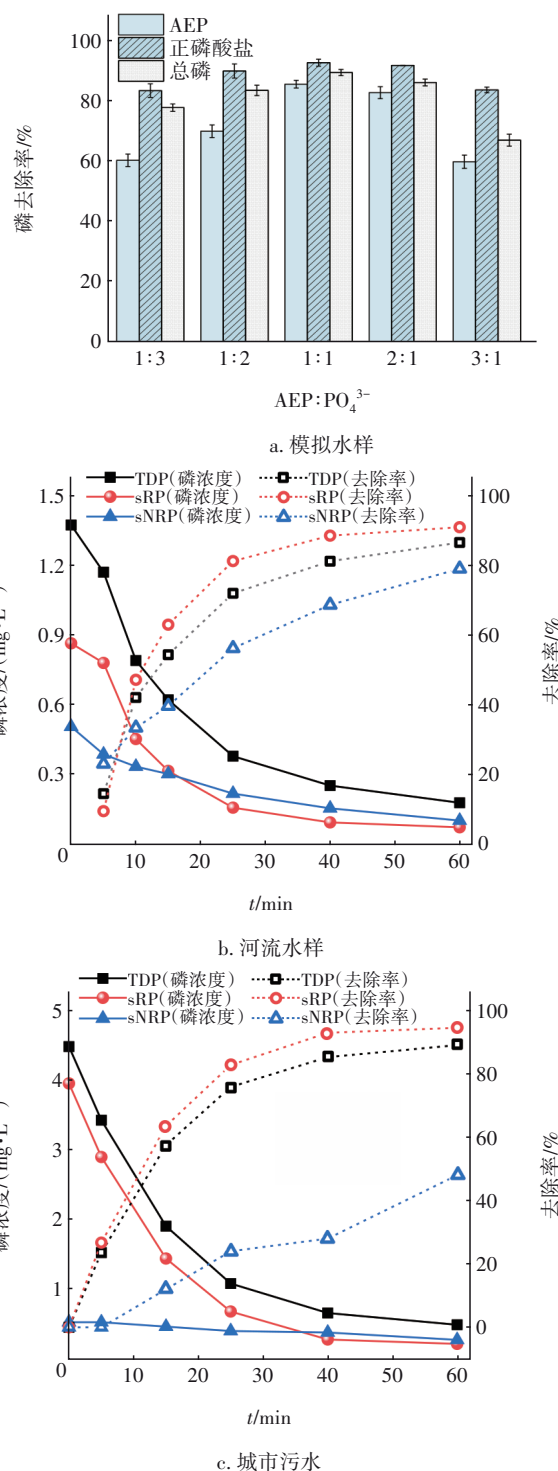


图6 模拟水样及实际水样中磷的去除效果

Fig.6 Removal effect of phosphate in simulated wastewater and actual wastewater

从图6(a)可以看出,有机磷和正磷酸盐之间可能存在竞争吸附,增加正磷酸盐配比会抑制有机磷的去除效果。而增加有机磷对比对正磷酸盐的去除率影响不明显。当固定有机磷为1 mg/L,将正磷

酸盐物质的量之比提高到1:1、1:2、1:3时,正磷酸盐去除率分别为92.8%、90.1%、83.6%,有机磷去除率分别为85.7%、70.1%、60.4%。可以发现,正磷酸盐去除率的差异并不明显,正磷酸盐与有机磷的物质的量之比越大,有机磷去除率越小。当正磷酸盐固定为1 mg/L,将有机磷物质的量之比分别提高到1:1、2:1、3:1时,正磷酸盐去除率分别为92.8%、91.9%、83.8%,有机磷去除率分别为85.7%、82.9%、59.9%。当有机磷与正磷酸盐的物质的量之比为1:1和2:1时,对有机磷的去除效果相似,但当物质的量之比为3:1时,对有机磷的去除效果较差,可能是由于有机磷浓度较高,钛电絮凝反应过程中的絮体达到了吸附饱和。另一方面,正磷酸盐的去除效果几乎与有机磷无关。这种差异表明,正磷酸盐和有机磷在混合物中存在竞争吸附,正磷酸盐竞争性地结合在二氧化钛表面,有效减少了有机磷吸附的表面结合位点^[9]。

