

回用生活污水的电化学 消毒试验研究

刁惠芳¹ 施汉昌¹ 李晓岩² 杨政³

(1. 清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084;

2. 香港大学土木工程系, 香港特别行政区; 3. 北京市环境科学研究院, 北京 100037)

摘要 对北京某中水站回用于杂用水的生活污水进行电化学消毒试验。试验结果表明, 生活污水经生物接触氧化、活性炭吸附后, 流经电化学消毒器停留 20 s、耗电 0.30 kWh/m³、消毒器出水放置 1 h 后, 总大肠菌群数 < 3 个/L, 满足生活杂用水的卫生学指标。当余氯浓度及接触时间相等的条件下, 电化学消毒法的杀菌效果好于加氯消毒。E. coli 细胞经电化学消毒和加氯消毒处理后, 扫描电镜观察的结果表明: 2 种方法作用后的细胞在形态上的变化是不相同的, 说明电化学消毒的消毒机制不仅仅取决于电解产氯的作用, 还有其他的杀菌作用。

关键词 电化学消毒 废水回用 加氯消毒 埃希氏大肠杆菌 扫描电镜

Application of the electrochemical disinfection method to sewage reuse

Diao Huifang¹ Shi Hanchang¹ Li Xiaoyan² Yang Zheng³

(1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084;

2. Department of Civil Engineering, Hong Kong University, HK; 3. The Beijing Institute of Environmental Science, Beijing 100037)

Abstract The electrochemical (EC) disinfection of the secondary effluent preceded by biological active carbon filter was investigated. The chlorination of the secondary effluent was also studied. The results showed that when the hydraulic retention time (HRT) was 20 s and the power consumption was 0.30 kWh/m³, the effluent after 1 h from the EC disinfectant could meet the standard of the water reuse for lavatory flush, vehicle washing, greenbelt irrigation and so on. When the residual chlorine concentration and the contact time were equal for the effluent from the EC disinfectant and the chlorinated wastewater, the efficiency of EC disinfection was higher than that of chlorination. The cells of E. coli treated by the EC disinfection and chlorination were observed by SEM (scanning electron microscope). The photographs showed that morphology of the E. coli cells treated by above methods were different from each other. It was demonstrated that there might be other disinfection factors except for the chlorine originated from electrolysis during the electrochemical process.

Key words electrochemical disinfection; sewage reuse; chlorination disinfection; Escherichia coli (E. coli); scanning electron microscope (SEM)

目前, 加氯消毒技术在水处理领域占有主导地位, 但其主要缺陷在于制备氯消毒剂的原料——氯气, 不仅有剧毒, 而且在储运过程中会发生火灾、爆炸, 甚至人员伤亡的事故。现场制备消毒剂技术解决了氯气在储运过程中存在的高危险性问题, 因而一直是人们关注的焦点。而电化学消毒法又是现场制备消毒剂的重要方法之一。所谓电化学消毒法就是让被消毒对象通过电化学装置, 从而达到杀菌、消毒的目的^[1]。其优势主要体现在以下 3 个方面: 首先, 电化学法可以杀死多种有害微生物; 其次, 可以利用电极氧化或还原特性去除水中多种离子性杂质; 第三, 电化学消毒系统具有持续杀菌能力, 电场消失后仍旧可以杀菌灭藻^[2]。

本文对二级处理、生物活性炭过滤后的生活污水进行了电化学消毒效果的试验研究; 确定了电化学消毒装置的最佳操作条件; 比较了加氯消毒与电化学消毒的杀菌效果; 研究了电化学消毒对细胞形态的影响。

