



电化学系列产品在水处理中的应用

中国矿业大学（北京）

全过程污染控制与循环经济研究所

张春晖





目录

CONTENTS

1 电催化氧化装置

2 电絮凝装置

3 电化学除垢装置

4 团队优势与创新



01

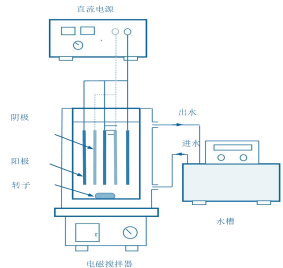
电催化氧化装置

Electrocatalytic Oxidation System

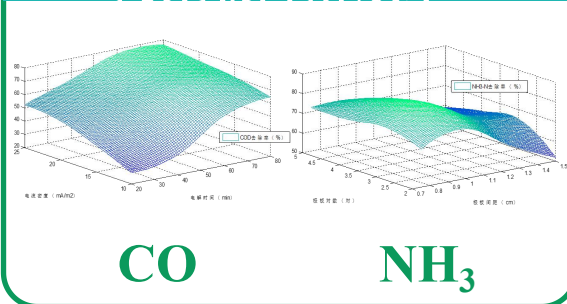
电化学催化氧化技术

- ➡ 电化学氧化技术不需添加任何物质，在水介质中，荷电电极直接氧化有机污染物和部分无机污染物，并将其转化为无害物质。
- ➡ 电催化氧化是指在电化学基础上，通过在电极上修饰表面材料或化学材料，产生强氧化的活性物质，从而提高其反应能力。
- ➡ 针对生化法难以降解的工业废水，电催化氧化法是最可能被工业化应用的高级氧化工艺之一，被称为“环境友好”型技术。

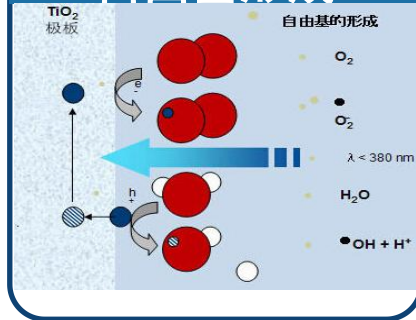
电催化氧化小试装置



污染物降解效果



自由基形成



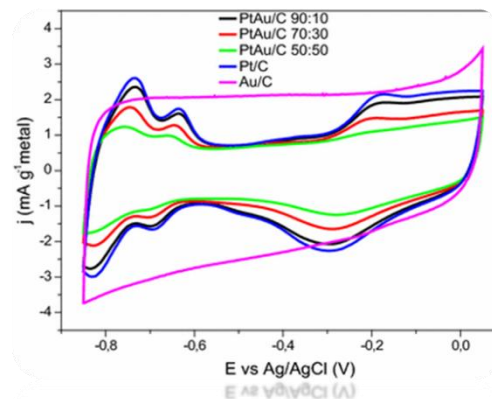
电催化氧化装置

我研发团队设计的电催化氧化设备 (Electrocatalytic Oxidation System, ECOS) 采用特殊金属电极与高活性涂层, 自由基产生率快, 催化活性高, 电极寿命长, 污染物降解效果好, 可同时处理多种目标污染物。

电催化氧化设备实物图



电极CV曲线图



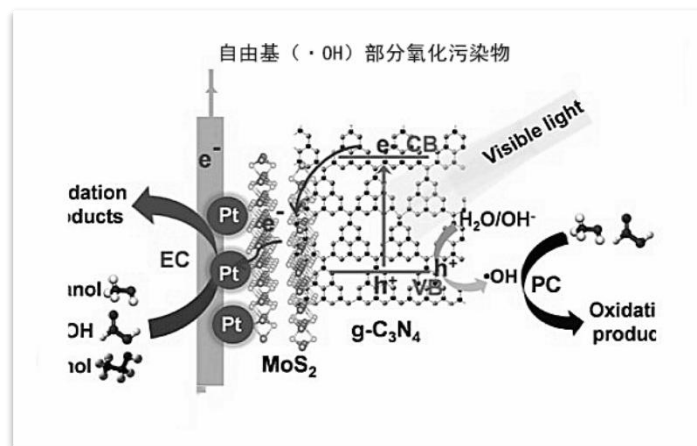
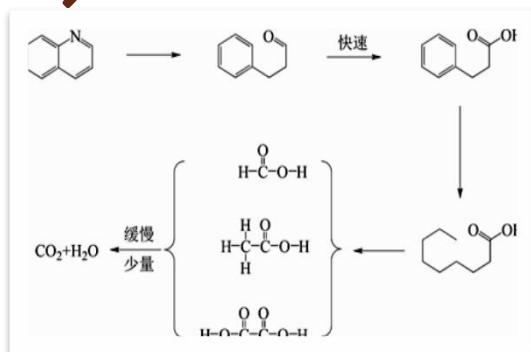
基本原理

1. 电化学转化

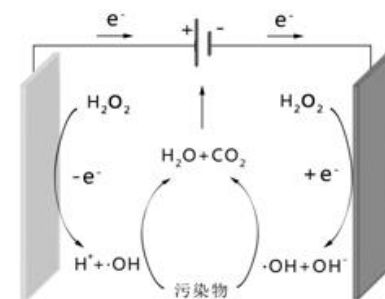
将非生物相容的有机物转化为生物相容的物质(即有毒物质被氧化为无害物质, 如芳香化合物→脂肪酸)

2. 电化学燃烧

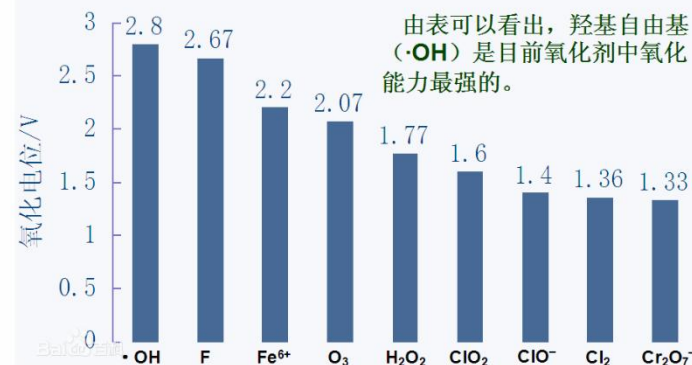
污染物直接被矿化, 氧化为 CO_2 和 H_2O 。



电氧化基本原理

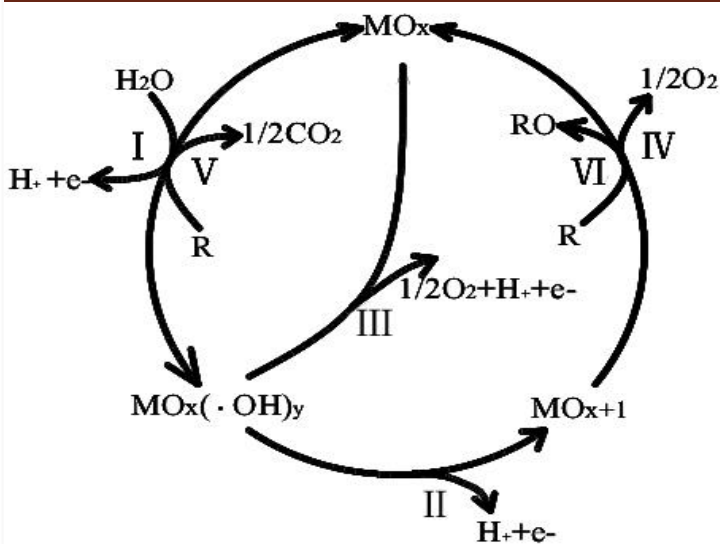


各类氧化物质氧化能力比较



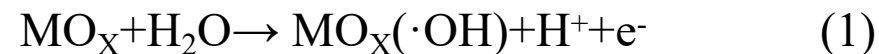


电催化氧化机理图

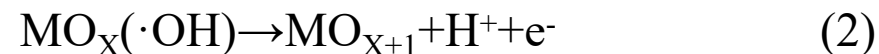


电催化氧化在活性金属电极上反应机理

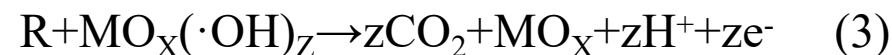
- 通电后，金属阳极 MO_x 附近产生羟基自由基：



- 吸附在阳极的羟基自由基与氧原子反应，将自由氧转移给金属氧化物，形成高价氧化物：



- 有机污染物 R 同时被两种强氧化剂降解：



伴随作用

电还原作用

电气浮作用

• 即较负的氧化还原电位区域被无害化还原：



电凝聚作用

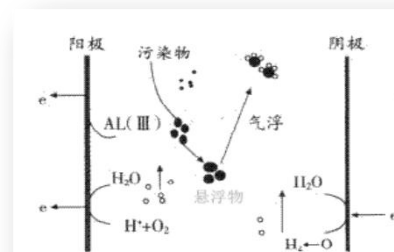
• 析氢和析氧作用产生的微气泡，吸附反应体系中的胶体微粒及悬浮物上浮，形成浮渣并可以通过刮板去除。

