

气体扩散电极体系电化学消毒

徐文英, 李平, 董滨

(同济大学城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092)

摘要:以自制活性炭/聚四氟乙烯(PTFE)气体扩散电极在无隔膜体系发生 H_2O_2 进行电化学消毒的系统研究,主要探讨了膜电极中 PTFE 质量分数 $W_{(PTFE)}$ 和造孔剂含量 $m(NH_4HCO_3)$, 外部操作条件 pH 值和氧气流速 $Q_{(O_2)}$ 对杀菌效果的影响。结果表明, $W_{(PTFE)}$ 为 0.5 时, H_2O_2 的产量最高。适量造孔剂的添加有效地提高了杀菌效率,与酸性条件相比,效果在中性条件下更为突出。BET 比表面积分析结果表明,随着造孔剂含量的增加,膜电极表面的平均孔径先大幅度减小,后缓慢增加,这有助于电极上的气体传质效果。吸附在杀菌过程中起的作用不大。杀菌效率随着 pH 值的下降迅速提高,该体系 pH 值适用范围较广:当原水细菌总数为 $10^6 CFU \cdot mL^{-1}$, pH 为 3~10,以载铂量 $W_{(Pt)}$ 为 3‰ 的气体扩散电极作为阴极进行电解,30 min 后杀菌效率均能达到 80% 以上。在一定范围内增加氧气流速 $Q_{(O_2)}$ 对 H_2O_2 的产生及杀菌效率的提高无太大影响。一方面,高的氧气流速增大了水的电阻,增加了杀菌能耗,提高气体扩散电极体系杀菌的运行成本;另一方面,高的氧气流速在一定程度上适当缩短了处理时间,降低了设备投资。机制研究表明,开始时阳极的直接氧化与自由基的产生起了重要作用,随着反应时间的延长,阴极 H_2O_2 间接杀菌的作用迅速增强,电解 30 min 后阴极室和阳极室的杀菌效率基本相当,此时两者的作用接近。

关键词:气体扩散电极;阴极;氧还原;电化学消毒;机制分析

中图分类号: X131.2; R123.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-330X(2010)01-0104-07

Electrochemical Disinfection Using the Gas Diffusion Electrode System

XU Wen-ying, LI Ping, DONG Bin

(National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract Study on the electrochemical disinfection with the H_2O_2 produced at the gas diffusion electrode (GDE) prepared from active carbon/poly-tetrafluoroethylene (PTFE) was performed in the non-membrane cell. The effects of PTFE mass fraction $W_{(PTFE)}$ and content of the pore-forming agent in GDE $m(NH_4HCO_3)$, operating conditions such as pH value and oxygen flow rate $Q_{(O_2)}$ on disinfection were investigated, respectively. The experimental results showed that H_2O_2 reached peak production at $W_{(PTFE)}$ of 0.5 in GDE. Addition of the pore-forming agent in the appropriate amount improved the disinfection, and this phenomenon was more obvious at neutral pH than at acidic pH. BET specific area analysis indicated that the average pore size in the membrane electrode first decreased significantly with the increasing amount of pore-forming agent, and then increased moderately. This helped the mass transfer of oxygen at the GDE. Adsorption made little or no progress to kill the bacteria during the electrolysis. Drop of pH value resulted in a rapid rise of the germicidal efficacy. This system had a broad pH coverage: when total bacterial count in raw water was $10^6 CFU \cdot mL^{-1}$, pH 3-10, the germicidal efficacy was greater than 80% after 30 min electrolysis using the GDE with $W_{(Pt)}$ of 3‰ as cathode. Increase of the oxygen flow rate $Q_{(O_2)}$ within limits had little influence on the production of H_2O_2 and the succeeding disinfection. On one hand, resistance of the solution and energy consumption on the disinfection increased at high oxygen flow rate, which gave rise to an increase in the operating cost of disinfection with the GDE system; on the other hand, treatment time could be reduced reasonably at high oxygen flow rate, which leads to reduction of equipment investment. Killing mechanism study showed that the direct oxidation and formation of the free radicals at the anode played a greater role in the beginning, and then the oxidative indirect effect of the generated H_2O_2 at the GDE enhanced rapidly with the prolonging of the reaction time. 30 min after electrolysis the germicidal efficacy in the anode compartment was almost the same as in the cathode compartment indicating that their contribution was similar at that time.