1 研究方法

1.1 水质分析

实验用水取自北京某生活小区中水处理站的生

收稿日期: 2003-05-23; 修订日期: 2003-09-08

作者简介: 刁惠芳(1972~), 女, 博士研究生, 主要从事电化学消毒方面的研究工作。E-mail: dhf99@mails.tsinghua.edu.cn

物活性炭过滤装置出水。生活污水处理的工艺流程为:小区生活污水——初沉池——生物接触氧化池——二沉池——生物活性炭过滤——投加次氯酸钠溶液消毒——稳定池——回用于厕所冲洗、车辆清洁、绿地浇灌等。生物活性炭过滤装置的出水水质分析如下:COD_{Cr}, 17 mg/L; NH₃-N, 2 mg/L; SS, 2.4 mg/L; 浊度, 5.0; Cl⁻, 60 mg/L; 总大肠菌群数, 400 000 个/100 mL。

1.2 试验装置及消毒方法

电化学消毒装置如图1所示。主要设备是电化学消毒器,长、宽、高分别为10.5 cm、5 cm和4 cm;钛网极板(表面镀钌、钛、锆的涂层);消毒器内平行排列8块极板,间距1.5 cm,并联接线方式;水流为平流式,进口处设布水装置。电源采用扬州东方集团生产的WYH3010型直流稳压电源,额定电压为35 V,额定电流为10 A。

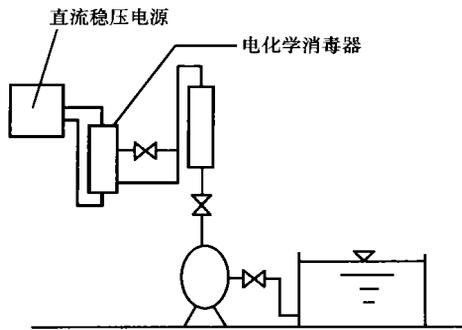


图1 电化学消毒流程示意图

Fig. 1 The schematic diagram of electrochemical (EC) disinfection of the BAF filter effluent

电化学消毒方法,是将待处理的含菌水用泵输送到电化学消毒器,出水放置1 h后(为充分利用其中的杀菌物质),加入还原剂,然后测定水中的总大肠菌群数。加氯消毒是在含菌水中加入次氯酸钠储备液,配制不同浓度的氯消毒液以杀灭水中的有害微生物,达到指定接触时间后,加入还原剂,然后测定水中的总大肠菌群数。

扫描电镜样品的制备方法如下:(1) 加氯消毒的样品制备过程:将培养24 h的E. coli浓菌液、有效氯为278 mg/L的次氯酸储备液加入0.06%的氯化钠溶液中,配制成E. coli浓度为 10^6 个/mL,余氯浓度为5 mg/L的含菌溶液。接触5 min,然后加入100 g/L 硫代硫酸钠溶液还原溶液中的氧化剂,终止消毒反应;(2) 电化学消毒样品的制备过程:将培养24 h的E. coli浓菌液加入0.06%的氯化钠溶液中,配制成E. coli浓度为 10^6 个/mL的含菌溶液,将溶液通过电化学消毒器,电流密度为4 mA/cm²,在反

应器中的停留时间为5 min,出水加入100 g/L 硫代硫酸钠溶液终止溶液的持续杀菌作用。消毒过程终止后,取样。扫描电镜样品的前处理、观察均在香港大学病理学院的电子显微镜研究室完成。

1.3 分析方法

滤膜法测定总大肠菌数;意大利Hanna公司提供的余氯测定仪测定样品中的余氯。

2 实验结果与讨论

2.1 电化学消毒的试验结果以及最佳操作条件的确定

电化学消毒试验的水力停留时间为:10 s、20 s、30 s;电流密度为:0~10 mA/cm²。试验结果如图2所示,电流密度一定时,总大肠菌群数随水力停留时间的增加而下降。当水力停留时间为10 s,电流密度在0~10 mA/cm²的条件下,电化学消毒器出水无法满足生活杂用水的卫生学指标:总大肠菌群数<3个/L。当水力停留时间为20 s,电流密度>5.5 mA/cm²;水力停留时间为30 s,电流密度>3.5 mA/cm²时,电化学消毒器的出水均可满足生活杂用水的卫生学指标。