光催化作用

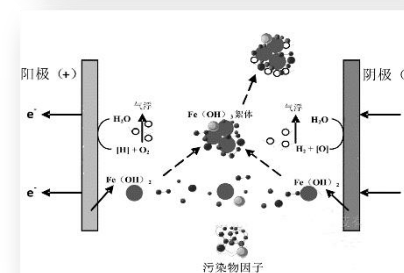
• 活性电极（Fe、Al）发生剥离，形成有絮凝作用的胶体，进一步促进污染物去除。

$$h\nu$$

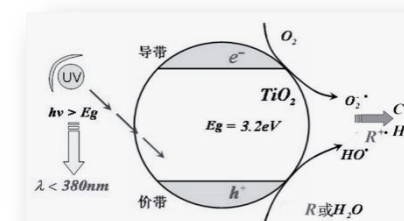
• 活性电极（Ti）在光催化作用下，可进一步促进羟基自



电气浮作用

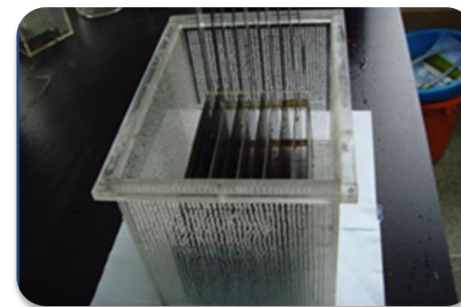
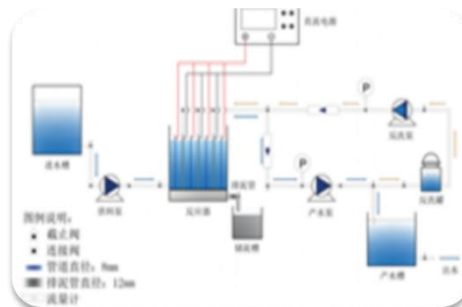
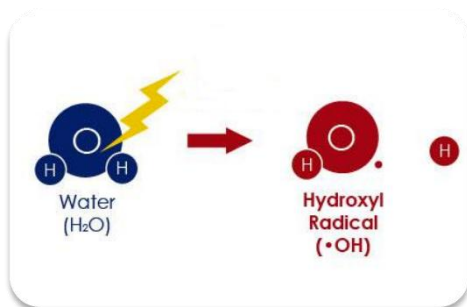


电凝聚作用



光催化作用

- 电催化氧化技术主要通过形成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 基团作为中间产物，实现污染物的深度氧化分解。



羟基自由基可无选择地直接与废水中的有机污染物反应，无二次污染。

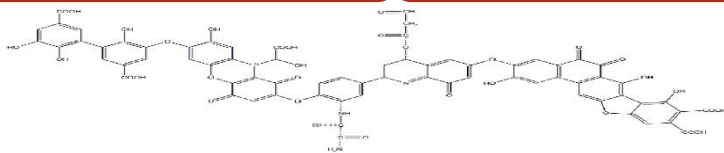
反应条件温和，一般在常温条件下便可以高效进行。

●既可单独处理，又可与其它处理技术相结合，氧化过程容易控制。

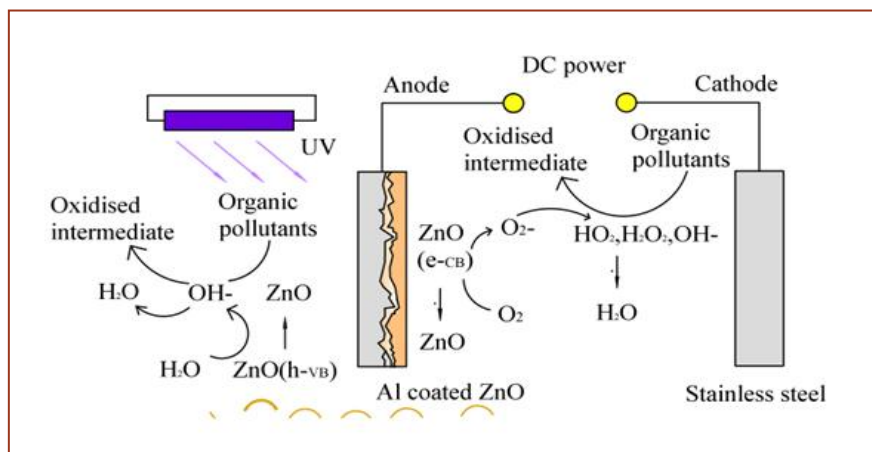
●反应装置简单，工艺灵活，可控制性强，易于自动化，费用适中。

电催化氧化技术高效去除难降解污染物实现工业废水毒性减排

POPs PPCPs EDCs DBPs PFASs

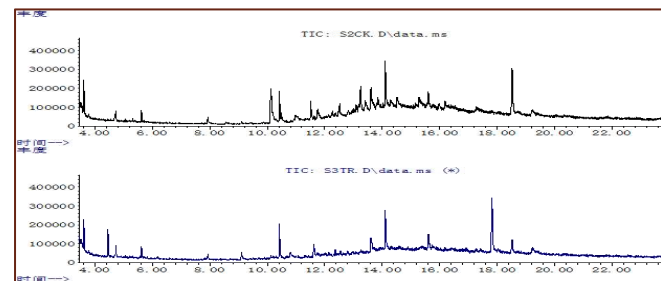
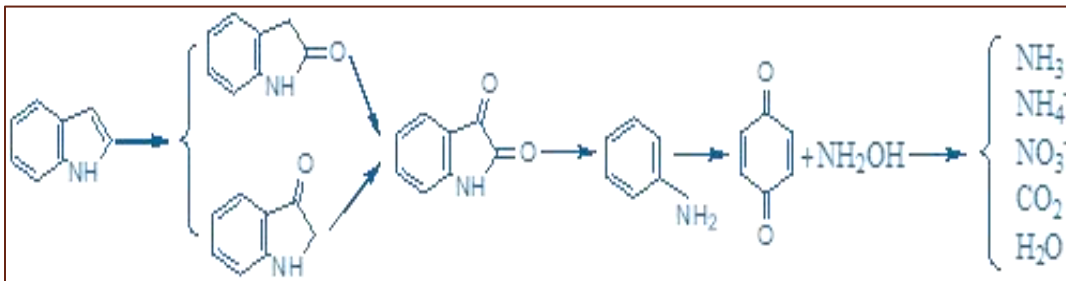


毒性强 传统工艺难以去除 危害大



光电催化降解硅氧烷

吡啉降解



有机物降解
效果对比图

- ▶ 活性电极电化学氧化实现高效去除吡啉、氨氮，处理后废水可生化性显著提高，对污泥的抑制作用明显减弱，废水的生物毒性显著降低。
- ▶ 处理40min内，活性电极对喹啉去除率大于99%；光电催化显著降解多环硅氧烷。



- 与现有电化学类高级氧化技术相比，本团队开发的电催化氧化设备具有如下优点：





电催化氧化设备（ECOS）的基本工作参数如下：

流量标准	设备设计寿命	设计工作压力	电极使用寿命	电源要求	正常使用寿命保质期
• 0.5-50m³/h • （可根据要求定制）	• 15年	• 10bar	• >5年	• 200V AV • 50Hz	• 24个月