Key words: gas diffusion electrode; cathode; oxygen reduction; electrochemical disinfection; mechanism analysis

用水安全是人们关注的重要问题之一,水的消毒工艺是保障用水安全的最重要的环节之一。 H_2O_2 被成功地用于处理和消毒饮用水和各类污水,它的氧化反应不会在水里留下任何反应副产物,且反应本身不带危险性,在温和条件下进行。电极上的过氧化反应不会产生致癌物质^[1],不需要加任何化学药剂,运行成本降低,浊度和色度基本全部去除,浊度的去除主要因为有机物和细菌被氧化。阴极表面产

生的 H_2O_2 能够穿透细胞膜直达细胞核,而且,它还被证明具有持续消毒作用^[2]。Booch 等^[3]曾把耗氧阴极用于现场发生 H_2O_2 消毒饮用水。在耗氧阴极上,氧气被还原成 H_2O_2 和 OH^- 。和其他的消毒物质比

收稿日期 2009-02-26 修订日期 2009-05-11

基金项目 国家自然科学基金项目(20777053)

作者简介 徐文英(1971~),女,博士,副研究员,主要研究方向为水污染控制, E-mail: inna_xu@hotmail.com

较 H_2O_2 的氧化还原电位更低,但杀菌效率基本没有提高,这是因为耗氧阴极上生成的 H_2O_2 和阳极上生成的自由余氯发生反应生成 HCl 。耗氧阴极的另一个缺点是只有溶解在水里的氧气能发生 H_2O_2 。氧在水里的溶解度很低,当压力为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,只有 $8 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如果用纯氧充氧,水里溶解氧的浓度 $< 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所以, H_2O_2 的产量很低,阴极生成 H_2O_2 的效率很低,难以在废水和饮用水消毒领域中实际应用。耗氧电极因此也没有得到广泛的应用。

目前这方面的研究主要集中在新型阴极材料的探索,较好的阴极材料有石墨电极^[4~6]、网状多孔碳电极^[7~10]、碳/PTFE 气体扩散电极等^[11~18]。上述研究虽取得一定效果,但对在实际水处理中应用存在的弊端考虑不够,如电化学反应器采用膜隔开、气体要通过气室到达阴极表面、pH 适用范围窄等。

针对上述问题,本研究采用无隔膜体系,用膜结构的活性炭/PTFE 气体扩散电极为阴极,并在阴极的旁边采用环境工程中较为简单、实用的曝气,对影响膜阴极电化学消毒的一些因素进行了探讨,并进行了机制分析,以期为后续的研究提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂和设备

活性炭粉($d = 200 \text{ nm}$,上海海诺炭业有限公司),60% PTFE 乳液(上海河森电气有限公司),Pt/C 催化剂(Pt 含量 40%,上海河森电气有限公司),其余试剂均为国产分析纯。CHI600A 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),直流稳压电源 KXN/6010D(无锡乔柏电源仪器贸易行),氧气流量计(量程 $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,苏州工业园区黎明仪表有限公司),电解池自制。

1.2 气体扩散电极制备

在掺入催化剂 Pt ($W_{(\text{Pt})} = 3\%$)或者造孔剂 NH_4HCO_3 的情况下,称取一定量的超细粉末活性炭与去离子水和无水乙醇按一定比例混合,并充分搅拌使之均匀;然后将所得混合溶液和 10% 的 PTFE 乳液以一定的比例充分混合,再超声波振荡使其混合均匀。放置一段时间待该混合物成粘稠的糊状时,将其附着在不锈钢网上,在油压机上用压力 $12 \sim 17 \text{ MPa}$ 压成型,制成厚度为 $0.5 \sim 0.6 \text{ mm}$ 的气体扩散电极。使用前,电极需在新鲜丙酮中浸泡 24 h,以去除电极表面残留的乙醇和 PTFE 中的表面活性物质,最后用去离子水反复冲洗并烘干^[19],含造孔剂