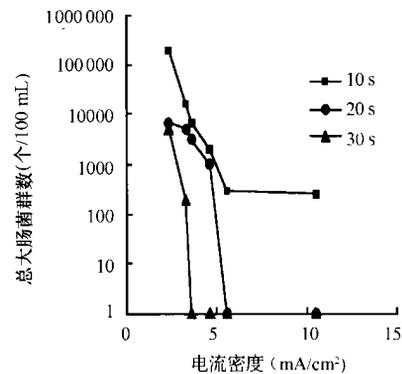


图2 电化学消毒后总大肠菌群数与电流密度及停留时间的关系

Fig. 2 Count of total coliform bacteria after EC disinfection as function of current density and hydraulic retention time (HRT) for the effluent from BAC filter

由图3可知,当停留时间相同时,电化学消毒器出水中的总大肠菌群数随耗电量的增加呈现下降的趋势。当停留时间为20 s,耗电量>0.3 kWh/m³;当停留时间为30 s,耗电量>0.22 kWh/m³时,电化学消毒器处理后的水质均可满足生活杂用水中的卫生学指标。

由于水力停留时间决定了电化学消毒器的处理能力,而电流密度则决定着电化学消毒装置能耗的大小,因此综合以上的试验结果,选择停留时间:

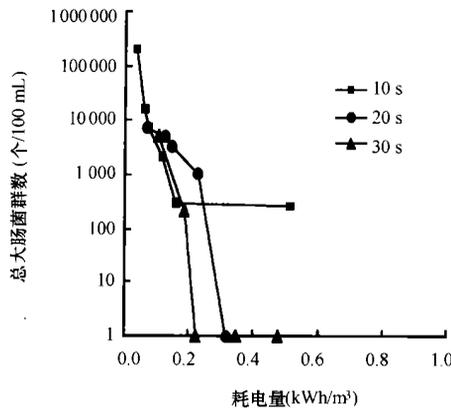


图 3 电化学消毒后总大肠菌群数与耗电量的关系

Fig. 3 Count of total coliform bacteria after EC disinfection as function of power consumption for BAC filter effluent

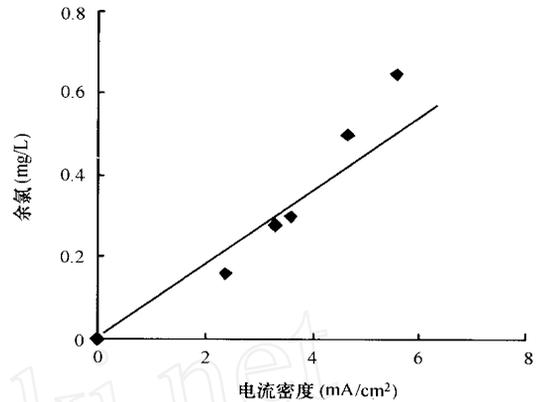


图 4 EC 反应器出口余氯与电流密度的关系 (HRT = 20 s)

Fig. 4 Total chlorine of the EC disinfectant effluent for 20 s HRT as function of current density applied to the electrodes (HRT = 20 s)

20 s, 电流密度: 3.5 mA/cm² 作为电化学消毒器处理生活杂用水的最佳操作条件。

Li X. Y. 等人^[3]的研究结果表明, 采用电化学消毒方法对氯离子浓度较低的污水处理厂二级出水进行消毒时, 停留时间为 25 s 电流密度为 35 mA/cm² 时, 总大肠菌群数仅下降了一个数量级, 耗电量高达 1 kWh/m³。Li X. Y. 等人^[3]的实验结果与本文的实验结果存在较大的差异, 原因可能在于: (1) 处理的水质不同: 前者采用污水处理厂二级出水, 悬浮物浓度较高, 达到 10~30 mg/L, 一些有害微生物被挟带其中, 电解过程中产生的杀菌物质无法达到细胞表面, 从而使杀菌效果比本研究所用的低浓度悬浮物的三级出水效果差; (2) 由于电化学消毒出水具有持续杀菌作用^[4], Li X. Y. 等人^[3]在电化学消毒器出口取样后立即加入还原剂, 电解产氯被还原而失去持续杀菌作用, 而本研究在出水后 1 h 才加入还原剂, 利用了电化学消毒的持续杀菌作用, 因而杀菌效果较好。