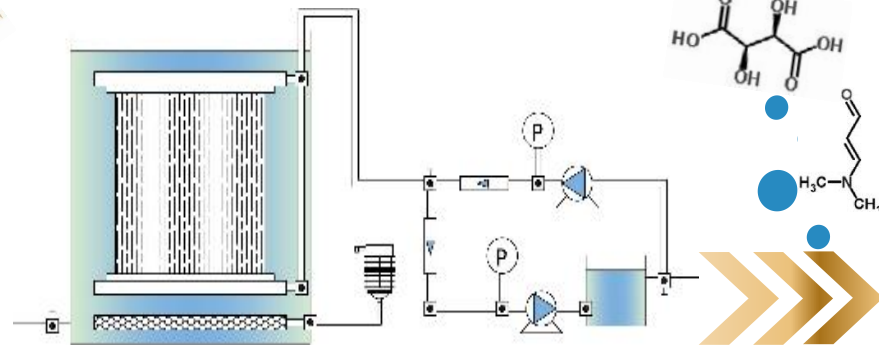
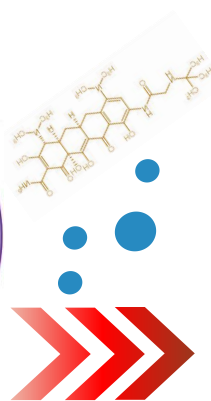
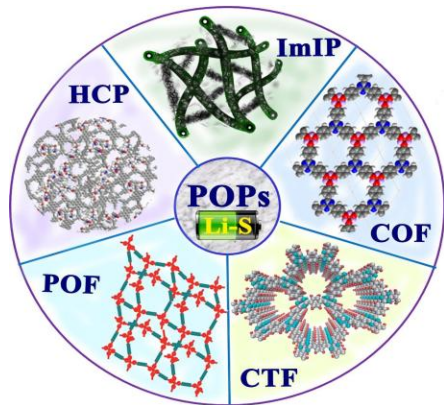
02

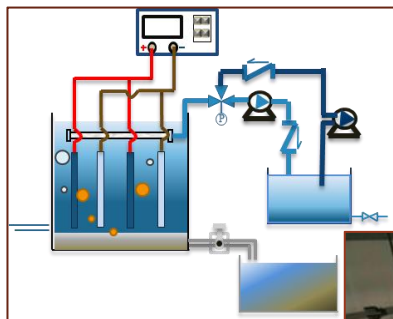
电絮凝设备

Electrocoagulation System

电絮凝技术

- ➡ 电絮凝技术以铝、铁等合金作为**牺牲阳极**，利用外加电压原位生成具有高活性的**多形态聚铝/铁絮凝剂**，进而将水体中污染物微粒聚集成团并**沉降**、气浮分离。
- ➡ 该技术综合氧化还原、络合吸附、酸碱中和、气浮分离等多种工艺，已逐渐成为处理重金属、印染废水、全氟化合物等**难降解有机废水**的有效方法。



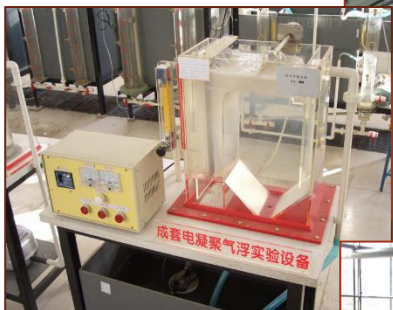


电絮凝装置示意图

电絮凝装置实物图



电絮凝实验模型图



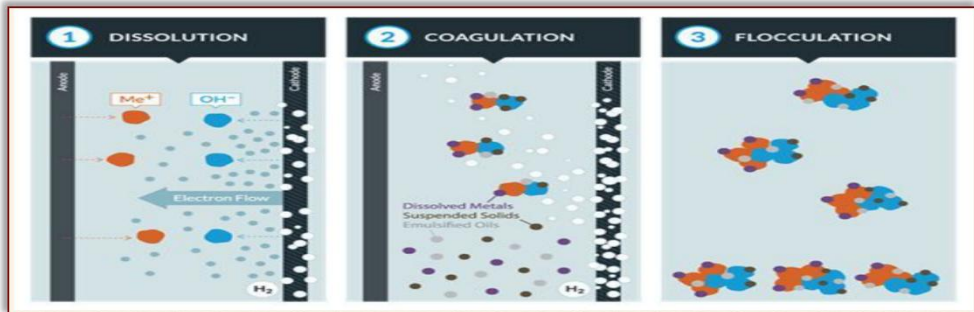
电化学中式实验装置图



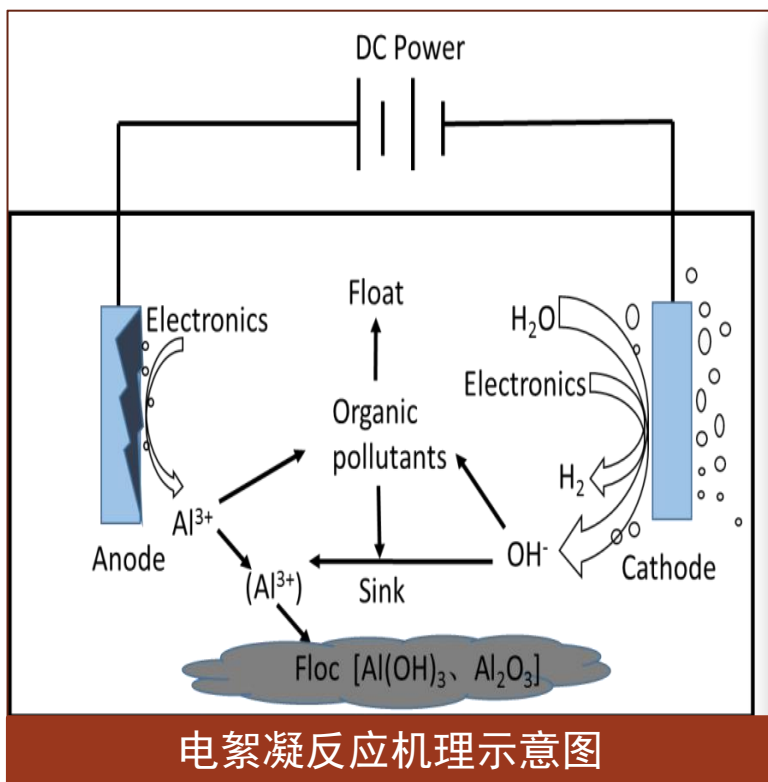
电絮凝装置

电絮凝装置

本团队研发的电絮凝设备 (Electro-coagulation Reactor, ECR) 采用铝或铁为主要载体的合金阳极。除电化学高级氧化作用外，兼具自絮凝、沉淀、气浮、还原、脱色、灭菌及除臭等效果。



电絮凝是一个复杂的物理化学过程



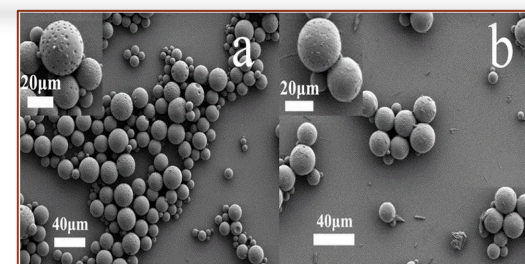
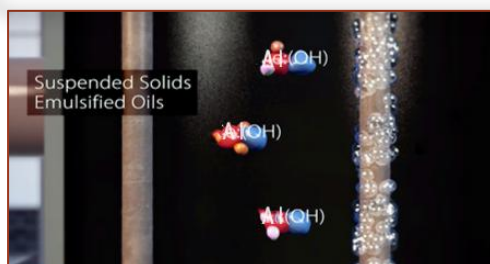
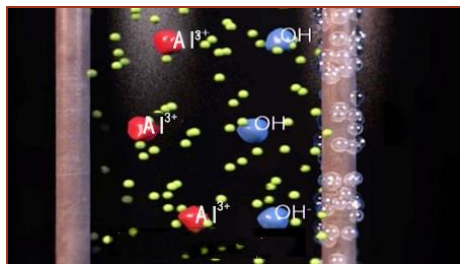
电絮凝反应机理

电絮凝主要包括电凝聚、电还原、电气浮、电氧化等过程。

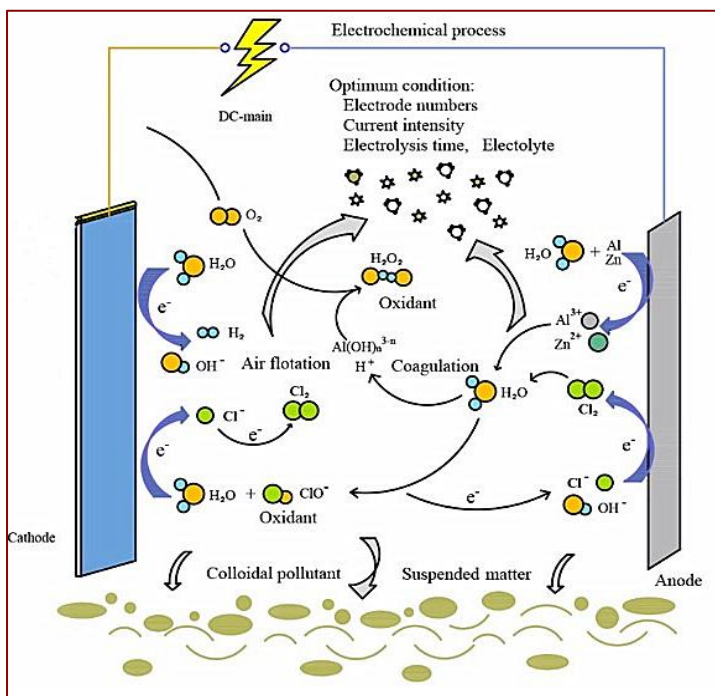
● 电凝聚

阳极氧化产生的金属阳离子通过水解、聚合作用，生成一系列**多核羟基络合物**及氢氧化物，络合聚集污染物。

例如，阳极上Al剥离后， Al^{3+} 迅速以**水合离子** $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的形态存在，进一步水解失去 H^+ ，形成一系列**单核络合物**（ $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ 等），最后通过羟基键桥聚合成多核高分子**网状聚合物** $\text{Al}_m(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_n^{(3m-n)}$ 。