的膜电极还需在沸腾的去离子水中浸泡 30 min ^[20]。

1.3 试验方法

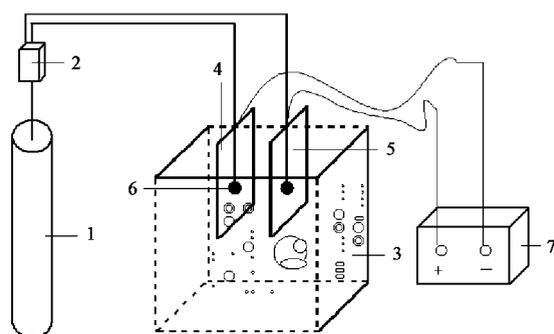
1.3.1 O_2 在气体扩散电极表面的电还原特性

以自制的粉末活性炭/PTFE 气体扩散电极为工作电极,采用三电极体系,铂片为辅助电极,232 型饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,工作电极和对电极的电极工作面积为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 。

实验过程中,先向 100 mL 烧杯中加入 40 mL 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 电解质,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 或者 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 调节溶液 pH 值,然后往溶液中以 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的气体流速曝氧气 5 min ,静置 2 min 后用 CHI600A 电化学工作站测试氧在气体扩散电极还原的循环伏安曲线,扫描速率为 0.3 V/s ,电位控制在 $-1.0 \sim 1.0 \text{ V}$,起始扫描电位为 0 V 。

1.3.2 气体扩散电极体系电化学消毒

杀菌实验用水采用去离子水,加入一定量的 Na_2SO_4 作为电解质,再加入从上海曲阳污水处理厂二沉池出水中培养的细菌,搅拌均匀。配水细菌总数 $10^6 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。杀菌实验装置主要由氧气钢瓶和流量计、电解池以及直流稳压稳流电源三部分组成。其中电解池由有机玻璃板(厚 0.5 cm)制成,电解池的容积为 1 L 。采用上述自制的活性炭/PTFE 气体扩散电极作为阴极,阳极采用普通石墨极板,电解还原 O_2 发生 H_2O_2 。1 块矩形阳极和 1 块矩形阴极位于电解池的中间,间距为 10 mm ,极板厚 5 mm 。阳极板和阴极板的工作面积为 $5 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$,浸没在水里的电极的有效面积为 $5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 。电解池两侧装配有曝气头,其目的是使鼓入的氧气均匀地分布在电解池的内部以提供氧源。具体实验装置和电解池见图 1。



1. 气体钢瓶 2. 气体流量计 3. 电解池 4. 气体扩散电极;
5. 石墨阳极 6. 曝气头 7. 直流稳压稳流电源

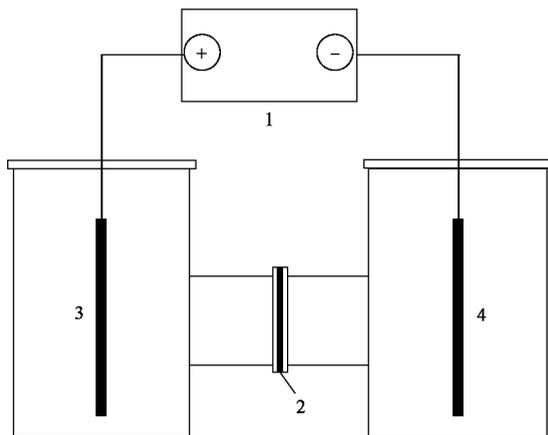
图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

电解时两极之间的工作电流可以通过直流稳流电源进行控制,电解池 3 内充入一定量的杀菌实验用水(约 900 mL, pH 值为 6.5~7.2)。实验开始前,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 或者 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 调节电解池中水溶液的 pH 值,用磁力搅拌器把水搅拌均匀,放置 30 min 后用无菌移液管取水样 1 mL,样品在测定以前保存在冰箱中(4°C)。打开氧气钢瓶 1 的气阀,用氧气流量计 2 调节通入电解池氧气流速,再接通电源 7,以 0.3 A 的电流电解 30 min,每隔 5 min 用无菌移液管取水样 1 mL。电解实验完毕后统一对水样中剩余的活菌进行检测。

