

L剂对提高吸附电解法 灭菌率机理的研究*

73 ——— 79

姜性义 于忠堂
(青岛建筑工程学院, 266033)

X799.03

摘 要

用自制的LS-1*吸附剂(简称L剂)和以石墨、铁丝分别为阳极和阴极所构成的吸附电解系统处理含菌总数为 10^6 个/ml的医院污水,灭菌率可达99%以上。初步探讨了L剂的组成和结构特性强化了吸附和电解作用的机理,及其影响因素。

关键词: 吸附; 吸附剂; 电解; 灭菌。

杀菌 医院污水✓

目前国内外对含菌污水的灭菌方法,有漂白粉、次氯酸钠、液氯、臭氧、紫外线、电解、电离辐射等,均在不同程度上得到应用。但鉴于以上方法中或效力低,或费用高,或技术复杂,或腐蚀性大,或继续造成二次污染等原因,人们仍在致力于简单有效灭菌方法的研究。

前苏联冈恰鲁克等提出了电解消毒法。澳大利亚默雷尔等对水中通入低电压,灭菌杀藻都获得了好的效果。一些专家认为电解法不仅可以灭菌,同时还能脱色、祛臭、分解有机物、增加溶解氧等,是很有前途的一种方法。南京大学沈浩的专利中提出的吸附电解法,是在有效容积为 32cm^3 的柱内,以填充密度为 $0.12\text{g}/\text{cm}^3$ 的碳毡并用铂金丝做引出线为一极,石墨为另一极构成的吸附电解装置,在 80V 交流电压下处理含菌总数 2×10^6 个/ml流量 $2\text{ml}/\text{min}$ 的污水,灭菌率达99%。

我们研制的L剂主要由粉状活性炭、甲壳胺等组成,其性能优于一般粉、粒状活性炭。在有效容积为 64cm^3 的柱内,L剂填充密度为 $0.063\text{g}/\text{cm}^3$,分别以石墨和铁丝做阳极和阴极,构成的吸附电解装置,在 10V 直流电压下处理含菌总数 10^6 个/ml、流量为 $10\text{ml}/\text{min}$ 的污水,灭菌率可达99.9%。一般医院排放的污水,经一次处理后即可达到《医院污水排放标准》的指标。

一、试验装置和方法

将L剂填充在内径 25mm ,有效长度 130mm 的玻璃管内,以有效表面积为 25.58cm^2 的椭圆形石墨棒做阳极, 1mm 粗的铁丝做阴极,用调压器供交流电或硅整流器供直流电,构成吸附电解系统,见图1。

取池塘水和某医院未经处理的污水经砂滤去除悬浮物后作样品。水质情况见表1。

* 冶金部理论有微资助项目

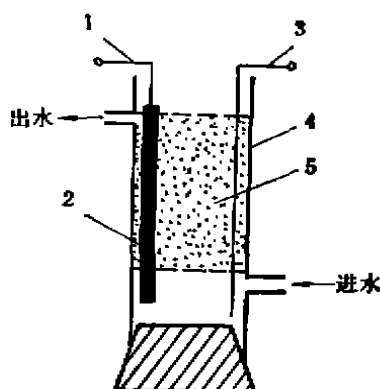


图1 吸附电解柱结构图

1.石墨电极导线 2.石墨阳极 3.铁丝阴极 4.玻璃管 5.L剂

Fig. 1 Schematic diagram of the adsorption-electrolysis
 (1)anode line; (2)graphite anode; (3)iron cathode;
 (4)glass tube; (5)L adsorbent

表1 池塘水和某医院污水水质情况

Table 1 Bacterial contents of effluents from some Chinese and foreign hospitals

样品	项目	pH	颜色	悬浮物	细菌总数, 个/ml	大肠菌群, 个/100ml	备注
池塘水		7	淡黄	较多	3.4×10^4	2.3×10^4	原水有腥味、藻类
医院污水		7	深黄	很多	2.15×10^4	2.38×10^4	原水有恶臭、杂物

