

电化学消毒法处理回用水的 可行性研究

常 玉 刁慧芳 施汉昌

(清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘 要 研究电化学方法对城市污水处理厂二沉池出水进行消毒的可行性。采用人工配水,在近似城市污水厂二沉池出水含菌量与含盐量的水质下,研究不同的运行条件下的杀菌效果。为电化学方法应用于中水回用消毒环节提供了试验依据。

关键词 水消毒 电化学处理 游离性余氯 电流密度

Experimental-scale study on electrochemical disinfection for reuse water

Chang Yu Diao Huifang Shi Hanchang

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The outlet of the second tank of wastewater treatment plant, highly contaminated with microbes, was electrochemically treated with the use of Ti electrodes and direct current. The process was found to be effective and the percentage of the initial concentration was found to be related to both the treatment time and current density.

Key words water disinfection; electrochemical treatment; free residual chlorine; current density

1 前 言

相对于生物、化学和物理等废水消毒处理法,电化学消毒法具有处理装置紧凑、设备小、占地面积少、能使废水中多种微生物一次性去除、不需投加药剂和易于实现自动化等优点^[1]。近几年,该方法已愈来愈引起人们的重视。本研究是作者在小型试验中的资料和成果,探讨电化学消毒法的影响因素,寻找最佳的处理条件和运行参数。

要开展中水回用工作,首先要确保处理水质。以生活污水处理为例,如中水回用为生活杂用水(如洗车和绿化等),对总大肠菌数的要求为 <3 个/L^[2],因此,消毒是污水回用过程中必不可少的环节,尤其当回用水要和人直接接触或用于食用农作物灌溉时就更显得重要了。只有回用水满足卫生标准时,才能保证其使用的安全性和对人体的无害性。

目前,常用的消毒工艺有传统的加氯消毒、紫外线消毒和臭氧消毒。加氯消毒应用得最广泛,工艺也最成熟,但是药剂的运输和储存过程存在很大的安全隐患,同时,当人们发现氯消毒会产生较多的致癌物质之后,对氯的使用也越来越谨慎^[3]。而臭氧

消毒、紫外线消毒则存在技术难度大、造价高及没有持续杀菌效果等缺点,实际应用具有一定的局限性^[4]。采用电化学消毒方法的优点在于:消毒运行管理简单、安全、可靠,经过小试验证,杀菌速度快,耗电量低。据文献报道,采用电化学法生成的三氯甲烷的量比加氯消毒生成的量要低,即使含 THMs 的前体物质较多的水,经过电化学的处理后水中三氯甲烷的含量仍低于国家标准中所规定的数值^[5]。

目前,有关电化学法杀菌的机理仍未彻底研究清楚,但是普遍认为在电化学消毒的过程中起重要作用的有3种因素,一种是水流通过电场而产生的一些强氧化剂,如氯气和臭氧等;另外一种是水产生了氧化性极强但存在时间很短的自由基,如羟基自由基;还有就是电场本身对细菌细胞产生的作用,如细胞膜的电击穿现象,细胞的电灼烧现象,以及影响细菌代谢功能的电渗和电泳现象。

本试验的目的是研究将电化学法应用于回用水处理的可能性,通过小试寻找较好的操作条件,以期达到较高的杀菌率并保证该处理方法的经济可行性;同时在小试研究的基础上建立模型,以期对以后的中试试验有重要的指导作用。

表 1 不同极板材料杀菌效果的比较

极板类型	编号	NaCl 百分含量 (%)	电流 (mA)	电流密度 (mA/cm ²)	停留时间 (s)	杀菌率 (%)
1#	1	0.01	120	3	14	0
	2	0.01	240	4	14	32
	3	0.10	120	2	14	0
	4	0.10	142	2.4	14	30
	5	0.10	180	2.7	14	50
2#	1	0.01	100	1.25	15.75	90
	2	0.01	200	2.5	15.75	90
	3	0.10	100	1.25	15.75	100
	4	0.10	150	1.88	15.75	100
	5	0.10	200	3.33	11.25	100

2 试验研究方法

2.1 水样性质

水样为自配水,在去离子水中投加 NaCl(分析纯)及埃希氏大肠杆菌。

2.2 试验仪器

WYK-303 型直流稳压电源;

电化学消毒小试反应器(150 mm × 50 mm × 40 mm);