2.2 电化学法与加氯法的消毒效果比较

自然水体中始终存在氯离子, 它在电场作用下能够产生氯气, 进而形成高效消毒剂——次氯酸。氯气、次氯酸和次氯酸盐会分布在整个反应系统中, 使其具有持续消毒能力。

电化学消毒器出口的余氯与电流密度的关系如图 4 所示 (图中以余氯来代表氯消毒剂)。由实验结果可知, 虽然体系中氯离子仅为 60 mg/L, 反应器通电后仍然有氯消毒剂产生, 浓度随着电流密度增加而提高。当停留时间为 20 s, 电流密度为 5.5 mA/cm², 消毒器的出水口余氯接近 0.7 mg/L。

电化学消毒法与加氯消毒法的杀菌效果试验的

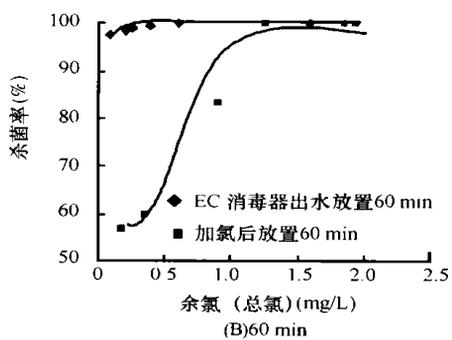
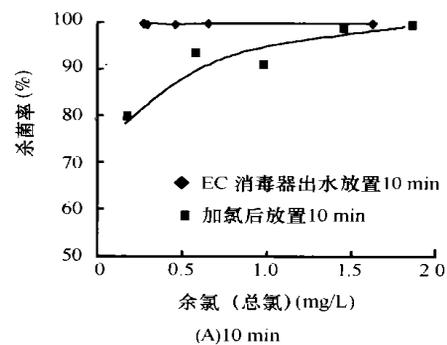


图 5 电化学消毒和氯消毒处理后水样中杀菌率与余氯的关系

Fig. 5 Killing ratios of total coliform bacteria as function of total residual chlorine in water samples after chlorination and electrochlorination

结果如图 5 所示。采用不同的接触时间, 分别是 10 min, 60 min, 当余氯浓度相同时, 电化学消毒效果高于加氯消毒。如图 5 (A) 所示, 对于电化学消毒法, 当余氯浓度为 0.3 mg/L 时, 接触时间 (反应器内停留 20 s 与出水放置 580 s 之和) 为 10 min 时, 杀菌率达到 100%; 而对于加氯消毒, 当接触时间为 10 min

时,要达到 100% 的杀菌率,需要的余氯量为 1.3 mg/L,是电化学消毒器电解产氯的 4 倍;当接触时间为 60 min 时,电化学消毒与加氯消毒效果的比较与接触时间为 10 min 时的情况接近。该试验结果表明,电解产氯对于电化学杀菌起着非常重要的作用,但并不是电化学消毒的唯一作用。

人们对于电化学法的杀菌、消毒机理有着不同的认识,归纳起来有如下 3 种观点:第一,电解过程中,水中氯离子电解产氯的杀菌作用^[5,6];第二,电场作用,包括电击穿细胞膜,通过明显改变细菌生长环境造成细菌最终水解死亡,或是通过细菌细胞与电极之间的电子传递,造成细菌细胞呼吸系统失调导致细菌死亡等^[7];第三,电解过程中产生的一些高活性、低寿命的自由基,如氧负离子自由基、羟基自由基、次氯酸负离子自由基与二氧化氯负离子自由基等,这些自由基具有很强的杀菌作用^[2,8]。然而,对于电化学的杀菌、消毒机理,直到目前还没有一致的结论。