试验采用稀释平板菌落计数法测定细菌总数、多管发酵法测定大肠菌群,每隔1h同时测定原水和处理水样,以计算其灭菌效率。

二、结果与讨论

影响吸附电解法灭菌效率的主要因素为吸附剂种类、填充密度、供电方式、电压(电流)、污水流量、污水含菌数量等。通过各组试验来探讨上述诸因素的影响规律,并确定工艺参数。

1. 吸附剂种类和供电方式

因粉状活性炭(简称粉炭)粒度太细(粒径小于0.15mm),通透性差,阻力大,易泄漏,不适宜装柱运行,本试验只对粒状活性炭(简称粒炭,粒径0.5—1mm)和L剂进行比较,同时对交、直流电进行选择。所使用的粒炭和组成L剂的粉炭为化学纯试剂。

试验结果如图2所示。

为了比较在同样电流强度(140mA)下的灭菌效率,需要控制交直流电压分别是12V和10V,结果表明,L剂的灭菌率高于粒炭;不论采用哪种吸附剂,直流电条件下灭菌率高于交流电条件下,在试验的几种情况,灭菌率随时间延长而下降。当用直流电时,粒炭的

下降幅度大于L剂。因此选直流电和L剂为适宜条件。

2. 直流电压试验

灭菌率与电流密度有关,在电极面积一定时,其电流密度由外加电压决定。试验结果见图3,图4。

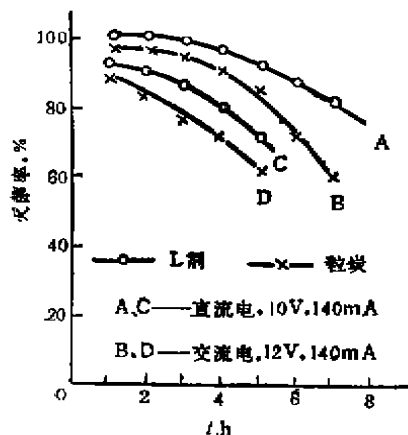


图2 不同吸附剂和电流的灭菌率

Fig. 2 Disinfection efficiencies with different adsorbents and electric currents(adsorbents stuffed; 4g, wastewater flow; 10ml/min)

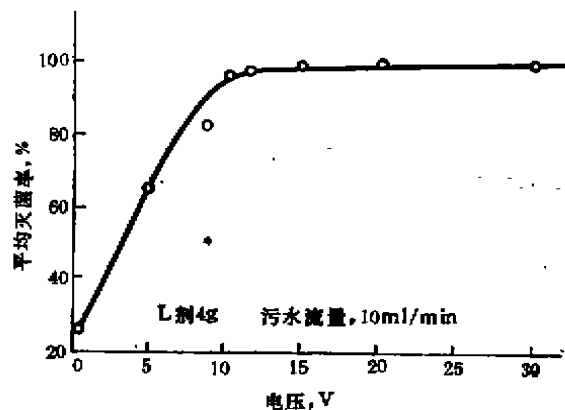


图3 灭菌率与直流电压变化关系

Fig. 3 Effects of DC voltage on the average disinfection efficiencies

从图3可见,灭菌率(6h平均值)随电压增高而增加,在0—10V区间增加幅度较大,在10V时出现折点;从图4可见,0—7.5V的灭菌率随时间的延长下降幅度较大,10—30V区间内变化很小。当0V时,由于L剂的吸附作用,开始2h时细菌去除率可达37%,以后迅速下降,至第6h几乎没有去除作用。故试验中选择10V为最适宜电压,此时电流