1.3.3 杀菌机制研究

试验在隔膜电解槽里进行(见图 2),阴极室和阳极室的容积为 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$,一块大小为 $6 \text{ cm} \times 4.8 \text{ cm}$ 的石墨极板被作为阳极,大小为 $6 \text{ cm} \times 4.8 \text{ cm}$ 自制的 GDE 被用作阴极进行电解。把电流分别控制在 0.1 A 和 0.2 A,对杀菌实验用水进行电解。然后按照 1.3.2 节的实验步骤在阴极室和阳极室里分别取样,并对水样里的活菌进行检测。



1. 直流稳流电源 2. 隔膜 3. 石墨极板 4. 扩散电极

图 2 机理研究的隔膜电解槽

Fig. 2 Diaphragm electrolytic cell for investigating the disinfection mechanism

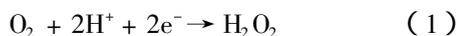
1.4 H_2O_2 的测定

控制电流为 0.1 A,在无隔膜电解槽采用不同造孔剂含量 $m(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ 的 GDEs 作为阴极,电解盐度为 4% 的 Na_2SO_4 溶液($\text{pH} = 7.3$) 30 min,然后用 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高锰酸钾溶液滴定 1 mL 的电解液,测定其中 H_2O_2 的浓度^[21]。

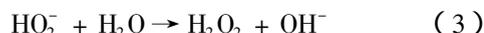
1.5 实验原理

在不同 pH 值的溶液中,氧阴极还原反应的机制不一样。酸性条件下,阴极电解产生 H_2O_2 是一个

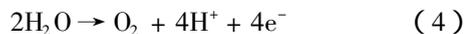
氧气分子得到两电子的还原过程,其反应式如下:



碱性条件:



文献中通常认为在碱性条件下产 H_2O_2 的浓度较高,而在酸性条件下 H_2O_2 浓度不高,电流效率也较低^[19]。阳极上主要发生析氧反应,即水失去 2 个电子发生氧化反应析出氧气,其反应式如下:



1.6 评价指标

采用杀菌效率作为评价杀菌效果的指标。杀菌效率 η 的计算公式为:

$$\eta = \frac{\text{原水中细菌总数} - \text{杀菌后水样中细菌总数}}{\text{原水中细菌总数}} \times 100\% \quad (5)$$

