

管流电氧化杀藻及其影响要素

梁文艳^{1,2}, 曲久辉^{1*}, 朱余玲²

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 北京林业大学资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 对藻种类、电流密度、电极材料、细胞密度和流量对电化学氧化杀藻的影响进行了研究。实验结果显示, 铜绿微囊藻比水华鱼腥藻对电化学氧化更为敏感, 藻的种类和形状对杀藻效果存在影响。使用普通镀锌水管、铜水管和钛管作为阴极进行实验, 发现阴极材料对结果影响不大, 而阳极对杀藻效果影响较大, 钌钛电极效果明显好于钛电极。电流密度对杀藻效果影响很大, 电流密度为 $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 杀藻效果不明显, 当电流密度大于 $2.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 杀藻效果开始非常显著。细胞密度是影响杀藻效果的重要因素, 在 $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下, 低密度 (6×10^8 个/L) 水样的光密度值下降明显比高密度 (6×10^9 个/L) 水样快。水样在反应器中的流量对结果影响不大。

关键词: 藻; 电化学; 氧化; 影响因素

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)03-0452-04

Impact Factors on Algal Inactivation by Electrochemical Oxidation in a Tubular Reactor

LIANG Wen-yan^{1,2}, QU Jiur-hui¹, ZHU Yu-ling²

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. College of Natural Resources & Environment, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The paper studied the impact of algal species, current density, electrode material, cell density and flow rate on the algal inactivation by electrochemical oxidation. The results showed that *Microcystis aeruginosa* was more sensitive to the electrochemical treatment than *Anabaena flos-aquae*. The algal species and shape influenced the results of electrochemical oxidation. The ordinary iron tube, titanium tube and copper tube were used as cathodes and it was found that they had little effect on the electrochemical oxidation. But anode materials could influence the inactivation effect. The titanium rod coated with ruthenium oxide was more effective than titanium rod. If the current density was $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the inactivation effect of electrochemical treatment on the algae cell was little. When it increased to $2.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, it was observed that the algal cells were inactivated. Cell density was another important impact factor on the electrochemical inactivation. The decrease of optical density was sharper for lower cell density sample (6×10^8 cell/L) than higher cell density sample (6×10^9 cell/L) at the current density of $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. The flow rate in the tube had little influence on the electrochemical effect.

Key words: algae; electrochemistry; oxidation; impact factors

电化学氧化方法大量运用在各种废水的处理中, 包括去除水中的有色物质^[1]和腐殖酸^[2]等。它不仅有效地氧化去除水中的一些难降解有机物, 而且在杀菌灭藻方面也具有很好的效果^[3~5]。目前对电化学杀菌灭藻的机理还不是十分清楚, 一般认为当水流过电解池时, 存在几种不同的作用机制。一是电极上的电解产生了一系列的强氧化剂, 包括 Cl_2 、 HClO 、 H_2O_2 和 O_3 等等, 它们对细胞产生了杀伤作用^[6,7]; 二是水中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^[5,8]; 三是电场对细胞产生的作用, 如细胞膜的电击穿现象, 影响细胞代谢功能的电渗和电泳现象^[5,9]; 四是由于细胞吸附在电极上, 与电极发生了电子交换, 从而导致胞内酶

(CoA) 被氧化, 使细胞失去活性^[10]。人们普遍认为这几种机制是协同作用, 共同达到杀菌灭藻的目的。

此前以钌钛电极作为阳极的电化学氧化研究发现, 电氧化具有很好的杀藻处理效果, 而且处理后水样中的藻细胞完全失去活性, 不能生长繁殖。但是对影响杀藻效果的因素却并不十分清楚, 而且鲜见到报道。为了解电氧化过程主要因素对杀藻效果的影响, 本文对电流密度、电极材料、藻细胞种类、细胞密度和水样流量对杀藻效果的影响进行了研究。

收稿日期: 2005-03-01; 修订日期: 2005-05-09

基金项目: 国家自然科学基金重点基金项目 (50538090, 20337020), 国家自然科学基金项目 (50478115)