电絮凝是一个复杂的物理化学过程



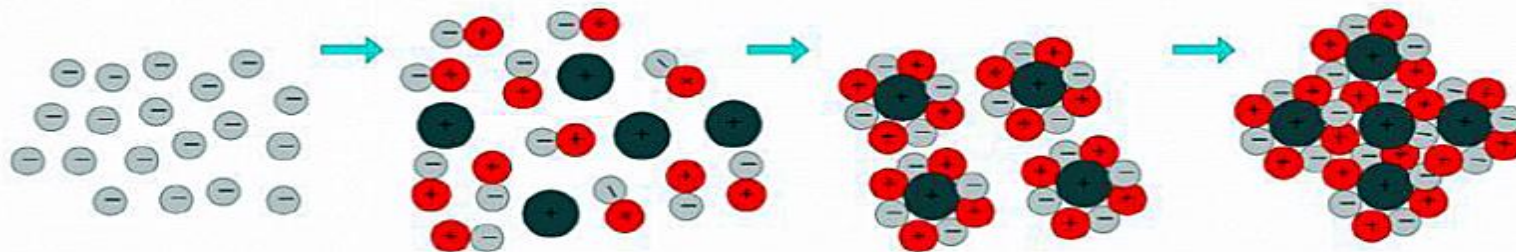
电絮凝降解污染物机理示意图

电絮凝反应机理

多核羟基聚合物表面带**正电**与胶体表面的**负电中和**，减弱静电斥力，易于其吸附其他颗粒；聚合物通过**吸附架桥**作用，将大量胶体吸附到表面逐渐形成絮体，进而在沉降过程中不断增大体积，形成**网状结构**将微粒和污染物**捕获**并从水中脱除。

另外，水中悬浮颗粒的**双电层**被阳极产生的离子侵入后，**电位降低**，扩散层变薄，颗粒**间距变小**，碰撞时容易吸引而**凝聚**。

絮凝过程机理





伴随作用

电还原作用

- ✓ 污染物在阴极，较负的氧化还原电位区域被无害化还原：



电气浮作用

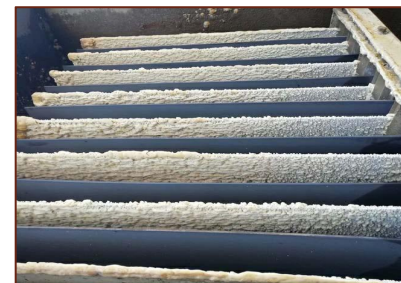
- ✓ 析氢和析氧作用产生的微气泡（约为 10~60 μm ），吸附反应体系中的胶体微粒及悬浮物上浮，形成浮渣并可以通过刮板去除。可以同时去除废水中的疏水性和亲水性污染物。

电氧化作用

- ✓ 污染物在阳极直接被氧化分解
- ✓ 通过电解反应产生的活性物质($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{ClO}\cdot$ 、 O_3 等)使污染物矿化或降解成小分子有机物。

中和作用

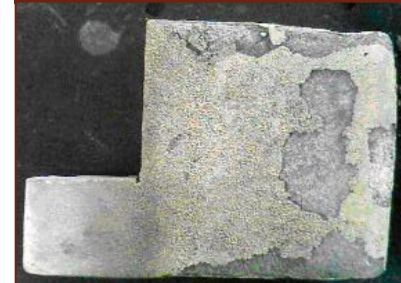
- ✓ pH>7时，阳极剥离的金属离子经水解、络合作用消耗 OH^{-} ，使pH下降；
- ✓ pH<7时，金属氢氧化物和阴极电解水产生的 OH^{-} 能消耗废水中 H^{+} ，使pH上升。



电还原作用

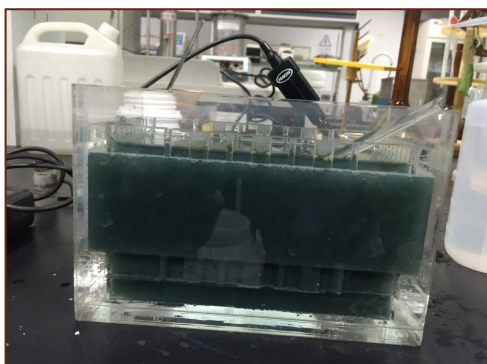


电气浮作用

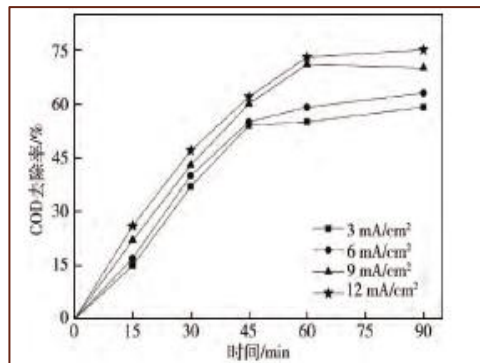


电氧化作用

电絮凝纳滤耦合技术高效降解煤层气排水



电絮凝反应装置



电流密度对COD去除影响

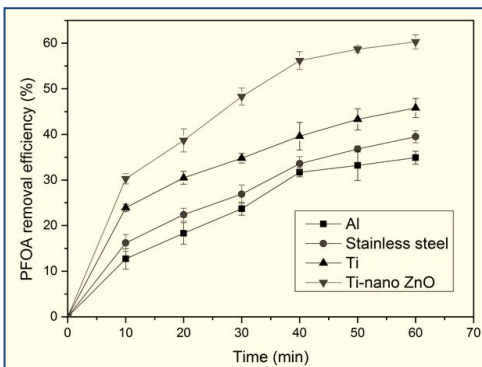
➡ 电絮凝技术对难降解的煤层气排水降解效果显著，单独处理最高可实现75%的COD去除效果；

水样进出水水质结果对比

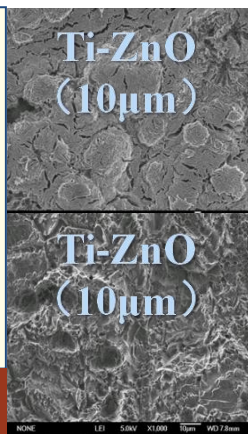
污染物	原水浓度 (mg/L)	滤前浓度 (mg/L)	出水浓度 (mg/L)
COD	495	141	18
SS	377	35	10
Fe	1.3	0.2	/
全盐量	1.233	379	71
石油类	17.5	3.5	1.2

➡ 电絮凝耦合纳滤技术处理煤层气排水可实现各类污染物去除率达到90%以上，出水基本满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中V类水体标准。

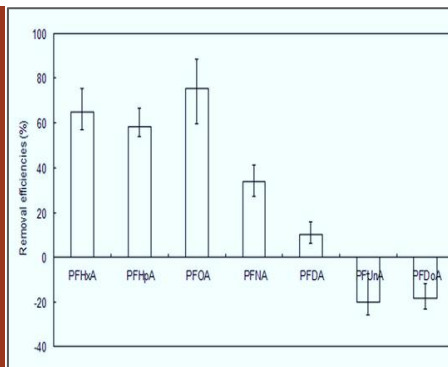
电絮凝技术高效去除全氟化合物



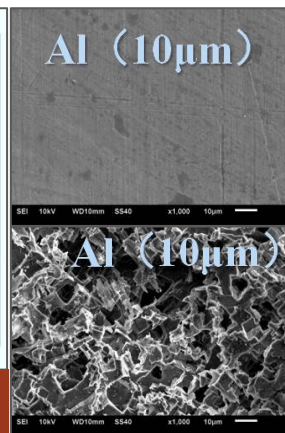
活性电极促进PFASs去除



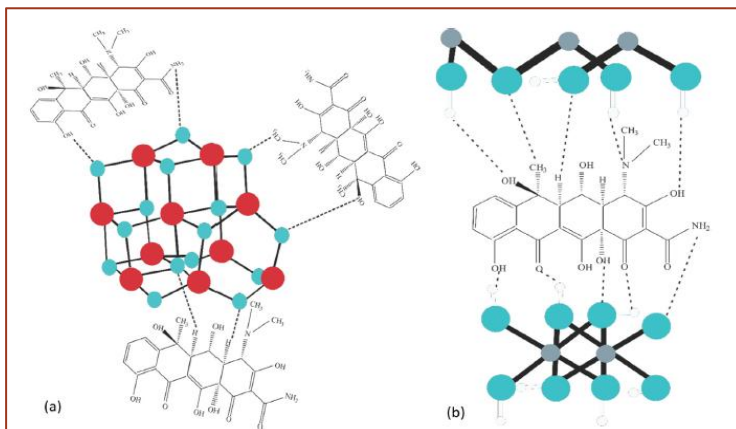
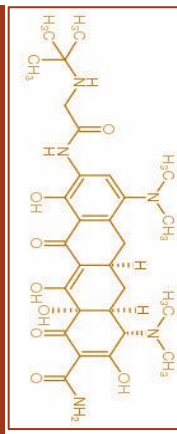
阳极使用前后对比