电极的性能影响电化学杀菌效果,而电极的内部组成和外部操作条件对电极性能有关键影响。因此采用杀菌效率作为电极性能的评价指标是比较合适的。

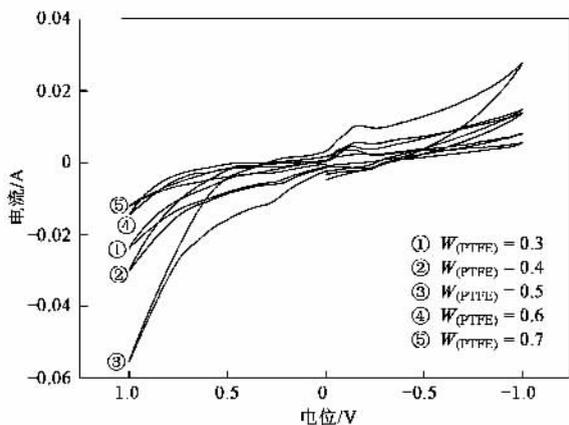
2 结果与讨论

2.1 膜电极内部组成对杀菌效果的影响

2.1.1 PTFE 质量分数 $W_{(\text{PTFE})}$ 对氧气电还原特性的影响

PTFE 是一种疏水剂和粘结剂,加入 PTFE 可以增强粉末活性炭的粘结性能,也可以形成微孔作用,增大电极的活性三相界面,为反应气体在催化层内的扩散提供必要的通道。PTFE 含量较低时,电极导电能力很好,气体在电极上的扩散很容易,但此时电极的活性三相界面太小,过多的 PTFE 会使电极的孔隙率降低,影响气体在电极上的扩散^[19,22]。因此 PTFE 含量应有一个最佳范围,以平衡上述 2 个完全相反的矛盾作用^[23]。本实验制备了不同 PTFE/粉末活性炭(质量分数) $W_{(\text{PTFE})}$ 的气体扩散电极。图 3 显示了在 $\text{pH} = 13.3$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液里氧气在不同 $W_{(\text{PTFE})}$ 气体扩散电极上的循环伏安曲线。

从图 3 可看出,随着电位负移,电流缓慢上升,在 $-0.2 \sim -0.1 \text{ V}$ 之间出现一个还原峰,当电位继续负移时峰开始消失,随后电流开始缓慢上升。为了确定 $-0.2 \sim -0.1 \text{ V}$ 之间出现的还原峰对应的阴极还原反应,采用 $W_{(\text{PTFE})}$ 为 0.5 的气体扩散电极作为阴极,在 -0.17 V (vs. SCE) 进行恒电位电解,电解产物



GDE 中不含 Pt 和造孔剂

图 3 氧气在不同 $W_{(\text{PTFE})}$ 气体扩散电极上的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammogram of O_2 at the GDE with different $W_{(\text{PTFE})}$

为 H_2O_2 表明在 $-0.2 \sim -0.1 \text{ V}$ 之间出现的还原峰是 O_2 还原为 H_2O_2 的不可逆反应,反应式见式(2)(3)。

同时可以看出,不同 $W_{(\text{PTFE})}$ 对产 H_2O_2 的峰电流有明显影响。当 PTFE/粉末活性炭的质量分数 $W_{(\text{PTFE})} = 0.5$ 时,峰电流最高,约为 6 mA ,产 H_2O_2 的电位在 -0.17 V 左右。PTFE 在电极扩散催化层内的减少传质极化作用要强于其产生的欧姆极化作用^[24],因此以下实验均选择 $W_{(\text{PTFE})}$ 为 0.5 的气体扩散电极。

2.1.2 造孔剂含量 $m(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ 对杀菌效果的影响

图 4 是造孔剂含量影响的实验结果。可以看出,在膜电极中使用适量的造孔剂在一定程度上提高了膜电极的电流效率,与酸性条件相比,在中性条件下更为突出。 $7 \text{ g NH}_4\text{HCO}_3$ 使杀菌效率从 63.27% 提

高到 97.04% ;酸性条件下,杀菌效率仅提高 7.27% 。当造孔剂含量 $m(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 7 \text{ g}$,膜电极的杀菌效果最好。酸性条件下电解 10 min ,杀菌效率达到 94.31% ,电解 30 min 达到 99.99% ,细菌基本被完全杀灭;中性条件下电解 25 min 达到 90.03% ,电解 30 min 达到 97.04% 。

造孔剂的主要作用是为反应气体和水提供通道,造孔剂在水与乙醇的混合溶液中为微溶,即一小部分以分子形式溶于溶剂中,大部分以微晶形态存在,当加热分解时,微溶部分产生小孔,而微晶部分产生大孔,形成双孔结构。电极中造孔剂含量越低,制成电极的孔隙率越小,反应气和水的传递越受到限制,而造孔剂含量高,则孔隙率较大,膜电极增厚电子传递的阻力增大,水的传递受到限制,因此造孔剂含量不能太大^[22]。

BET 比表面积分析结果表明(见表 1),随着造孔剂含量的增加,膜电极表面的平均孔径首先有较大幅度的减小,然后又缓慢地增加。这是因为少量造孔剂的添加形成一些微孔,但随着其含量的增加,微孔数增加,部分微孔合并成为较大孔径的孔,因此在膜电极的结构中大孔的比例增加,进一步改善了电极的气体传质效果,提高了电流效率。按照 1.4 节方法的分析结果表明,用不含造孔剂的电极作为阴极电解 30 min ,溶液中的 H_2O_2 浓度达到 $11.0944 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;同样的反应条件下,采用 $m(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ 为 3 g 的电极进行电解,溶液中的 H_2O_2 浓度为 $14.2756 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;采用 $m(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ 为 4 g 的电极进行电解,浓度达到 $14.9692 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;采用 $m(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ 为 7 g 的电极进行电解,浓度达到 $16.9525 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