作者简介: 梁文艳 (1969~), 女, 博士研究生, 主要从事环境工程水处理和环境化学方面的研究。

* 通讯联系人

1 材料与方法

1.1 实验装置

图 1 为电化学杀藻实验装置. 装置中以普通镀锌管作为阴极, 阳极为钉钛棒, 组成电化学反应器, 容积为 60cm^3 . 电源为 $30\text{V}/5\text{A}$ 直流电源, 通过电流表, 可以准确调节电流大小. 含藻水溶液的处理装置为一个开放循环系统, 通过泵水样从水管一端进入电解池中, 从另一端流出. 在电解池中, 阴极区和阳极区没有隔开, 而是处于一个槽内. Bergmann 对电化学杀菌的研究发现, 使用不分开电解池比分隔的电解池效果更好^[4].

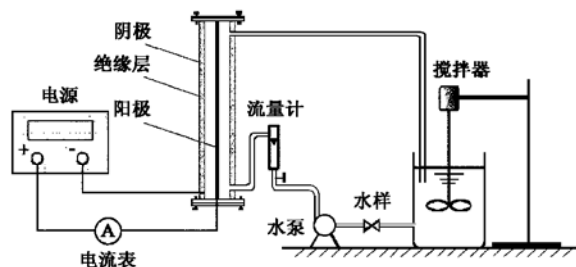


图 1 电化学杀藻实验装置系统

Fig. 1 Test system for algal inactivation by electrochemical oxidation

1.2 藻的培养

实验中使用的铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*) 和水华鱼腥藻 (*Anabaena flos-aquae*), 均购自中科院武汉水生生物研究所. 将 2 种藻细胞分别接种于 MA 和 SE 培养基中, 于 30°C 、光强度 2000 lx 、光暗比 14: 10 下进行培养, 培养至对数增长后期后开始实验.

1.3 藻细胞密度计数方法

藻细胞密度采用 0.1mL 浮游植物计数板进行计数, 计算公式如下:

$$n = \frac{a}{b \times c} \cdot \frac{d}{e} \cdot f$$

式中, n 为每 L 水样中藻细胞的个数; a 为计数框面积 (mm^2); b 为一个视野的面积 (mm^2); c 为计数时的视野数 (个); d 为 1L 水浓缩后体积 (mL); e 为计数框的容积 (mL); f 为每片所测藻类数.

1.4 藻溶液光密度值 (D) 的测定

用紫外分光光度计对藻溶液进行波长扫描, 在可吸收光波长范围内, 最大吸收值所对应的波长为光密度测定波长. 将水样注入 1cm 比色皿中进行测定.

1.5 叶绿素 a (Chla) 的测定

在负压下, 用 GF/C 滤膜过滤水样, 将过滤后的滤膜剪碎, 然后用 5mL 90% 丙酮避光提取. 测定提取溶液在 750 、 663 、 645 和 630nm 处的吸光度值, 根据以下公式计算样品中的叶绿素浓度:

$$\text{叶绿素 a (mg/L)} = (11.64A_1 - 2.16A_2 + 0.10A_3) V / V_w$$

式中, A_1 、 A_2 和 A_3 为 663 、 645 和 630nm 处吸光度值与 750nm 处吸光度值之差; V 为提取液体积 (5mL); V_w 为水样体积 (mL).

1.6 实验方法

将培养至对数增长期的藻细胞离心浓缩后, 接种于培养基中, 配制成一定细胞密度的藻样. 为了解藻种和电流密度对杀藻的影响, 取 600mL 藻样注入容器中, 开始循环处理实验, 每隔一定时间在出口处取样 100mL , 测定细胞密度和光密度. 对于细胞密度、电极材料和流量对杀藻效果的影响, 取 200mL 藻样注入容器中, 每隔一定时间取样 5mL 测定光密度值. 所有实验均重复 3 次.

