

电化学法进行饮用水消毒研究

曾抗美 史建福 刘桂华

摘要 以饮用水中细菌总数和大肠杆菌群为指标,以石墨板和钛板为电极,对电化学消毒过程中的主要影响因素进行了研究。发现在处理时间相同时,杀菌率随电流密度的增大而增大、随水样pH的降低而增大,杀菌率(α)与处理时间(t)之间的关系为: $\alpha = K_1 e^{-K_2/t}$ 。并对能量的消耗和杀菌机理进行了讨论。

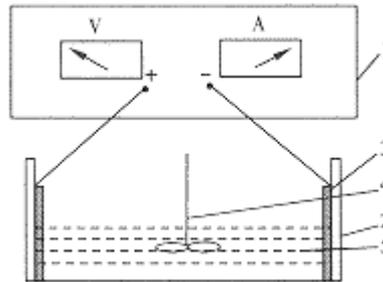
关键词 饮用水处理 消毒 电化学工艺 功率消耗

电化学杀菌过程既可控制有害副产物的产生,又可同时去除水中溶解性重金属、有机物和其他有害物^[1],具有装置简单、易于控制的优点。

1 试验条件

1.1 试验装置

试验装置如图1。



1. 稳压直流电源(QF 1713F型) 2. 有机玻璃反应槽
3. 电极板(石墨板或钛板) 4. 搅拌器 5. 水样

图1 试验装置

1.2 原料与试剂

① 细菌总数试验所用菌种取自附近河流。取样后分析其细菌总数;大肠杆菌系经分离后的纯菌种。二者在4℃条件下贮备待用。

② 分析中所用试剂均为市售试剂。

1.3 分析方法

细菌总数:标准平板计数法。

大肠杆菌群:多管发酵法。

1.4 试验方法

将配制的含菌水样注入反应槽,搅拌均匀后取样分析初始浓度。通电后开始计时,通电过程中调整电压,保持电流密度恒定,同时记录电压变化。通电到预定时间后取样分析细菌浓度。

2 结果与分析

2.1 电流密度对消毒过程的影响

任意时刻 t 细菌的存活率 β 定义为:

$$\beta = \frac{t \text{ 时刻细菌的浓度}}{\text{细菌的初始浓度}} \times 100\% \quad (1)$$

相应时刻杀菌率 α 为:

$$\alpha = 1 - \beta \quad (2)$$

以石墨板为电极，电流密度对杀菌过程的影响见图2、图3。由图可见，电流密度增大，杀菌速度加快。以大肠杆菌群为例， $t=5\text{ min}$ 时不同电流密度下的杀菌率见表1。

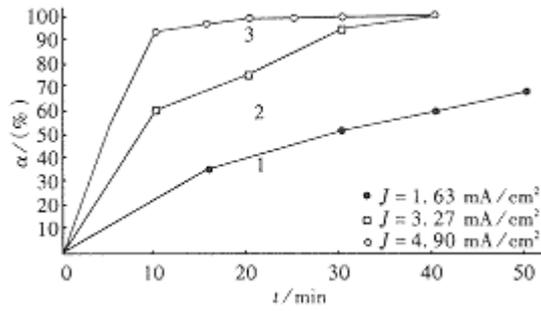


图2 细菌总数的变化 ($\text{pH}=8.00$)

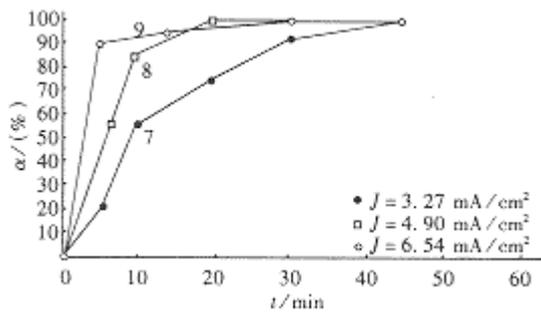


图3 大肠杆菌群的变化 ($\text{pH}=8.43$)

表1 电流密度对杀菌速度的影响

J (mA/cm^2)	3.27	4.90	6.54
α (%)	21.1	52.6	90.0
注 $\text{pH}=8.43$; $t=5\text{ min}$ 。			