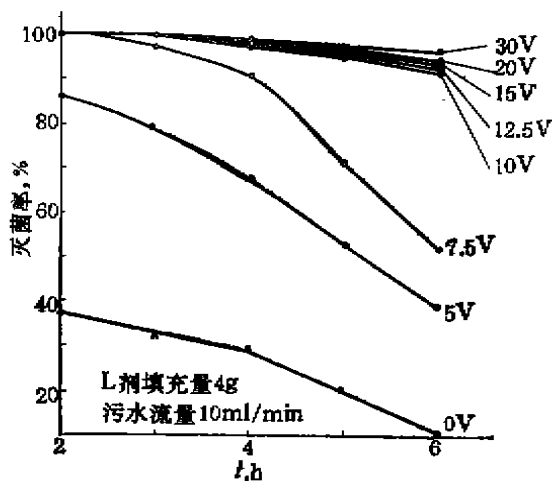


图4 灭菌率与直流电压及时间的关系

Fig. 4 The relationship between DC voltages and the disinfection efficiencies

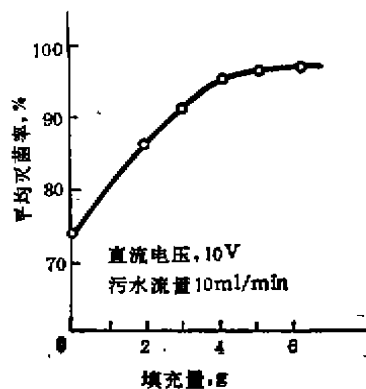


图5 灭菌率与L剂用量的变化关系

Fig. 5 Effects of the amounts of LS-1 adsorbent stuffed on the disinfection efficiencies

强度是 140mA.

3. L剂的用量试验

L剂的用量会影响填充密度和污水流速. 结果见图 5.

从图 5 可见,在适宜范围内灭菌率随 L剂的用量增加而增大,用量为 4 g时,灭菌率可达 96%,如继续增大用量,灭菌率变化不大,但会造成系统阻力增加,导致流速减小,故确定用量为 4 g.

4. 污水流量及L剂作用试验

在不同污水流量条件下,对比了有无 L剂的灭菌效率的试验,结果如图 6 所示.

从图 6 可见,灭菌率随污水流量增大而下降,在无 L剂情况下,下降幅度要更大. 在有 L剂存在时,流量 10ml/min 的灭菌率可达 99%. 故选此流量为最适宜污水流量.

在不同流量下,二者灭菌率差值有所不同,当流量小于 10ml/min 时,差值较小,是因为 L剂未充分发挥作用,10—15ml/min 时,差值呈上升趋势,最大可达 39%. 此时吸附与电解的协同作用达到最佳状态. 大于 15ml/min 时,差值较小,是由于污水停留时间短,细菌负荷超过了吸附电解灭菌的最大值. 然而,即使在 20ml/min 的流量下,有 L剂存在的灭菌率也比无 L剂存在的灭菌率高一倍. 说明 L剂的作用是显著的.

5. 工艺条件的验证试验

根据上述条件试验选定的各项最佳条件进行两个平行验证试验,结果如图 7 所示.

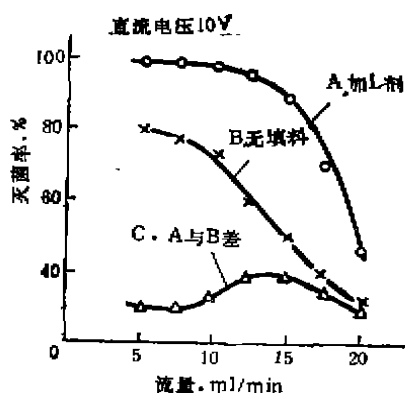


图 6 有无填料的灭菌率随污水流量的变化关系

A——加L剂 B——无填料 C——A与B差值

Fig. 6 Disinfection efficiencies with changes of wastewater flow

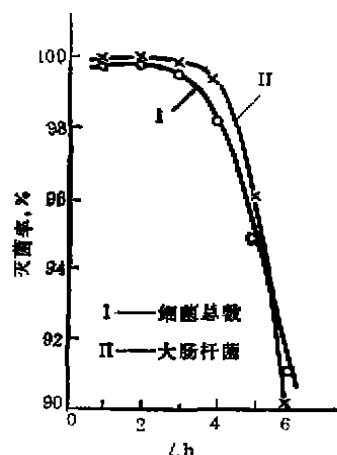


图 7 工艺条件的验证结果

Fig. 7 Disinfection efficiency changes with time

由于平行试验各点细菌总数和大肠杆菌的灭菌率相当接近,只差万分之几到千分之几,在坐标图上几乎重合,所以图中曲线 I 和 II 分别代表两个平行试验的结果. 从图 7 可见,在连续运行 4 h 范围内,灭菌率随时间的延长而下降,但变化幅度不大. 其细菌总数的灭菌率为 98%,大肠杆菌的灭菌率为 99%,当运行至第 6 h 时,灭菌率的平均值是 97%,这比条件试验时所得结果要高,说明工艺参数选择合理.