2 结果与讨论

2.1 光密度与叶绿素 a 的线性关系

光密度与叶绿素 a 都经常用于表示水中藻细胞的生物量, 叶绿素 a 的表达较直接, 而光密度较间接. 由于叶绿素 a 的测定过程繁琐, 因此在本研究中使用光密度来表示水中藻细胞的生物量. 使用铜绿微囊藻进行实验, 发现光密度与叶绿素 a 之间存在很好的线性关系 (见图 2), 它们之间的线性相关系数 R 达到 0.998 .

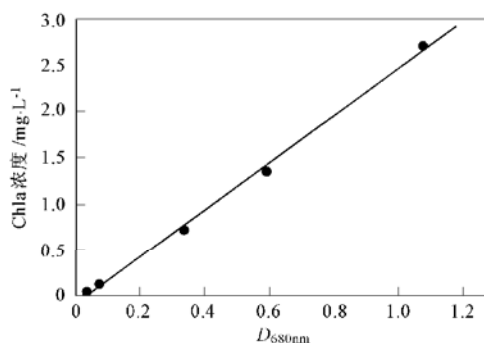


图 2 光密度与叶绿素 a 的线性关系

Fig. 2 Linear relationship between optical density and chlorophyll a

2.2 藻细胞种类的影响

为了解藻细胞种类对电化学氧化杀藻效果的影响, 实验选用铜绿微囊藻和水华鱼腥藻 2 种蓝绿藻

进行. 实验室培养的铜绿微囊藻为单细胞体, 形状为圆形或椭圆形, 而水华鱼腥藻为丝状藻体, 由十几个至几十个椭圆形细胞串连而成. 用分光光度计对 2 种藻液扫描, 发现铜绿微囊藻的最大吸收峰在 680nm 处, 水华鱼腥藻的最大吸收峰在 685nm 处, 由于光密度值所用吸收波长不同, 因此用细胞密度的变化表示处理状况. 图 3 是电流密度为 $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 电化学氧化处理 2 种蓝绿藻的情况, n_0 、 n 分别为处理前后细胞密度. 从实验结果可以看出, 处理 30min 后, 细胞密度都显著下降, 但随处理时间的延长, 处理效果差距逐渐加大, 铜绿微囊藻对电化学氧化更为敏感, 细胞密度下降比水华鱼腥藻快, 说明藻的种类和细胞形状对处理结果存在影响. 对不同的藻类, 电化学氧化处理的效果不同, 在处理实际水样时必须充分考虑不同藻体的处理效果. 以下实验部分均以铜绿微囊藻作为处理对象, 以了解不同因素对电化学氧化效果的影响.

2.3 电流密度的影响

从图 4 可以看出, 电流密度对杀藻效果影响非常大. 电流密度为 $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 藻液光密度随处理时间变化很小, 当电流密度上升为 $2.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 光密度值开始发生明显变化, 在氧化处理 30min 后, 光密度值急剧下降; 当电流密度达到 $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 处理 30min 后, 光密度值下降了 50% 以上, 而且处理后的藻样从绿色变为黄色. 由此可见在电流密度 $2.5\sim 10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的范围内, 细胞活性受到很大影响.

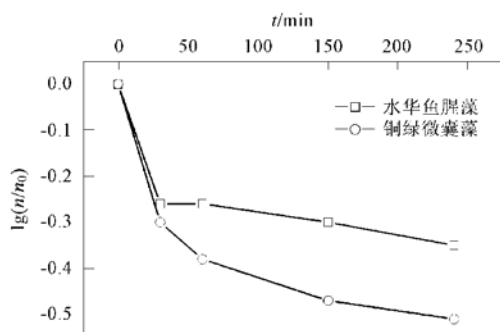


图 3 藻细胞种类对杀藻效果的影响

Fig. 3 Impact of algal species on the algal inactivation

2.4 电极材料的影响

为了解阴极材料对杀藻效果的影响, 选用普通镀锌管、铜管和钛管作为阴极进行实验. 结果显示 (图 5), 在 $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 3 种阴极材料对杀藻效果影响不大, 处理过程中, 光密度都有相同

的下降趋势, 只是铜管下降稍比镀锌管和钛管大, 钛管的下降趋势稍小. 说明阴极材料只是起到电解池导电的作用, 而其自身没有因为发生阴极反应, 产生特定的阴极产物影响杀藻效果.