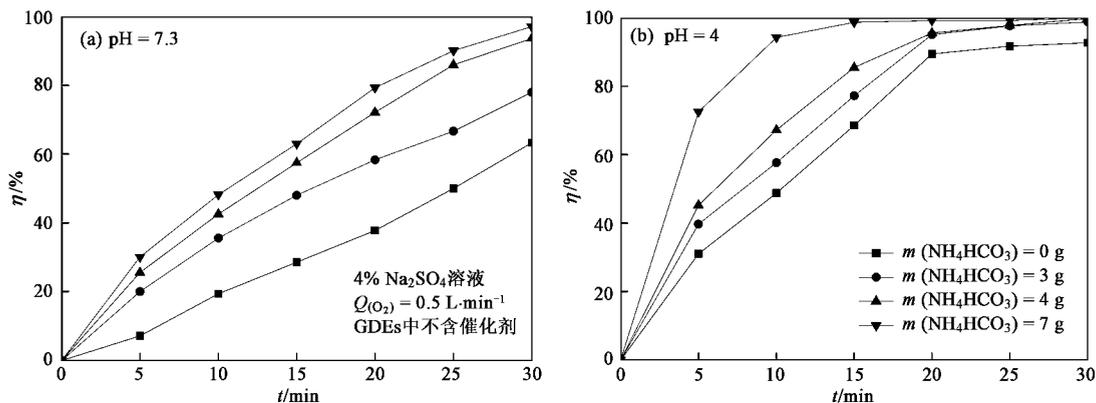


图 4 不同 pH 造孔剂对杀菌效果的影响

Fig.4 Effects of content of pore-forming agent on the disinfection at different pH

表1 BET比表面积分析结果

Table 1 Results of BET superficial area analysis

样品	BET比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/ nm
$m(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 0$	7.936 4	13.852 8
$m(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 3 \text{ g}$	9.234 0	9.597 3
$m(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 4 \text{ g}$	11.227 5	9.656 1
$m(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 7 \text{ g}$	18.347 1	10.077 0

GDE是由具有强吸附性的活性炭材料制备的,在电解过程中,细菌可能被其吸附,而不是被电解产生的 H_2O_2 等氧化剂杀灭.为了研究吸附在本体系杀菌过程中起的作用,在不通电的条件下,进行了类似上述的试验.如图5所示,随着造孔剂含量的增加,没有发现杀菌效率有明显的变化规律,而且杀菌效率的值均小于10%,可能是由于试验误差;同时,随着时间的延长,杀菌效率也没有发现有明显的提高,说明吸附在杀菌过程中起的作用很小,也可能不起作用.

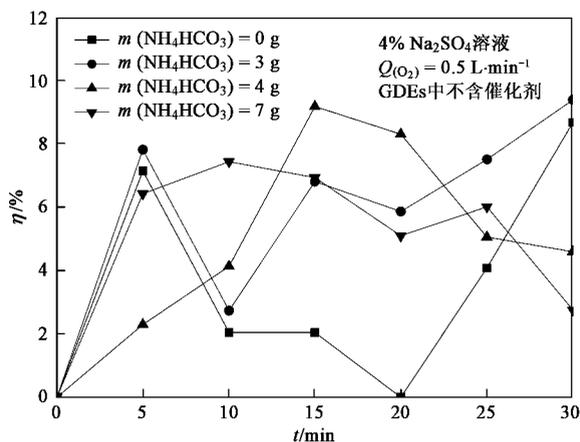


图5 不通电时造孔剂对杀菌的影响

Fig.5 Effects of pore-forming agent on the disinfection without current being switched on