全氟化合物去除效果



阳极使用前后对比



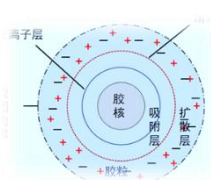
铁(a)/铝(b)系絮体与污染物结合

- ➡ 电絮凝技术可实现全氟烷基物质完全降解；具有显著的降解效果；
- ➡ 构建的Ti系修饰电极具有高活性、高强度、低能耗等特性，并进一步优化了PFASs极性微污染物的工艺参数和去除效果。

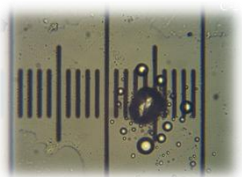
电絮凝设备（ECS）的技术优势



以稳定态氧化物形式去除重金属



无需添加其他药剂
自发生成絮凝剂

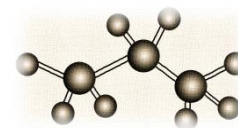


打破水中乳化的油
去除脂肪、油脂等

高效

低耗

沉淀效果良好
污泥产量较少



消灭细菌、病毒和
隐形孢子等病原体



多污染物同步去除





03

电化学除垢阻垢设备

Electrochemical Descaling & Scale Inhibition System

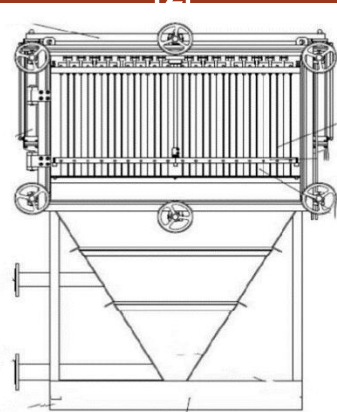
电化学阻垢技术

- ➡ 电化学阻垢技术是在循环冷却水系统中增加一个电场，利用**电位差**来**调控电子流向**，减少循环冷却水中的成垢离子，降低水质硬度，从而防止换热器结垢。
- ➡ 电化学除垢技术**直接脱除**成垢离子，从根本上解决结垢问题，同时还能起到**杀菌灭藻、缓蚀净化**作用，**无外加药剂**，是一种环境友好型工艺。

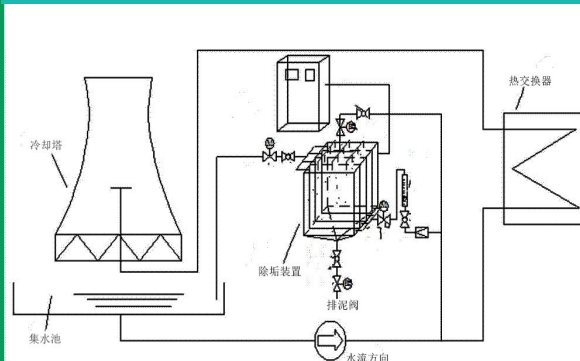
循环冷却水结垢问题



电化学阻垢设备示意



电化学除垢工艺流程示意图



除垢效果图





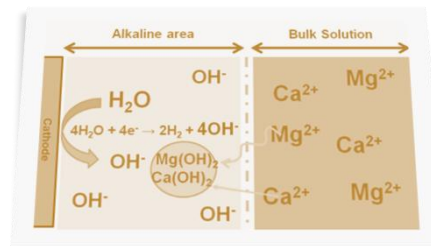
电化学除垢设备实物图



- 除垢
- 防垢
- 杀菌
- 灭藻
- 净化

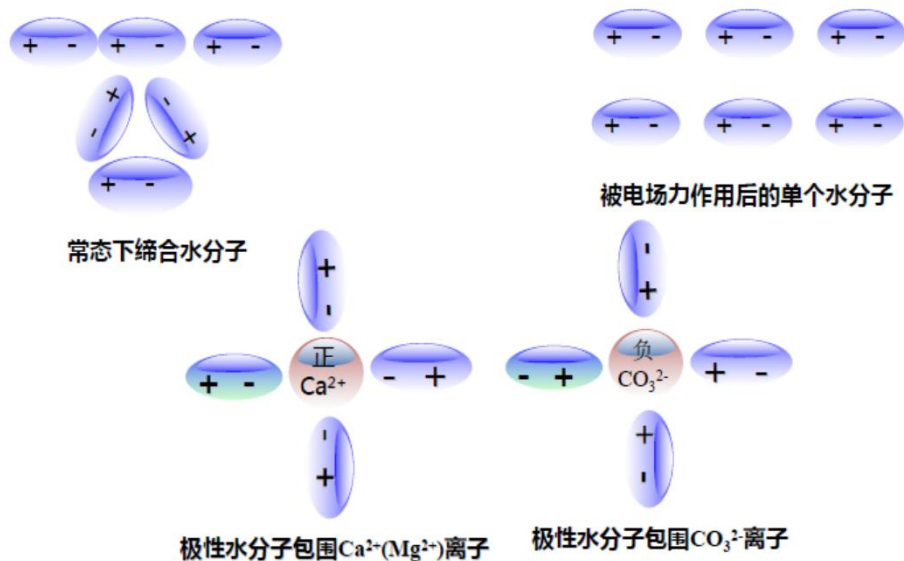
电化学除垢阻垢设备

- 电化学除垢阻垢设备，适用于工业循环冷却水、中央空调循环水、工业制造冷却水等系统，可以有效的除垢、阻垢防垢，杀菌灭藻和净化污染物，是化学药剂除垢系统的**升级换代产品**。





• 极性水分子论

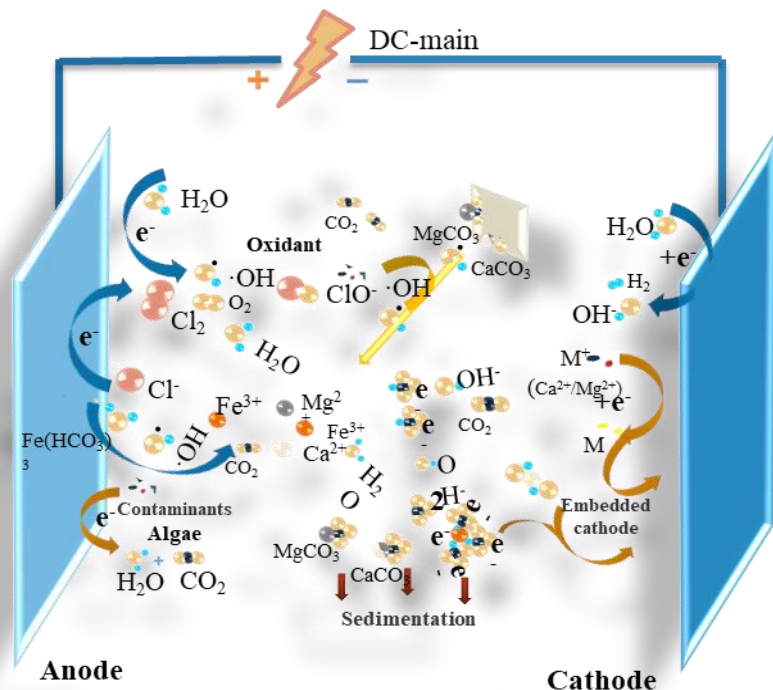


- 电荷差使得水分子互相吸引(偏正电的区域会被偏负电的区域吸引), 同时亦使它们和其他极性分子或带相反电荷离子互相吸引。

电场下水分子模型理论

通过密度泛函理论中Lee-Yang-Parr
关联函数(B3LYP)优化分析水分子结构
发现:

- 孤立水分子在强外电场下的结构会发生变化, 氢氧键键长变长;
- 水分子中两氢键键角变小;
- 水分子的电偶极矩增大较为明显。

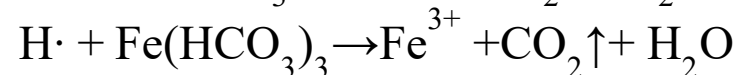
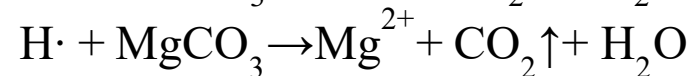
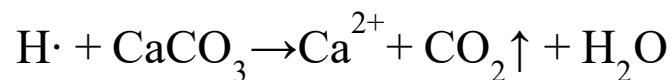


电化学除垢阻垢反应机理

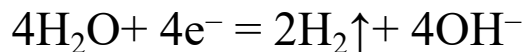
电催化氧化在活性金属电极上反应机理

- 电解反应条件下，荷电水分子被打散，变成中性的小分子还原水，具有很强的溶解性和渗透性，可渗透进入管道壁或换热器表面的水垢层和铁锈层，逐步将其溶解，解垢反应原理

(H·代表小分子还原水)：



- 直流电场作用下，阴极附近形成强碱环境，使水中的钙镁离子聚集在阴极表面成垢后析出，通过定期自动清理排出，成垢反应原理如下：



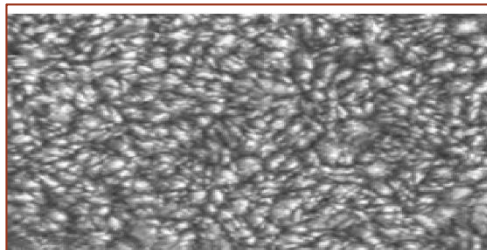


电催化氧化在活性金属电极上反应机理

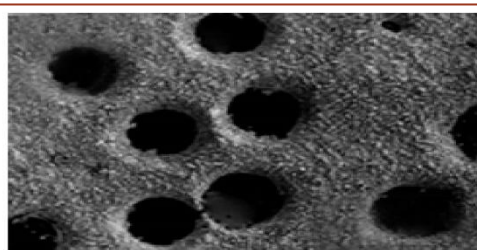
- 另外，水中尚未结垢的钙、镁离子与电解产生的铁、铝等离子发生凝聚，形成沉淀脱除；
- 阳极区域产生羟基自由基、次氯酸和二氧化氯等**强氧化剂**，消灭分解水中细菌、藻类和污染物，有效净化水质。

阳极反应			阴极反应		
强酸强氧化环境杀菌灭藻、净化水质			碱性环境消除成垢离子		
2Cl^-	$\rightarrow$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$
$\text{OH}^- - \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\cdot\text{OH}$	$\text{CO}_2 + \text{OH}^-$	$\rightarrow$	HCO_3^{2-}
$2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$\rightarrow$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
4OH^-	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$	$\rightarrow$	$\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$
$\text{O}_2 + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$\rightarrow$	$\text{CaCO}_3\downarrow$
$\text{Cl}^- - \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Cl}\cdot$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	Ca
$\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{O}\cdot + 2\text{H}^+$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	Mg

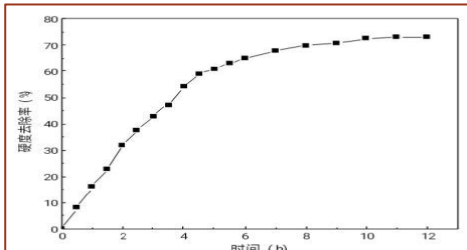
水质硬度降低显著



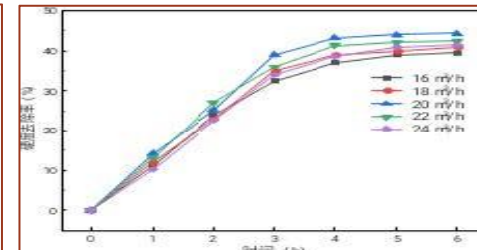
高性能极板电镜扫描图（使用前）



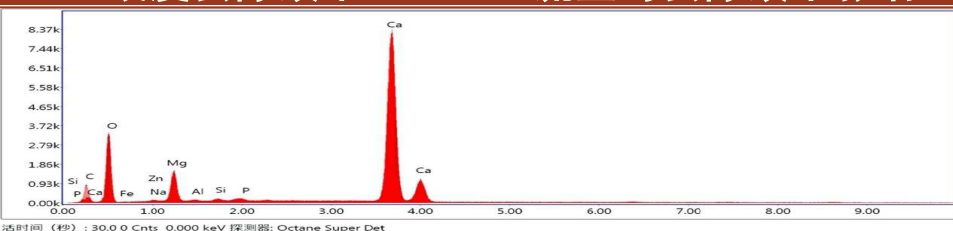
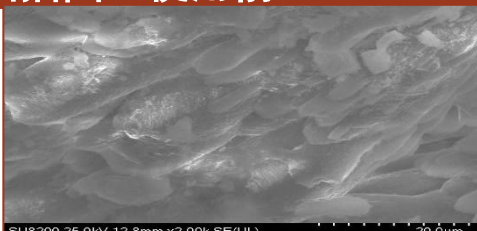
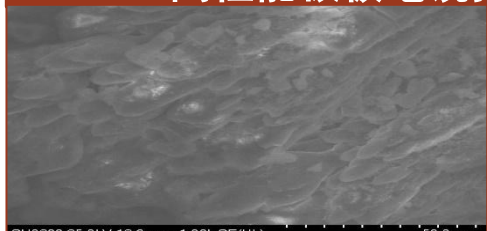
高性能极板电镜扫描图（使用后）



硬度去除效果



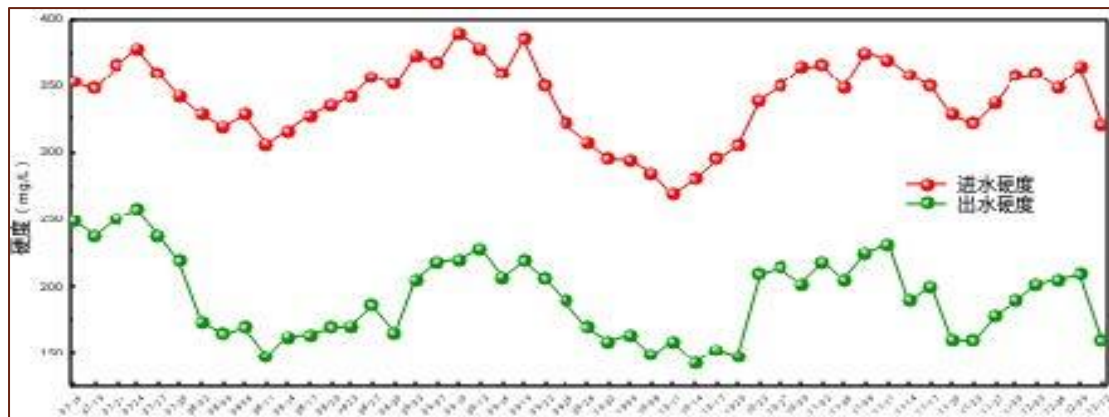
流量对去除效果影响



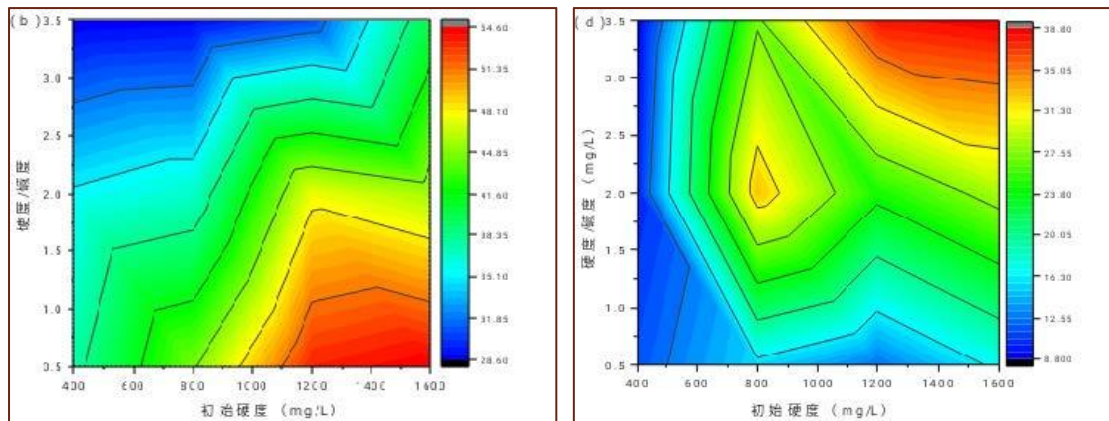
水垢X射线衍射能谱图

- 在最佳参数（电流密度为 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ ，流量为 $20\text{m}^3/\text{h}$ ）下连续运行5小时，硬度去除率达**40.8%**（延长运行可达70%），**COD去除率为70%**，碱度降低36%；
- 水垢呈现聚集态片层状结构，促进方解石型硬垢向文石型**软垢转变**，有利于脱垢。