如表 1 所示医院污水比池塘水要复杂得多,通过对本试验取样点的平行试验结果表明,连续运行 9h 的出水,含菌总数为 10^6 个/ml,与池塘水相仿,然后对出水进行再次处理,出水中细菌总数小于 10^3 个/ml,即可达到排放标准,大肠杆菌也有同样的规律,说明该吸附电解系统对一般含菌数(10^6 个/ml)的污水只作一次处理即可达标排放。

当吸附电解系统的灭菌率显著下降时,可停止运行,用 3—5 % 的 NaOH 溶液,按 10 ml/min 的流量作逆流洗涤,进行再生,洗去吸附在 L 剂表面的细菌残骸,此时 L 剂的再生率可达 80 %。如将 L 剂取出用微波处理,再用水充分洗涤后,则其再生率可达 90 %。为使医院污水处理能连续运行,建议设两套并行的吸附电解系统。

三、机理探讨

采用 L 剂与电解设备构成的吸附电解系统,具有吸附和电解的联合作用功能。其灭菌能力有不同程度的提高。

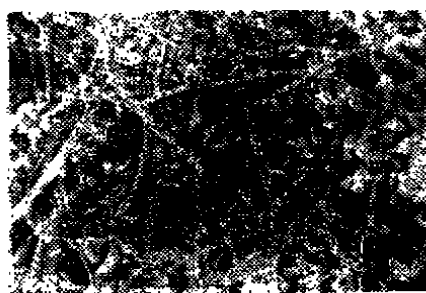


图 8 L 剂形貌照片($\times 200 \times 0.8$, JSM-35C 扫描电镜)

Fig. 8 The appearance of the adsorbent LS-1 (JSM-35C scanning electron microscope)

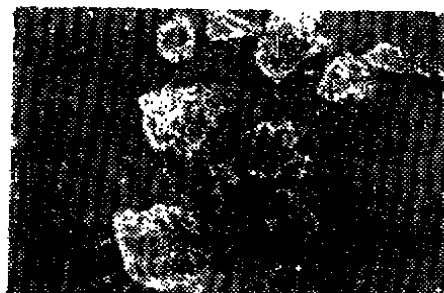
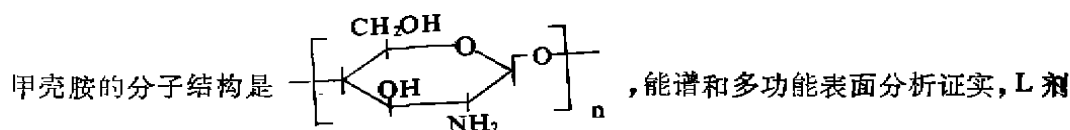


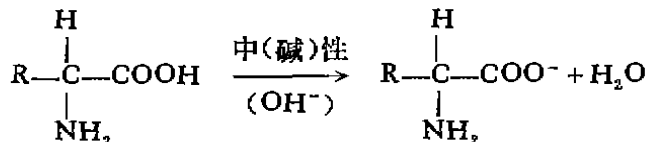
图 9 粉状活性炭形貌照片($\times 200 \times 0.8$, JSM-35C 扫描电镜)

Fig. 9 The appearance of granular activated carbon (JSM-35C scanning electron microscope)

L 剂是利用甲壳胺(chitosam)的特性用粉炭和少量纤维制成的条状物质,从图 8 可知,其形貌是一种网状结构,大量的微粒炭与纤维胶结,由这些纤维再织成网体,形成大量过渡孔和微孔,增大了物理吸附能力。测试证实 L 剂对极性大分子有机物的吸附性能很好。它具有粉炭吸附容量大、粒炭通透性好的优点,又克服了粉炭阻力大和粒炭吸附容量小、达到吸附平衡时间长的缺点,便于连续运行。



中甲壳胺结构未发生变化,可见带入了大量可离解的带正电荷的 $-\text{NH}_3^+$,在未通电前,在正负极之间可测得 0.3—0.4V 直流电压。而细菌体主要由氨基酸组成,其等电点是偏酸性的($\text{pH} = 5$),在该处理体系的中性条件下,会发生如下反应:



使其带负电性, 因此很容易与 L 剂产生电性中和而提高化学吸附能力; 而在直流电场的作用下, 又可提高该菌体向 L 剂阳极的迁移速度, 从而增加单位时间在阳极单位面积上的细菌数量, 有利于集中电解杀灭。

L 剂和石墨棒组成了占几乎整个柱子的复合阳极, 把常规电解槽的二维电场(指平板电极)变成了三维电场, 使得柱内绝大部分空间具有氧化作用, 细菌一旦被 L 剂吸附, 立即被电解杀灭, 又恢复了 L 剂的部分吸附能力, 这种“自我再生”作用, 提高了系统的灭菌能力。

在正负电极之间施加 10V 直流电压, 可获得 140mA 的电流强度, (不用 L 剂时只有 120mA), 由于 L 剂的使用, 电流强度提高了 16.6%, 这对提高灭菌能力十分有利。从图 9 所示的粉炭电镜形貌照片可见, 它具有大量棱边尖角, 这些部位的电流密度高于平均电流密度, 它们的尖端放电, 强化了阳极的氧化作用。由于水是弱电解质, 会发生离解反应: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 在直流电场的作用下, OH^- 和 H^+ 分别向阳极和阴极迁移, OH^- 在阳极发生放电反应: $2\text{OH}^- - 2e^- \rightarrow [\text{O}] + \text{H}_2\text{O}$, 生成的原子态氧 $[\text{O}]$ 很快结合成 O_2 , 尽管 $[\text{O}]$ 只是瞬间存在, 但它具有很强的氧化能力, L 剂占了柱内大部分空间, 产生 $[\text{O}]$ 的机率比不加 L 剂的大得多, 所以可提高体系的灭菌能力。

综上所述, 用 4 g L 剂构成的该吸附电解系统, 在试样及其流量一定的条件下, 不通电时对细菌的吸附去除率仅 37%, 且在短时间大幅度下降, 到第 6 h 只剩 10%。在通 10V 直流电不加 L 剂直接电解时, 其灭菌率只有 74%, 当加上 4 g L 剂时其灭菌率可提高至 99%, 即使运行到第 6 h 的灭菌率仍有 91%, 也比直接电解的灭菌率高得多。这是由于它的组成和结构特性强化了吸附电解的协同作用, 提高了该系统的灭菌效率。

本研究还得到北京中关村地区分析测试中心资助, 参加试验的还有王永仪、赵志军、孙玉荣同志。

参 考 文 献

- [1] 肖正辉等. 医院污水处理, 北京: 人民卫生出版社, 1982, 4
- [2] 谢黎明. 化学世界, 1983, 4: 118
- [3] 严俊. 化学通报, 1984, 11: 26
- [4] 姜性义. 环境工程, 1985, 5: 12
- [5] 杨启文. 环境科学技术, 1986, 1: 44
- [6] 李厚梅. 工业水处理, 1987, 7(8): 49
- [7] 沈澄. 含菌污水电化学水质净化系统. 中国专利 CN85 1 02655A, 1986, 7, 23
- [8] 丹保惠仁. 上水道. 日本: 技报堂出版, 1983, 271—281

1991年7月4日收到

THE MECHANISM OF THE DISINFECTION EFFICIENCY ENHANCEMENT IN THE ADSORPTION-ELECTROLYSIS PROCESS BY L-ADSORBENT

Lou Xingyi, Yu Zhongtang

(Qingdao Institute of Architecture and Engineering, 266033)

ABSTRACT

The adsorption-electrolysis system consists of a cylinder stuffed with adsorbent LS-1, a graphite electrode (anode) and an iron electrode (cathode). The system is used to treat a hospital effluent containing about one million (10^6) bacteria per liter. The disinfection efficiencies of the system are above 99%, 15—25% higher than when charcoal felt or granular activated carbon serves as the stuffing adsorbent. It is the physical structure and chemical composition of the adsorbent LS-1 that strengthens the synergism between adsorption and electrolysis. The related factors affecting the synergism and their principles are discussed in the paper.

Keywords: adsorption, adsorbent, electrolysis, disinfection.