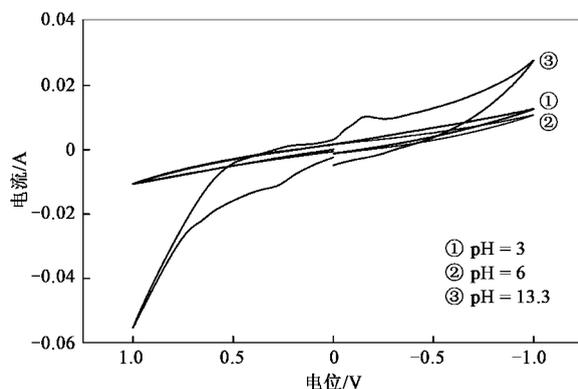
2.2 操作条件对杀菌效果的影响

2.2.1 pH对杀菌效果的影响

图6显示了氧气在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液里不同pH的循环伏安曲线.可以看出,在酸性和中性条件下,均未发现还原峰.在碱性条件下($\text{pH} = 13.3$),有明显的还原峰, H_2O_2 的产量最高;产生这一现象的原因是在不同pH值的溶液中,氧阴极还原反应的机制发生了改变^[25].

图7显示了不同pH值对杀菌效率的影响.可以看出, pH 为3~10,电解30min杀菌效率均达到80%以上,说明本体系pH值适用范围较广.随着pH

值的降低,杀菌效率迅速提高.当 $\text{pH} = 3$ 时,电解10min杀菌效率达到96.51%,电解30min达到99.57%,主要是因为此时 O_2 在阴极还原生成 H_2O_2 的平衡向正反应方向移动(见式1),加速 H_2O_2 的生成,且此时 H_2O_2 更易被分解为 $\cdot\text{OH}$,而起到氧化和杀菌的作用. H_2O_2 在碱性条件下的氧化能力不强,此时的杀菌效率随着pH值的升高而减小.



GDE中不含Pt和造孔剂

图6 氧气在不同pH溶液里的循环伏安曲线

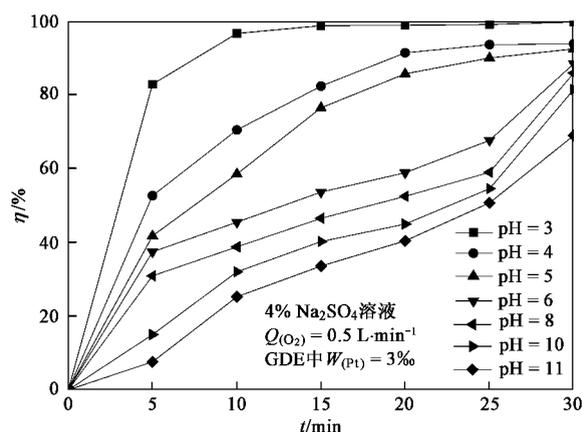
Fig.6 Cyclic voltammetric curves of O_2 at the GDE in solutions with different pH

图7 pH对杀菌效果的影响

Fig.7 Effect of pH on the disinfection

当pH为6或者8,电解30min杀菌效率达到85%以上.一般污水厂二沉池出水的细菌总数为 $10^4 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$,远小于实验水中的细菌总数,因此,利用本体系进行电化学消毒水处理可望在更短的处理时间内取得较好的效果.本体系中直接在阴极旁边曝气,无需膜隔开,且在不同pH值下杀菌效率都比较高,大大简化了实验装置.