对于河流水样,由于其磷浓度很低,仅为0.28 mg/L,因此河流水样中加入少量正磷酸盐和AEP模拟河流磷污染,使得模拟河水中TDP初始浓度为1.36 mg/L、sRP为0.86 mg/L、sNRP为0.50 mg/L。从图6(b)可以看出,在电流密度为10 A/m²条件下,反应60 min后,系统对TDP、sRP和sNRP的去除率分别为86.8%、91.2%和79.3%。处理后水的TDP浓度为0.18 mg/L,符合《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅲ类标准。从图6(c)可以看出,城市污水中总磷的初始浓度为4.48 mg/L、sRP为3.95 mg/L、sNRP为0.53 mg/L。由于城市污水中总磷的浓度为河流水样的3倍以上,因此将电流密度增加至30 A/m²。60 min后系统对TDP、sRP、sNRP的去除率分别为89.1%、94.5%、48.0%。其中,总磷浓度从4.48 mg/L降至0.49 mg/L,达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准。sNRP去除率不到50%,浓度从0.53 mg/L降至0.27 mg/L。这也说明了二氧化钛表面优先吸附正磷酸盐,从而减少了二氧化钛结合AEP的吸附位点,抑制了AEP与絮体的化学络合及静电吸引,所以其去除效果降低。

2.5 有机磷降解过程中自由基的鉴定及除磷机理

有机磷降解过程中自由基的鉴定结果如图7所示。从图7(a)可知,当添加0、0.1、5和10 mmol/L的IPA时,磷去除率分别为82.1%、66.1%、65.7%和

61.1%。当添加0.1、5和10 mmol/L TBA时,磷去除率分别为65.4%、52.1%、56.6%。与不添加淬灭剂的空白组相比,添加淬灭剂实验组的磷去除率较低,说明电絮凝过程中生成了 $\cdot\text{OH}$,并对有机磷氧化过程具有重要作用。在同一体系中,相同浓度IPA和TBA条件下的除磷效果不同。添加TBA的磷去除率明显低于添加IPA的,TBA作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 的清除剂,加入5 mmol/L TBA后的磷去除率比添加5 mmol/L IPA低13%左右,说明反应过程中有 $\text{Cl}\cdot$ 生成,并对有机磷产生氧化降解作用。

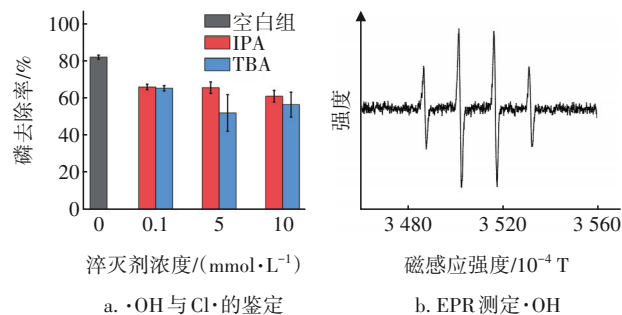


图7 自由基的鉴定结果

Fig.7 Identification results of free radicals

为了进一步证明电絮凝过程中生成了 $\cdot\text{OH}$,采用羟基自由基捕获剂(DMPO)进行电子顺磁共振(EPR)实验,结果见图7(b)。可以看出,存在强度为1:2:2:1的 $\cdot\text{OH}$ 四倍特征峰,证明在电絮凝过程中会生成 $\cdot\text{OH}$ 。这些活性自由基会氧化降解有机磷,其降解产物更容易被絮凝吸附去除,因此 $\cdot\text{OH}$ 和活性氯物种(RCS)在去除有机磷过程中具有重要作用。

Cl^- 易在电催化氧化的阳极失去电子,从而被氧化为 Cl_2 ^[10]。因此,进一步研究了钛电絮凝过程中自由态氯的产生量,结果如图8(a)所示。

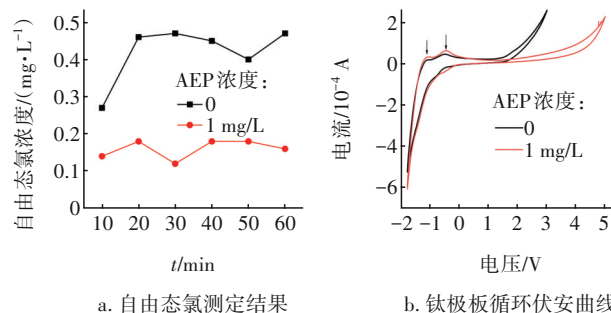


图8 自由态氯测定结果和钛极板循环伏安曲线

Fig.8 Free chlorine determination results and cyclic voltammogram of titanium electrode

由图8(a)可知,在不添加污染物AEP时,自由

态氯浓度在0.27~0.47 mg/L之间;当添加AEP时,自由态氯浓度为0.12~0.18 mg/L。可见,AEP消耗了部分自由态氯,自由态氯也参与了有机磷的氧化降解过程,促进了有机磷的去除。图8(b)为钛电极的循环伏安扫描曲线,正扫时出现了两个氧化峰,是溶液中的离子在电极表面失去电子而被氧化。进而说明了钛电絮凝过程中存在直接氧化,也可能是自由态氯产生的原因。