稳定运行、阻垢溶垢显著



5个月进出水硬度对比图



初始硬度与重碳酸盐碱度比值对硬度&碱度去除率影响图

- ➡ 进水硬度为280~380mg/L条件下，连续运行五个月，出水硬度去除率稳定保持在**50%左右**；
- ➡ 可将实验厂区循环冷却水浓缩倍数提高一倍，**阻垢效果显著**。
- ➡ 硬度的去除率随初始硬度值的增大及硬度和碱度比值的减小而升高；
- ➡ 对初始硬度在**300~1600mg/L**的水质均有较好的处理能力，且初始硬度越高，处理效果越好。

多功能性

在阴极除垢的同时，阳极产生的强氧化性物质能够有效杀菌灭藻和净化污染物

无二次污染

采用强氧化性和长寿命阳极，与环境相容性高，无须添加化学药剂

自动化程度高
模块化系统

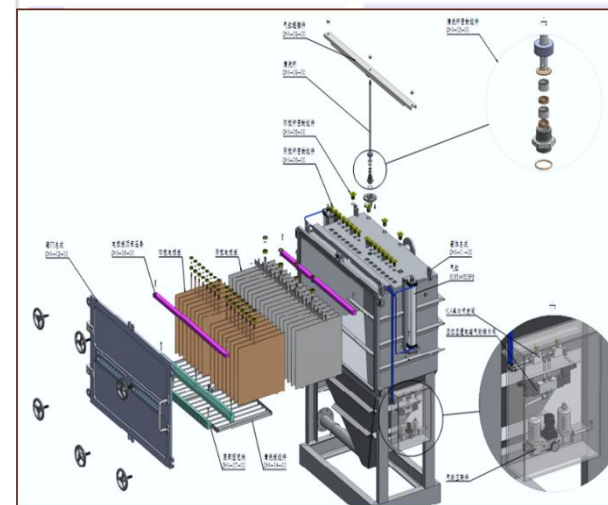
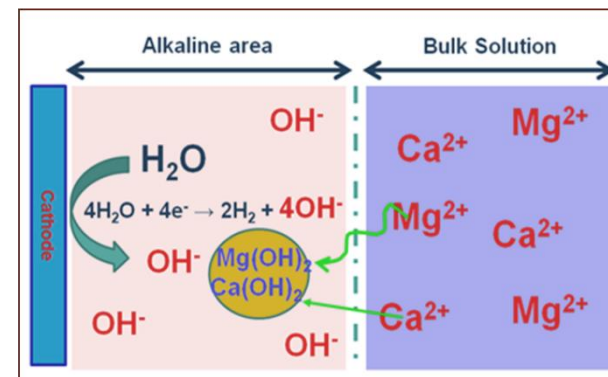
运行操作简便，无基建，成本低，维护费用少，可实现远程调节与控制

反应器效率高

反应器采用优化的结构设计，传质效果好，反应时间短，除垢效率高且全自动清垢

使用水质广

绝大多数循环水均可适用





电化学除垢与化学药剂处理系统的实用性对比

	化学药剂处理系统	电化学除垢系统
环保性	排水含磷，易使水体富营养化	无药剂添加，排水无污染
节水性	连续排污	补水量减少30%以上
浓缩倍数	2~3	6倍以上
细菌总数	5×10^4 个/ml	1×10^3 个/ml
结垢离子	存留在水中，络合或分散	Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子直接沉淀析出
除垢方法	停产清洗	不停产，运行中自动除垢
降解COD	否	是
运行成本	高	低
维护成本	高	低，基本免维护



电化学除垢与化学药剂处理系统的经济性对比

项目	电化学除垢系统 / 金额（万元/年）		化学药剂除垢系统 / 金额（万元/年）	
设备投资摊销	RLEST-I（20）型2台（设备寿命按8年）	10	加药设备（设备寿命按8年）	0.625
水费（新水）	12万吨（按照3元/吨）	36	18万吨（按照3元/吨）	54
排污费	12万吨（按照3元/吨）	36	18万吨（按照3元/吨）	54
设备消耗电力	80000KWh（按照每度电0.5元）	4	14000 KWh（按照每度电0.5元）	0.7
水垢造成的能源损失	水垢附着率为0	0	水垢附着影响换热，增加管道阻力	3
备件消耗	按照极板两年更换1次	4	过负荷影响循环泵及加药泵	0.3
冷却塔清洗	10年1次	0.3	两年1次	1.5
运维人工费	1人兼职（每天0.5小时）	0.5	需要2个专人运维	12
药剂费用	不添加药剂	0	阻垢剂、缓蚀剂、杀菌剂	50
合计/年（万元）	90.8		175.978	
每年节省（万元）	85.175（不含冷却塔停产期间的其他损失费用）			

注：以循环水量1000m³/h的循环冷却水系统，按照每年运行300天计算。



04

团队优势与创新

Advantage and innovation



◆ 国家火炬计划产业化示范项目

— 纳米陶瓷超滤及电絮凝耦合系统

◆ 中国矿业大学（北京）环境学科

— 北京市重点学科、博士后科研流动站、一级学科博士点

◆ 全过程污染控制与循环经济研究所

— 国家级课题30项，重点研发计划4项，863、973和科技支撑计划课题5项，水专项子任务6项



领导核心

— 张春晖，教授，全过程污染控制与循环经济研究所所长

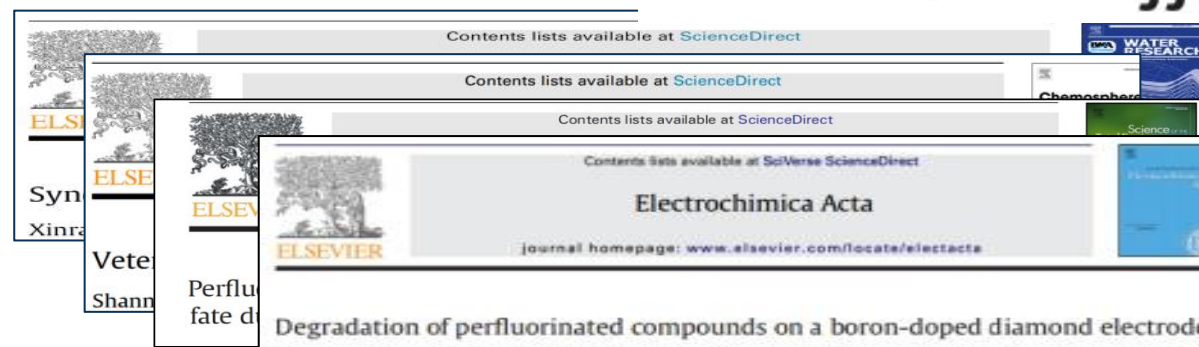
ENVIRONMENTAL
Science & Technology

研究内容

- 废（污）水处理与资源化
- 环境模拟
- 固体废物处理与资源化
- 土壤修复技术
- 环境材料
- 新兴污染物去除技术

基础研究
创新

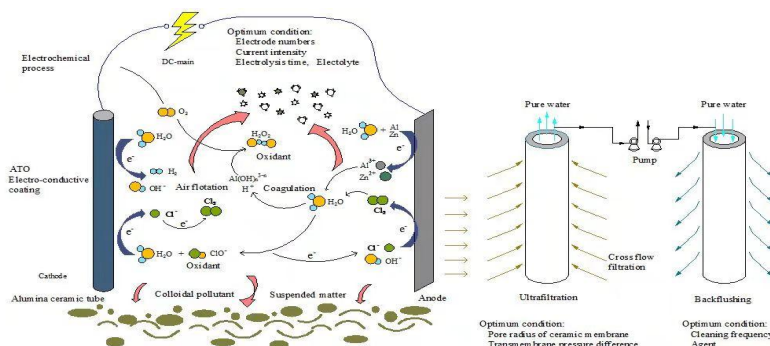
工程实践
创新



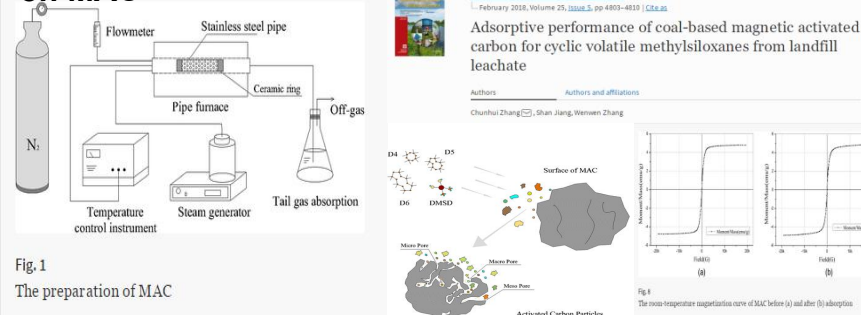
研究成果

- SCI/EI发表论文27篇，专利10项，专著1部，教科书2部
- 中国生态环境部环境保护科学技术二等奖（第一完成人）
- 主持国家级项目8项

(1) Schematic diagram of electrocoagulation



(2) Schematic diagram of cVMS adsorption mechanism on MAC



(3) Cosmetic wastewater treatment by a combined anaerobic/aerobic (ABR+UBAF) biological system