2.3 电化学消毒与加氯消毒后埃希氏大肠杆菌细胞形态的变化

将电化学消毒和加氯消毒后的 *E. coli* 细胞进行扫描电镜观察,结果如图 6 所示。图 6(A) 是未经任何处理的正常 *E. coli* 细胞的电镜照片,细胞表面光洁、个体饱满、大小均匀。图 6(B) 为电化学处理后的细胞,有细胞质泄漏情况发生。图 6(C) 为经加氯消毒后的 *E. coli* 细胞,表面粗糙有皱褶、体积收缩,但没有细胞质泄漏。由此可见,电化学消毒与加氯消毒对细胞形态影响是不相同的,从微观学的角度说明电化学消毒法与加氯消毒法在消毒机理方面存在不同。

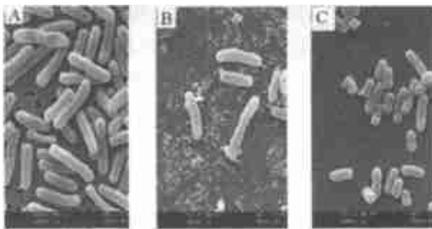


图 6 埃希氏大肠杆菌经过消毒处理后的扫描电镜照片

Fig. 6 Photographs of *E. coli* cells

3 结论

(1) 二级生物处理、生物活性炭过滤后的生活污水采用电化学法杀菌、消毒,当水力停留时间 20 s,耗电量 0.3 kWh/m³ 时,电化学消毒器出水放置 1 h 后就可以达到生活杂用水的卫生学指标:总大肠菌群数 < 3 个/L。

(2) 电化学消毒器出水放置 1 h 后,可以维持 0.7 mg/L 的余氯浓度,具有持续杀菌作用,满足生活杂用水中的余氯要求,即余氯浓度大于 0.2 mg/L 的标准。

(3) 实验结果表明,当余氯浓度、接触时间相等的条件下,电化学消毒器的杀菌效果好于加氯消毒。说明电解产氯并不是电化学体系中唯一的杀菌作用。

(4) 根据电化学消毒和加氯消毒对细胞形态影响的实验结果,进一步说明二者在杀菌、消毒机理方面的不同。

参考文献

- [1] 冯玉杰,李晓岩,尤勇,丁凡. 电化学技术在环境工程中的应用. 北京:化学工业出版社,2002. 176 ~ 223
- [2] Patemaraxis G., Fountoukidis E. Disinfection of water by electrochemical treatment. *Wat. Res.*, 1990, 24(12): 1491 ~ 1496
- [3] Li X. Y., Ding F., Lo P. S. Y., Sin S. H. P. Electrochemical disinfection of saline effluent. *Journal of Environmental Engineering*, 2002, 8: 697 ~ 704
- [4] 张杰远,刁惠芳,施汉昌. 电化学消毒法的消毒效果试验. *水处理技术*, 2002, 28(12): 217 ~ 219
- [5] Stoner G. E., Cahen G. L. The mechanism of low frequency AC electrochemical disinfection. *Bioelectrochemistry and Bioenergetic*, 1982, 9(3): 229 ~ 243
- [6] Rodgers, J. D., Jedral, W., Bunce, N. J. Electrochemical oxidation of chlorinated of chlorinated phenols. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 33(9): 1453 ~ 1457
- [7] Grah, T., Markl, H. Killing of microorganisms by pulse electric fields. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1996, 45(1/2): 148 ~ 157
- [8] Oturan, M. A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2, 4-D. *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 30(4): 475 ~ 482