图9(a)为不同浓度AEP条件下电絮凝过程的Zeta电位变化情况。可知,电絮凝过程的Zeta电位均随着pH的增大而减小。不添加AEP时,电絮凝产生絮体的等电点约为4.6,随着磷浓度从1 mg/L增加至5 mg/L,电絮凝过程中絮体的等电点分别减小至4.4和4.1左右。这是由于AEP与絮体发生了化学络合,降低了絮体表面电荷,污染物与絮体络合物增加,所以Zeta电位降低^[6]。

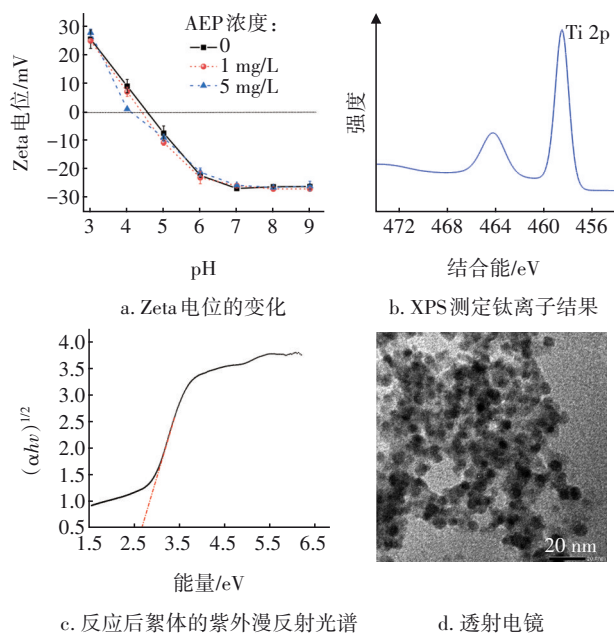


图9 特性表征结果

Fig.9 Characterization results of properties

采用X射线电子能谱(XPS)分析反应后絮体中钛离子的价态,结果如图9(b)所示。可知,絮体样品中可观察到两个结合能分别为458.6和464.1 eV的峰,分别对应二氧化钛中 Ti^{4+} 的2p_{3/2}和2p_{1/2},未观察到有其他价态的钛离子。紫外漫反射光谱表明,电絮凝过程产生的絮体中二氧化钛的禁带宽度约为2.67 eV,如图9(c)所示。通常金红石二氧化钛的禁带宽度为3.0 eV,相比之下电絮凝过程产生的二氧化钛禁带宽度变窄,在可见光范围有明显的

吸收。其产生的原因可能是在电絮凝过程中,已生成的二氧化钛絮体与钛阳极溶解的 Ti^{3+} 自掺杂,从而提高了二氧化钛对可见光的吸收效应。另一方面,电絮凝过程中二氧化钛表面的缺陷也会造成禁带宽度变窄,从而提高可见光吸收效应^[11]。通过透射电子显微镜分析絮体溶液,发现电絮凝过程中产生的二氧化钛的粒径不到10 nm,如图9(d)所示。实验中反应液呈胶体状,絮体量很少,但仍可以保证部分光的透过,产生光催化效应。

综上所述,钛电絮凝去除正磷酸盐与AEP是一个复杂的多作用协同过程,如图10所示。

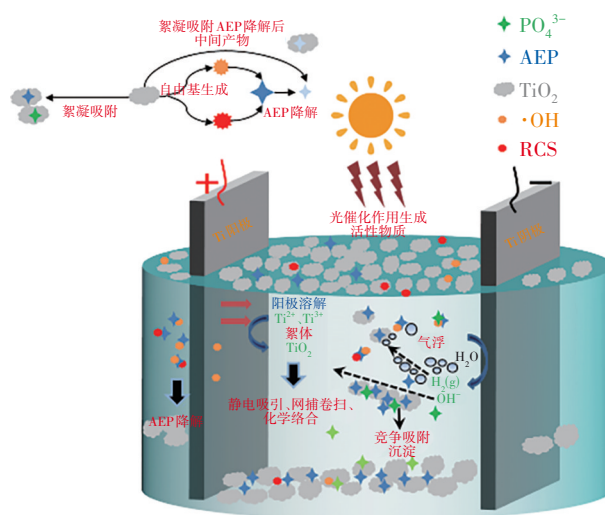


图10 钛电絮凝去除磷的机理

Fig.10 Mechanism of phosphorus removal by titanium electrocoagulation

随着钛阳极极板的溶解,逐步形成了 Ti^{4+} ,钛离子水解生成钛的氢氧水合物和二氧化钛^[12]。一方面,含有钛物质的絮体与水样中的磷污染物会产生静电吸引、网捕卷扫和化学络合等过程,从而直接去除污染物。但正磷酸盐与AEP会与絮体发生竞争吸附^[13],而正磷酸盐与二氧化钛絮体吸附位点结合的能力强于AEP,所以对正磷酸盐的去除效果更好。另一方面,絮体中含有的二氧化钛通过光催化作用使电絮凝过程产生 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{Cl}\cdot$ ^[14],自由基与自由态氯共同参与有机磷的氧化降解并生成中间产物,絮体对有机磷的中间降解产物有更好的絮凝吸附效果,从而达到电絮凝同步高效去除有机磷和正磷酸盐的目的。