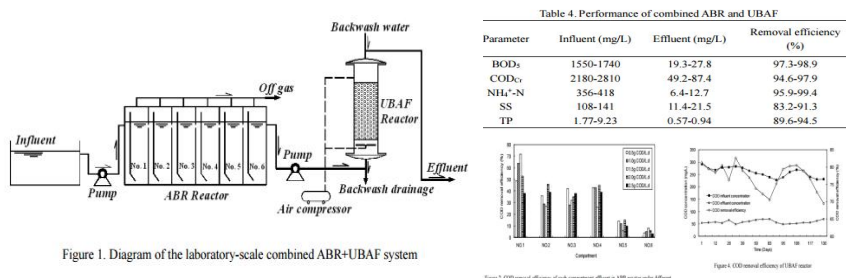
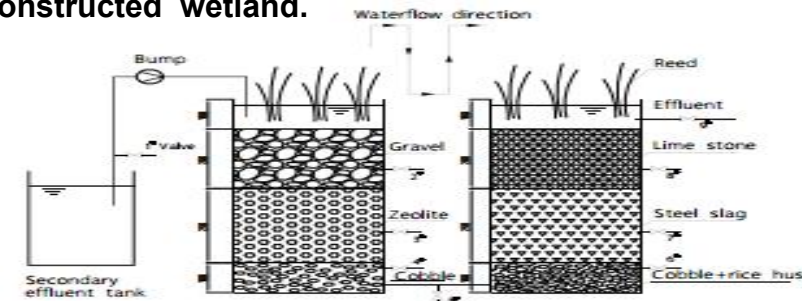
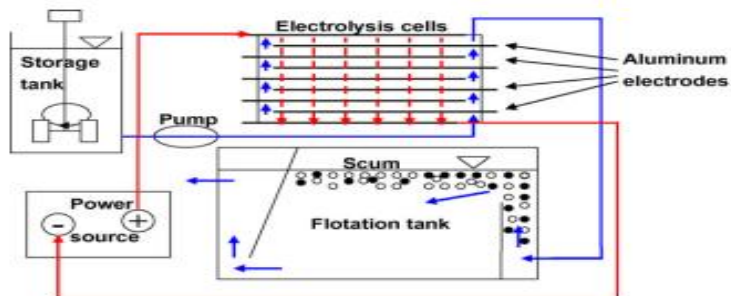


Figure 1. Diagram of the laboratory-scale combined ABR+UBAF system

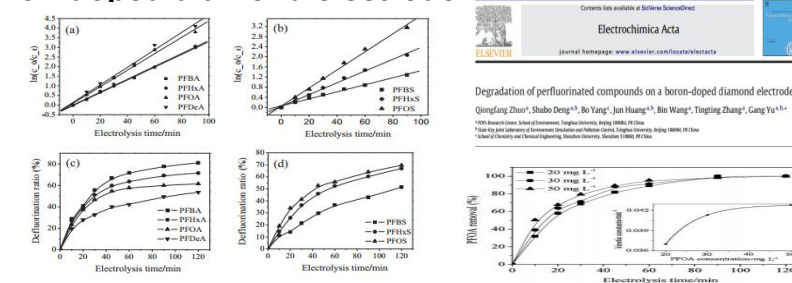
(4) Experimental scale two-stage vertical-flow constructed wetland.



(5) Schematic diagram of the continuous ECF system



(6) Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode



- 在高校教育和研究所科研基础上，有机结合生产企业，将研究成果转化为实际产品，同时获得最新的市场需求反馈，进一步结合所学理论研究创新，以实现持续循环发展和理论层次进步。



- 作为科研主力的青年教师中，多人获得省部级荣誉。
- 主力团队学缘结构合理。



科研团队
职称结构、年龄结构合理

水污染控制研究组
(8人)

大气污染控制研究组
(4人)

固体废物处理与资源化
研究组 (4人)

生态与土壤污染修复研
究组 (8人)

研发方向
环境污染防治与生态修复评价

煤化工废水处理与回用
矿区废水处理与梯级利用

燃煤大气污染物深度脱除

矿山固废处理与资源化

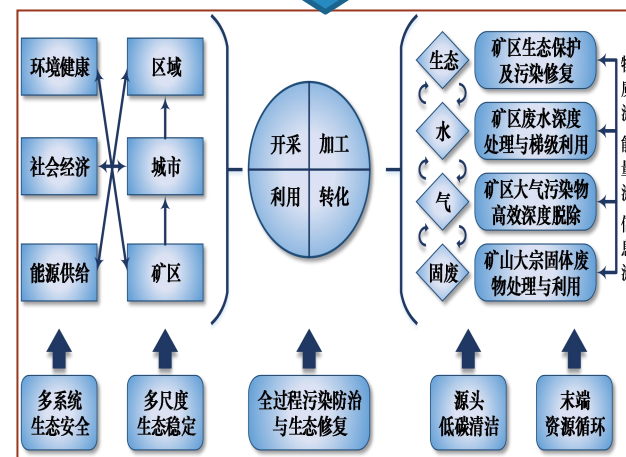
土壤污染修复与功能材料
矿区生态保护与安全评价

高质量能源
供应体系

安全、高效、绿色、清洁、
低碳、经济、持续、稳定

生态
矿区

绿色
化工
园区





- ➡ 本团队的技术研发主要依托中国矿业大学（北京）全过程污染控制与循环经济研究所和环境科学与工程系实验室；



- ➡ 实验室配备激光共聚焦拉曼光谱仪、X射线衍射仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、元素分析仪等大中型分析仪器，实验设施完善，科研条件充足，满足环境科学研究的各种需求；

研发基础

- ➡ 科研队伍是一支专业基础扎实、学科配套、科研经验丰富、经历长期协作、结构合理的老中青结合的精干队伍。



生产基地

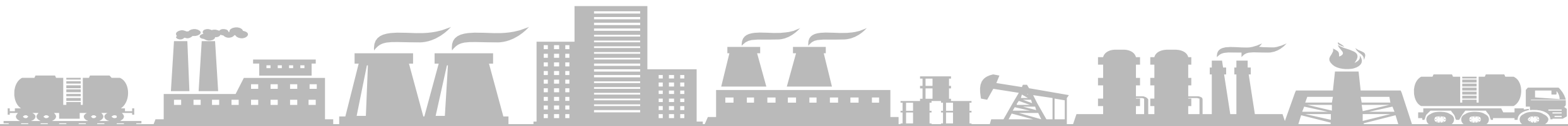
- 团队研发的多项集成技术和产品已投入使用，如北汽镇江公司汽车生产废水处理的RO浓水零排放项目、北京华信通制药废水处理工程等，均获得显著效益。

- 本团队配备独立的产品生产基地，并拥有多款自主研发的高新科技产品。
- 多家长期合作的生产单位，可以保证高质量、高效率、低成本的产品输出。





- 研究开发新型极板材料和“Electro”模式下的集成水处理新工艺，进一步提升电极高活性、耐酸碱及长寿命等技术指标，降低投资运营成本，促进电化学水处理技术持续性创新与发展。
- 瞄准国际环保领域科技前沿，坚持以科技创新驱动，推动生态环境改善和环保产业升级，打造国内领先、国际一流的生态环境综合服务商。



An aerial photograph of New York City at sunset, showing the dense urban landscape and the Hudson River. The word '谢谢' is prominently displayed in the center, framed by a white dashed border. The sky is filled with warm, golden light and scattered clouds. Teal diagonal stripes are visible in the top-left and bottom-right corners of the image.

谢谢