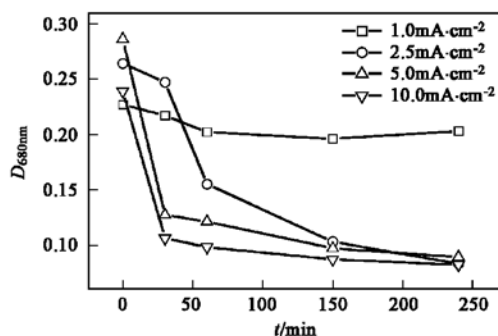


图 4 电流密度对杀藻效果的影响

Fig. 4 Impact of current densities on the algal inactivation

对于阳极的影响, 实验选用了钉钛棒和钛棒进行对比, 发现阳极材料对水中铜绿微囊藻的氧化结果具有显著影响. 在使用钛棒时, 钛电极非常容易钝化, 导致电解池导电性下降, 当电流密度为 $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 极间电压达到了 17.8~19.5V, 而使用钉钛电极, 电压在 7.5~8.6V 之间. 由于电压升高, 钛电极会被氧化溶出, 使藻液呈现乳白色, 光密度没有下降, 反而从 0.17 上升到 0.63. 细胞密度略有下降, 从 2.2×10^9 个/L 降至 1.7×10^9 个/L, 处理效果不明显. 对于钉钛电极, 由于在钛表面敷有一层氧化钉化合物, 不仅起到了很好的导电作用, 而且在它的催化作用下所产生的活性物质对杀藻发挥了关键作用.

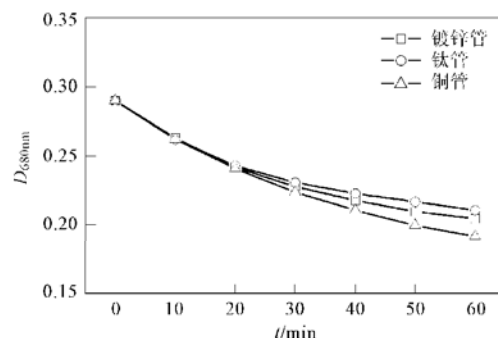


图 5 阴极材料对杀藻效果的影响

Fig. 5 Impact of cathode on the algal inactivation

2.5 细胞密度的影响

细胞密度对杀藻效果的影响如图 6 所示. 其中 D 为处理后的光密度值, D_0 为处理前的光密度值.

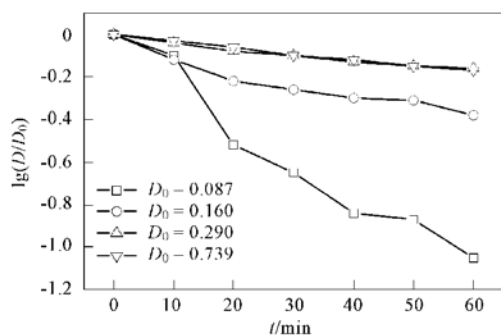


图 6 细胞密度对杀藻效果的影响

Fig. 6 Impact of cell density on the algal inactivation

处理前,藻液 A 至 D 样的光密度分别为 0.087、0.160、0.290 和 0.739,细胞密度在 $6 \times 10^8 \sim 6 \times 10^9$ 个/L 之间.实验结果显示,细胞密度对杀藻效果影响很大,在 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,光密度为 0.087 的低密度藻液很快就从绿色变为黄色,直至最后为无色,处理 60min 后,光密度值下降了 1 个数量级.对于光密度为 0.739 的藻样,其下降非常缓慢,溶液的颜色也只是从绿色变为黄绿色.由此可见,由于细胞密度的提高,电化学氧化所需要处理的负荷增加,导致杀灭细胞所需的活性物质增加,由于电解过程产生的活性物质质量是相对稳定的,因此氧化效果明显下降.对于自然水体,藻细胞密度都较低,出现水华时,可能达到 $10^8 \sim 10^9$ 个/L,因此电化学氧化处理含藻原水能完全杀灭其中的藻细胞.