3 结论

① 当正磷酸盐和AEP浓度均为1 mg/L时,极

板间距为0.9 cm、电流密度为10 A/m²、初始pH为6~7、反应时间为1 h是钛电絮凝过程的最佳反应条件,在此条件下系统对两种污染物的去除率均可以达到80%以上。

② 采用钛电絮凝处理含两种磷污染物的模拟污水、低浓度河水(约1.5 mg/L)和高浓度城市污水(约5 mg/L),出水磷浓度均能满足相关国家标准。

③ 在钛电絮凝过程中会生成·OH与Cl·,而对有机磷产生氧化降解作用,促进了絮体对有机磷降解产物的吸附,强化除磷效果。

参考文献:

- [1] YANG Y H, LI Y W, MAO R, *et al.* Removal of phosphate in secondary effluent from municipal wastewater treatment plant by iron and aluminum electrocoagulation: efficiency and mechanism [J]. *Separation & Purification Technology*, 2022, 286: 120439.
- [2] JL A B, ZHANG P, LI J. Electrocoagulation technology for water purification: an update review on reactor design and some newly concerned pollutants removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 296: 113259.
- [3] 张瑞,赵霞,李庆维,等. 电化学水处理技术的研究及应用进展[J]. *水处理技术*, 2019, 45(4): 11-16.
ZHANG Rui, LI Xia, LI Qingwei, *et al.* Research and application progress of electrochemical technology in wastewater treatment [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(4): 11-16(in Chinese).
- [4] SASSON M B, ADIN A. Fouling mitigation by iron-based electroflocculation in microfiltration: mechanisms and energy minimization[J]. *Water Research*, 2010, 44(13): 3973-3981.
- [5] ZHANG H C, LIU Y L, WANG L, *et al.* Enhanced radical generation in an ultraviolet/chlorine system through the addition of TiO₂[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(17): 11612-11623.
- [6] 徐凯,吕建波,郝婧,等. 铁锰复合氧化物对水中有机态磷——腺苷磷的吸附去除研究[J]. *天津城建大学学报*, 2017, 23(2): 111-117.
XU Kai, LÜ Jianbo, HAO Jing, *et al.* Study of absorption of adenosine phosphate on Fe-Mn bimetal oxide [J]. *Journal of Tianjin Chengjian University*, 2017, 23(2): 111-117(in Chinese).
- [7] LU J B, FAN R Y, WU H Y, *et al.* Simultaneous removal of Cr(VI) and Cu(II) from acid wastewater by electrocoagulation using sacrificial metal anodes [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 359: 119276.
- [8] LU J B, ZHANG W, ZHANG X T, *et al.* Efficient removal of tetracycline-Cu complexes from water by electrocoagulation technology [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 289: 125729.
- [9] ZHANG H C, LIU Y L, WANG L, *et al.* Enhanced radical generation in an ultraviolet/chlorine system through the addition of TiO₂[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(17): 11612-11623.
- [10] 赵清清. 电催化-电絮凝降解草甘膦废水的研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2018.
ZHAO Qingqing. Research on the Treatment of Glyphosate Wastewater by Electro-catalysis and Electric Flocculation [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018(in Chinese).
- [11] LI L D, YAN J Q, WANG T, *et al.* Sub-10 nm rutile titanium dioxide nanoparticles for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 5881.
- [12] EL-GHENYMY A, ALSHAYAB 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*, 2019, 246: 125674.
- [13] VENKITESHWARAN K, KENNEDY E, GRAEBER C, *et al.* Conversion of soluble recalcitrant phosphorus to recoverable orthophosphate form using UV/H₂O₂ [J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130391.
- [14] ZHANG H C, LIU Y L, WANG L, *et al.* Enhanced radical generation in an ultraviolet/chlorine system through the addition of TiO₂[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(17): 11612-11623.

作者简介:王祯(1997-),男,山东烟台人,硕士研究生,主要研究方向为电絮凝水处理技术。

E-mail: 345732522@qq.com

收稿日期: 2023-01-08

修回日期: 2023-01-18

(编辑:任莹莹)