阴极 1/阳极 1:表面有贵金属涂层的钛板 1#

阴极 2/阳极 2:表面有贵金属涂层的钛板 2#

两种极板均为带表面涂层的钛板,涂层中所含贵金属的种类相同,但是含量不同。

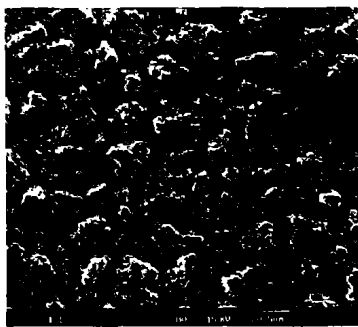


图 1 1# 极板的表面形态电镜照片(500 倍)

2.3 分析方法

水中大肠杆菌计数方法:滤膜法。

水中游离性余氯测定方法:Hanna instruments 生产的快速余氯测定仪。

2.4 试验方法

(1) 将含 NaCl 量为 0.01%、0.02%、0.1% 和

0.2% 的自配水通过小试反应器,在不同的电压、电流密度及停留时间等操作条件下,研究其对大肠杆菌的杀灭效果;

(2) 研究不同的操作条件下,反应器的出水中游离性余氯的产生量;

(3) 比较 1# 和 2# 极板材料的试验效果。

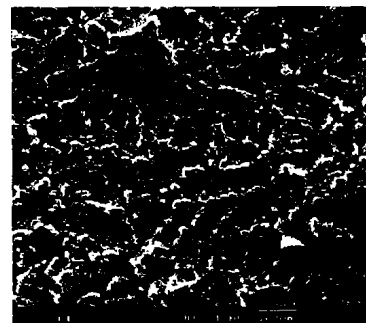


图 2 2# 极板表面形态电镜照片(500 倍)

3 结论与讨论

3.1 不同极板材料对杀菌率的影响

由表 1 可以明显看出,2# 极板的处理效果明显好于 1# 极板,因而在后续的试验中采用 2# 板作为反应器的极板。

3.2 不同试验条件对出水中所含游离性余氯值和杀菌率的影响

3.2.1 试验条件对杀菌率的影响

试验证明,针对试验中的水质,当水流在反应器内的水力停留时间 > 15 s(单程),电流密度 > 2 mA/cm² 时,水中大肠杆菌的存活率均 < 0.01%。一般城市污水处理厂(以北京市高碑店污水处理厂

表 2 6 个实验条件和杀菌率的关系

NaCl 浓度 (质量比)(%)	氯离子浓度 (mg/L)	电压 (V)	电流强度 (mA)	电流密度 (mA/cm ²)	停留时间 (s)	杀菌率 (%)	余氯值 (mg/L)
0.01	60.68	7.9	100	1.25	15.75	99.9	0.05
0.01	60.68	13.5	200	2.5	15.75	99.99	0.62
0.02	120.3	5.6	100	1.25	15.75	99.999	0.06
0.02	120.3	8.5	200	2.5	15.75	100	0.74
0.02	120.3	11.9	300	3.75	15.75	99.999	1.77
0.10	606.8	3.1	100	1.25	15.75	100	0.07
0.10	606.8	4.0	150	2.5	22.5	100	1.53
0.10	606.8	4.6	200	3.33	22.5	100	2.17
0.20	1213.6	2.9	100	1.67	11.25	99.999	0.11
0.20	1213.6	3.6	200	3.33	11.25	100	2.80
0.20	1213.6	3.9	300	5	11.25	100	3.30

为例)二沉池出水的 Cl 离子含量约为 126.8 mg/L, 含菌量约为 10⁴ 个/mL。在电流密度为 2 mA/cm², 反应器中水力停留时间为 16 s 的运行条件下, 出水完全可以满足回用水的细菌指标。此时处理每吨水的耗电量为 0.035 kWh, 按 0.5 元/度的电价计算, 处理每吨水的成本仅为 0.017 元, 完全可以为实际应用所接受。

3.2.2 试验条件对出水余氯值的影响

经过试验观察发现, 反应器处理出水中所含的余氯值与杀菌效果有较直接的关系, 较高余氯值对应于较高的杀菌率。因此, 作者研究了不同的试验条件对出水余氯值的影响, 控制条件见表 3。