通过上述分析可知，电化学过程杀菌效果十分明显，电流密度对灭菌过程有显著影响。

2.2 pH值对消毒过程的影响

在电流密度相同的条件下，考察不同pH对杀菌过程的影响，得到的结果见图4、图5(石墨电极)。

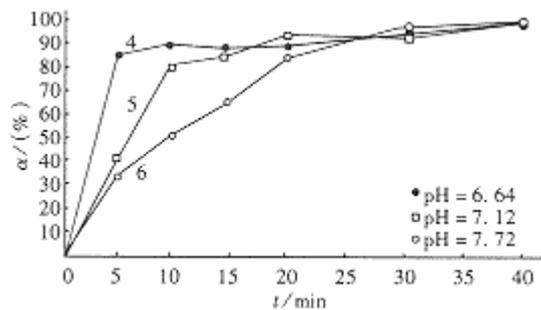


图4 细菌总数的变化 ($J=3.27\text{ mA}/\text{cm}^2$)

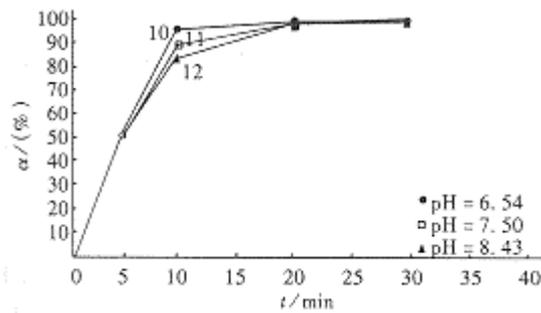


图5 大肠杆菌群的变化($J=4.90 \text{ mA/cm}^2$)

由图可见,在杀菌率快速上升阶段,相同时间杀菌率随pH值的降低而提高,杀菌速度随pH值的降低而加快,这种趋势在图4中较图5更明显。

2.3 电极材料对消毒过程的影响

以大肠杆菌群为指标,比较了以石墨板和钛板为电极时的灭菌过程,比较结果见表2。

由表2可见,在处理时间相同时,用钛板作电极的灭菌效果显著优于石墨电极,杀菌速度也更快。在处理时间为5 min时,用钛板电极时的灭菌率是用石墨电极的1.4倍。

表2 电极材料对杀菌过程的影响

时间 (min)		0	5	10	15	20	30	45
大肠杆菌群去除率α (%)	石墨电极 (pH=7.50)	0	52.6	90.0		97.4	99.7	100.0
	钛电极 (pH=7.43)	0	73.7	95.3	97.4	99.7	100.0	

注 $J=4.90 \text{ mA/cm}^2$ 。

2.4 杀菌率与处理时间的关系

对上述试验条件下的数据进行回归分析,得到不同条件下杀菌率α与处理时间t的关系(如表3)。

表3 杀菌率与处理时间的关系

试验号	回归方程	相关系数	临界相关系数 $r_{0.05}$
1	$\alpha=80.8 \exp(-12.59/t)$	0.976	0.878
2	$\alpha=114.0 \exp(-6.74/t)$	0.956	0.878
3	$\alpha=102.0 \exp(-0.55/t)$	0.912	0.754
4	$\alpha=94.5 \exp(-0.57/t)$	0.860	0.754
5	$\alpha=116.6 \exp(-5.19/t)$	0.974	0.754
6	$\alpha=109.8 \exp(-6.54/t)$	0.971	0.754
7	$\alpha=118.0 \exp(-8.56/t)$	0.998	0.754
8	$\alpha=114.7 \exp(-3.73/t)$	0.984	0.878
9	$\alpha=100.8 \exp(-0.59/t)$	0.972	0.878
10	$\alpha=114.7 \exp(-3.73/t)$	0.984	0.811
11	$\alpha=115.1 \exp(-3.81/t)$	0.964	0.811
12	$\alpha=123.2 \exp(-3.98/t)$	0.950	0.878
13	$\alpha=117.5 \exp(-6.64/t)$	0.996	0.755
14	$\alpha=112.6 \exp(-2.06/t)$	0.982	0.878
15	$\alpha=103.1 \exp(-0.39/t)$	0.975	0.950

由表3可知, α 与 t 的关系为: $\alpha=K_1e^{-K_2/t}$ 。表中大多数方程的 K_1 接近100, 可见 K_1 近似于 $t \rightarrow \infty$ 时的 α 值。 K_2 对应于杀菌速度, “ K_2 越小, 杀菌速度越快”这一规律在图2~5与表3的比较中可以得到证实。

3 讨论

3.1 能耗分析

能耗以达到一定杀菌率时单位体积水样(m^3)耗费的电能($kW \cdot h$)表示。

3.1.1 电流密度对能耗的影响

石墨板为电极, 电流密度对能耗的影响见表4。

由表4可见, 达到相同去除率时, 电流密度较低和较高时单位体积的能耗均低于电流密度居于中等的情况。以大肠杆菌群为水质指标时, 也表现出相同的趋势。由此可见, 降低电流密度固然对降低能耗有利, 但适当提高电流密度可使达到相同去除率所需时间大幅度缩短, 达到降低能耗的目的, 并可提高设备利用率。