2.6 流量的影响

在反应装置中,水样是以一定的流量通过管形的电化学反应器,为了解流量是否对电化学氧化产生影响,实验对不同流量的影响进行了研究.从实验结果(图 7)可以看出,流量($25 \sim 240 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)对杀藻效果影响不大.当水样以循环方式通过反应器时,在一定处理时间内,水样在反应器中的水力停留

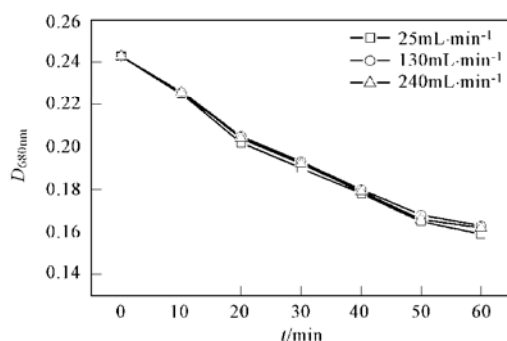


图 7 流量对杀藻效果的影响

Fig. 7 Impact of sample flow rate on the algal inactivation

时间与流量无关,因此流量对杀藻影响不大.

3 结论

在电氧化杀藻过程中,不同藻类细胞的处理效果不同,藻细胞种类对杀藻结果存在影响.在电极材料方面,阴极材料对结果影响不大,而阳极材料是电化杀藻的关键影响因素,使用具有良好导电性能和催化性能的钨钛电极,可获得明显好于使用钛电极的杀藻效果.藻细胞密度对杀藻效果影响显著,低密度下的杀藻效果比高密度好,在短时间内可使生物量降低 1 个数量级.当藻样以循环方式进行处理时,在 $25 \sim 240 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的范围内,流量对实验结果没有影响.

参考文献:

- [1] Daneshvar N, Sorkhabi H A, Kasiri M B. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **B112**: 55~ 62.
- [2] Motheo A J, Pinheiro L. Electrochemical degradation of humic acid[J]. The Science of the Total Environment, 2000, **256**: 67 ~ 76.
- [3] Nakasono S, Nakamura N, Sode K, *et al.* Electrochemical disinfection of marine bacteria attached on a plastic electrode [J]. Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 1992, **27**: 191~ 198.
- [4] Bergmann H, Iourtchouk T, Schöps K, *et al.* New UV irradiation and direct electrolysis promising methods for water disinfection[J]. Chemical Engineering Journal, 2002, **85**: 111 ~ 117.
- [5] Diao H F, Li X Y, Gu J D, *et al.* Electron microscopic investigation of the bactericidal action of electrochemical disinfection in comparison with chlorination, ozonation and Fenton reaction[J]. Process Biochemistry, 2004, **39** (11): 1~ 6.
- [6] Drees K P, Abbsszadegan M, Maier R M. Comparative electrochemical inactivation of bacteria and bacteriophage [J]. Water Research, 2003, **37**: 2291~ 2300.
- [7] Kraft A, Stadelmann M, Blaschke M, *et al.* Electrochemical water disinfection part I: hypochlorite production from very dilute chloride solutions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, **29**: 861~ 868.
- [8] Feng C, Suguira N, Shimada S, *et al.* Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **B103**: 65~ 68.
- [9] Vernhes M C, Benichou A, Pernin P, *et al.* Elimination of free-living amoebae in fresh water with pulsed electric fields[J]. Water Research, 2002, **36**: 3429~ 3438.
- [10] Ohshima T, Okuyama K, Sato M. Effect of culture temperature on high-voltage pulse sterilization of *Escherichia coli*[J]. Journal of Electrostatics, 2002, **55**: 227~ 235.