表 3 控制条件列表

操作条件	电流密度(mA/cm ²)	NaCl 含量(%)
1	1.25	0.01
2	1.25	0.02
3	2.5	0.01
4	2.5	0.02

由图 3 可以看出, 反应器出水中的余氯值与水力停留时间为正比关系, 而同时水中细菌存活率也随着停留时间的增加而逐渐降低。

3.3 利用人工神经网络建模分析

3.3.1 人工神经网络

人工神经网络是生物神经网络的一种模拟和近

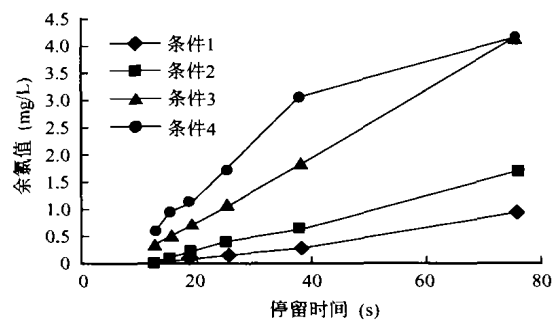


图 3 在 4 种条件下停留时间和出水中所含余氯值的关系

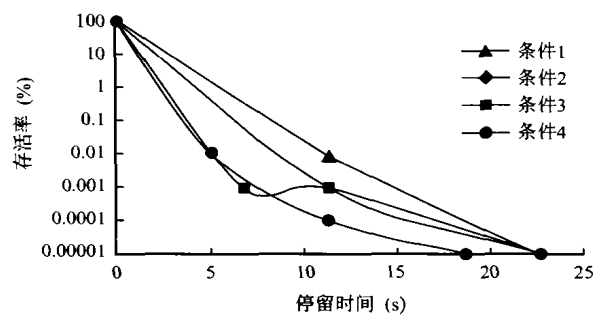


图 4 在 4 种条件下停留时间和出水中细菌存活率的关系

似, 使得人工神经网络具有生物神经网络的某些功能特性, 如学习、识别、控制等功能。人工神经网络

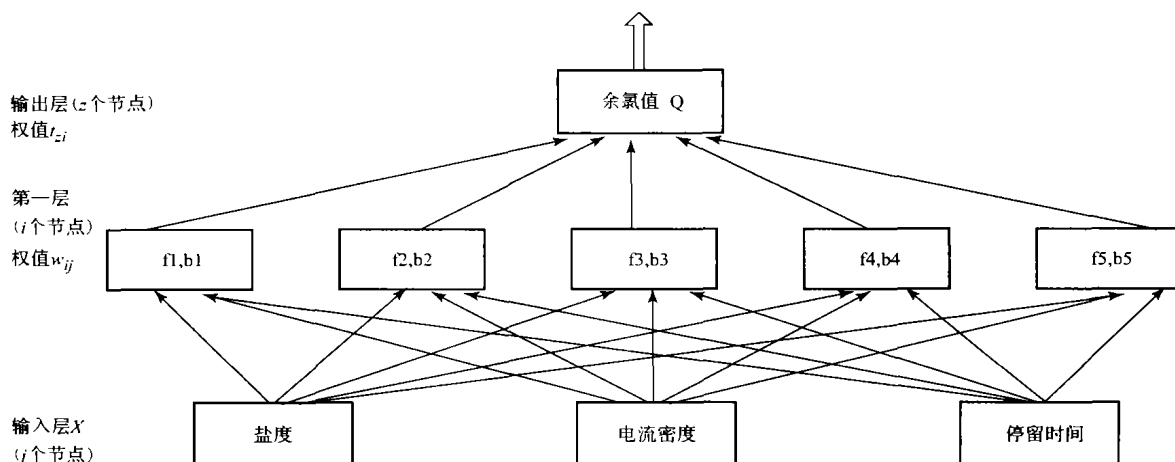


图 5 模型设计示意图

最基本的单元是人工神经元,也可以理解为一个函数。其输入输出关系可表示为:

$$y = f(\sum_j w_j x_j - b)$$

式中: x_j ——输入量;

w_j ——没各输入量对应的连接权系数;

b ——此神经元节点的阈值;

f ——神经元的输出变换函数。

人工神经网络就是由许多个神经元组成,就像人的神经网络一样连接成一个并行和分布式的信息处理网络结构。它是一种对模型不需要先验知识的方法,比较适用于具有不确定性和高度非线性的控制对象,并具有较强的适应和学习功能。

3.3.2 试验模型

在试验中,作者发现余氯值是衡量消毒效果的重要参数之一, Cl^- 离子的浓度在很大程度上影响着处理效果。考虑到杀菌率监测的不稳定性及重复性较差等因素,作者尝试采用余氯值作为杀菌效果的重要衡量指标。采用反应器出水中所含的余氯值作为模型的输出。