表4 不同电流密度下的能耗 $kW \cdot h/m^3$

J (mA/cm ²)	杀菌率 α (%)				
	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1.63	2.51	3.73			
3.27	3.54	4.57	5.45	6.64	7.89
4.90	1.75	2.10	2.45	2.80	3.85
注 pH=8.00。					

3.1.2 pH值对能耗的影响

以石墨板为电极, pH值对能耗的影响见表5。

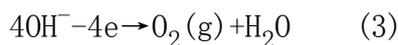
表5 不同pH时的能耗 $kW \cdot h/m^3$

pH	杀菌率 α (%)				
	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
6.64	0.67	0.83	0.92	1.17	3.07
7.12	1.61	1.91	2.20	2.93	4.62
7.72	2.45	3.01	3.83	4.59	6.10
注 J=3.27 mA/cm ² 。					

表5显示较低的pH有利于能耗的降低。联系到图4、图5中杀菌速度随pH的降低而提高, 能耗随pH变化的这一趋势是很自然的。

3.2 电化学杀菌机理分析

电化学杀菌机理比较复杂, 其中电化学过程中产生的具有杀菌力的物质起重要作用, 特别是水中氯离子在电化学过程中的中间产物(Cl_2 、 $HOCl$ 、 OCl^-)的杀菌作用不容忽视。另外, 在阳极上还可能发生如下反应:



$O_2(g)$ 溶解于水中, 将改变体系的氧化还原电位, 影响细菌活性或杀死细菌。

在阳极发生的主要反应属于哪一类, 可以通过氧化还原电位进行分析。

对于前一类反应, 试验所用水样中 Cl^- 浓度为10~13 mg/L, 相应氧化还原电位为1.570~1.562 V。在试验所采用的电流密度范围内, $Cl_2(g)$ 在石墨电极上析出的超电压为0.089~0.01 V, 因此实际析出电位为1.572~1.659 V。

对于反应式(3), 试验所用水样pH为6.5~8.5, 相应氧化还原电位为0.727~0.845 V。在试验所采用电流密度范围内, $O_2(g)$ 在石墨电极上析出的超电压为0.94~1.04 V, 因此实际析出电位为1.667~1.885 V。

比较二类反应的析出电位, 可知 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 在较低的电位时即可析出, 因此在本文所讨论的条件下, 阳极板上主要析出的是 $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$ 水解产生的 HOCl 是主要杀菌剂。另外, 从pH值对杀菌效果的影响分析也可以证实这一结论。如果阳极产生的主要杀菌物质是 HOCl 和 OCl^- , 则 HOCl 和 OCl^- 的浓度受pH控制。pH降低时, 反应向 HOCl 浓度升高的方向移动; pH升高时, 反应向 OCl^- 浓度升高的方向移动。虽然 HOCl 和 OCl^- 都具有杀菌作用, 但对于许多种类的细菌来说, HOCl 的杀菌效力是 OCl^- 的80~100倍^[2]。因此, 降低pH有利于提高杀菌率。如果阳极发生的主要反应如式(3), 产生杀菌作用的物质是 $\text{O}_2(\text{g})$, 从式(3)中可以看到, pH升高应该有利于 $\text{O}_2(\text{g})$ 的生成, 从而有利于提高杀菌率。从前述试验结果可见, 降低pH有利于提高杀菌率, 说明阳极的主要产物确实是 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 。

4 结论

① 电化学过程对天然水有杀菌作用。相同时间的杀菌率随电流密度的增大而提高, 随水样pH的降低而提高。

② 杀菌率 α 与处理时间 t 的关系为: $\alpha = K_1 e^{-K_2/t}$ 。 K_1 近似于 $t \rightarrow \infty$ 时的杀菌率; K_2 值的大小表征灭菌速度的快慢, 较小的 K_2 值表征较快的灭菌速度。

③ 电极材料对杀菌过程有显著影响。在本文研究的范围内, 用钛板作电极时的杀菌速度高于石墨电极。

④ 在本文所研究的条件下, 适当提高电流密度有利于降低单位体积的能耗。

作者简介: 曾抗美(1950-) 女 四川联合大学副教授 工学硕士
通讯处: 610065 四川联合大学环境科学与工程系
电话/传真: (028)5402783
作者单位: 四川联合大学环境科学与工程系

参考文献

- 1 Patermaraxis G, Fountounidis E. Disinfection of water by electrochemical treatment. *Wat Res*, 1990;24(12):1491~1496
- 2 Snoeyink V L, Jenkins D. 水化学. 蒋展鹏, 刘希曾译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1990

(收稿日期 1999-02-13)