模型的设计如图 1 所示,整个模型采用两层前馈网络。要考虑的 3 个影响因子(盐度、电流密度和停留时间)做为输入量($x_j, j = 3$),在各自权值 w_{ij} 的作用下分别输入第一层 i 个节点($i = 5$),其阈值为 b_i ;第一层的输出在权 t_{zi} 值的作用下输入输出节点($z = 1$),阈值为 b_z 。神经元的输出变换函数采用 S 函数: $f = \frac{1}{1 + e^{-x}}$,可实现从输入到输出的任意非

线性映射。

作者从试验 26 组试验结果中选出 16 组作为训练样本集,其余 10 组作为测试样本集。让此模型进行学习,训练样本集,来近似模拟试验中的非线性过程,从而得到各层的权值和阈值。然后可以用得到的模型进行预测,用测试样本集可以检验模型对实际试验过程的拟合程度。

本模型的数学描述可用下面的公式表示:

$$Q_L = k \times f[t_{zi} \times f(w_{ij} \times X_{jn} - b_{in}) - b_{zn}]$$

式中:

$j = 3; i = 5; z = 1; n = 12$ 。 k 是归一化系数。

3.3.3 试验结果

$$w_{ij} = \begin{bmatrix} 629.99 & -2.8375 & -0.061208 \\ 713.1 & -1.4486 & 0.065154 \\ 480.58 & 1.9723 & 0.082794 \\ 465.85 & 3.1275 & 0.054815 \\ -734.98 & 1.5367 & 0.079045 \end{bmatrix}$$

$$t_{zi} = [-2.1549 \quad 1.6362 \quad -1.5384 \quad 4.5862 \quad -0.12649]$$

表 4 试验值与模型预测值的比较

	1	2	3	4	5
试验测试值	0.95	0.27	0.14	0.05	0.04
模型计算值	0.88	0.12	0.16	0.05	0.04
	6	7	8	9	10
试验测试值	0.02	4.14	1.8	1.07	0.69
模型计算值	0.03	3.67	2.07	1.00	0.61

3.3.4 试验分析

(1) 在此模型中,上一层对下一层的影响主要

通过连接权系数体现,权值越大,则此节点对下一层的影响就越大,相应的对输出值的影响就越大。从试验结果可以看到,第一层5个节点对输出层的影响权值 t_{zi} 大体在同一数量级上,因此,输入层对结果的影响就直接体现在本层的权值上。试验结果显示离子浓度对结果的影响 w_{i1} 比电流密度对结果影响 w_{i2} 高两个数量级,而后者又比 w_{i3} 高两个数量级。所以我们得出个影响因子的作用大小顺序为: Cl^- 离子浓度 > 电流密度 > 停留时间。

(2) 利用测试样本集对模型进行检测。结果显示此模型对试验过程具有一定的模拟能力。

(3) 由于电化学消毒过程中的影响因子比较多(电流密度、盐度和停留时间等)而该过程的机理目前还处在研究摸索阶段,所以,该模型的建立有助于预测不同条件下的处理效果,下一步可对该模型进行扩充和改进,期望能在电化学消毒模拟方面有较好的应用。

4 结 论

(1) 以钛为基体,外涂多种贵金属氧化物薄层的阳极(2#板)可催化产生杀菌活性物质,在实际中

水消毒中能够获得高效的杀菌效果。

(2) 提高电流密度和停留时间可以提高杀菌能力,且停留时间与杀菌率存在线性关系。

(3) 水流 20 s 单程通过处理器,在电流密度 $> 2 \text{ mA/cm}^2$ 的条件下,杀菌率可达 99.99% 以上。

(4) 利用人工神经网络建立的经验公式可以对处理效果有较好的预测准确度。

参 考 文 献

- [1] A.Kraft, et al, Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, **1999**, (29): 861—868
- [2] 中水回用水质标准. 北京:中国建筑工业出版社, **1999**
- [3] Hamilton WA. Mechanism o action of the lethal effect on microorganisms of high electric fields. *Biochem Biophys Acta*, **1967**, 148: 789—800
- [4] 张得胜等. 微电解水处理的实验研究. *中国给水排水*, **1998**, 14(3): 5—7
- [5] 杨辉等. 饮用水二次消毒法评析与择优. *辽宁化工*, **2002**, 31(1): 32—35

(责任编辑:刘 颖)