2.2.2 氧气流速 $Q(\text{O}_2)$ 对杀菌效果的影响

图 8 显示了不同氧气流速对杀菌效果的影响。可以看出,杀菌效率随时间提高;但是,电解 20 min 后杀菌效率增速减缓,主要是因为水里的溶解氧趋于饱和。氧气流速的增加有利于杀菌效率的提高。当 $Q_{(O_2)} = 0.25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 电解 30 min 杀菌效率达到 79.65%; $Q_{(O_2)} = 0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 30 min 后杀菌效率迅速提高到 95.85%, 此时气泡弥漫整个容器, 杀菌物质也迅速扩散到水体中去, 增加了接触时间, 使部分细菌进入杀菌器立即被杀灭, 继续提高 $Q_{(O_2)}$ 没有发现杀菌效果有明显的改善。当 $Q_{(O_2)} = 1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 其杀菌效率与 $Q_{(O_2)} = 0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 相比, 10 min 后增长幅度基本保持不变; $Q_{(O_2)} = 0.75 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $Q_{(O_2)} = 0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 在不同时间的杀菌效率基本相当, 这表明在一定范围内增加氧气流速对 H_2O_2 的产生及杀菌效率的提高无太大影响, 与文献 19 的结果一致。当 $Q_{(O_2)} = 1.25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 在起始阶段杀菌效率迅速提高, 15 min 后达到 87.17%, 随后其增速趋于平缓。电解开始的时候, 水里的溶解氧浓度迅速提高, 大量的氧分子被吸附到膜电极表面还原成 H_2O_2 , 从而起到杀菌的作用。一方面, 高的氧气流速导致电解过程中产生大量的气泡, 它们的剧烈运动影响了离子的迁移, 增大了电阻, 增加了杀菌能耗。试验结果表明, $Q_{(O_2)} = 1.25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 其杀菌能耗与 $Q_{(O_2)}$ 为 $0.75 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 相比, 增加了约 20%, 此时本体系杀菌的运行成本提高。另一方面, 高的氧气流速在一定程度上缩短了处理时间, 降低了设备投资。

此外, 还在不通电的条件下, 研究了氧气流速对杀菌的影响。实验结果表明, 此时氧气流速 $Q_{(O_2)}$ 对杀菌效果没有大的影响, 同样反映了吸附对杀菌不

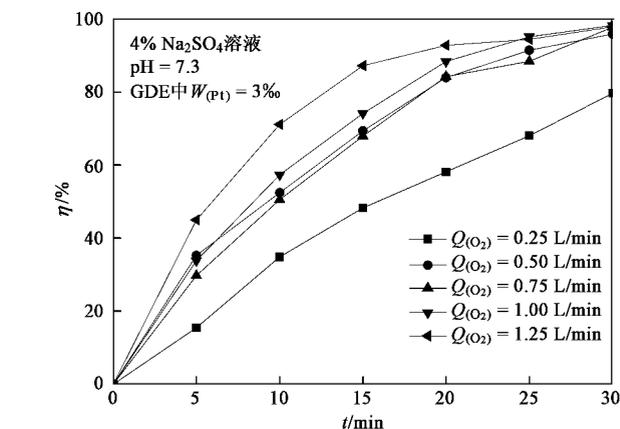
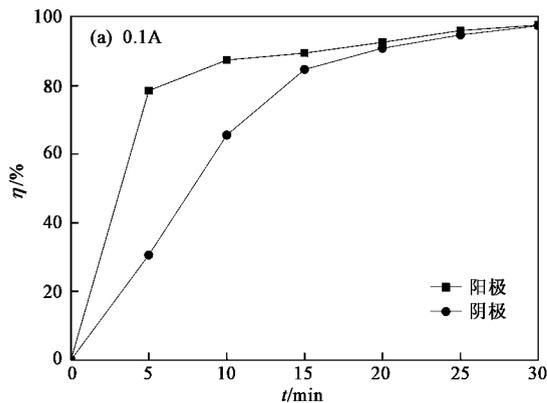


图 8 氧气流速对杀菌效果的影响

Fig.8 Effects of oxygen flow rate on the disinfection

起决定性的作用。

3 杀菌机制分析

为了明确本体系的杀菌机制, 在隔膜电解槽内 (如图 2 所示) 进行了杀菌试验研究。结果如图 9 所示。可以看出, 杀菌效率在阴极室和阳极室同时增长, 但在两室的增长情况有所不同。电解开始时, 由于直接氧化和具有很强氧化性的自由基等的产生, 杀菌效率在阳极室里快速增长, 然后趋于平稳。杀菌效率在阴极室里的增速相对慢一些, 但和阳极室里一样, 杀菌效率在电解开始后的一段时间增长幅度较大, 这个现象在电流大的时候尤为显著, 这主要是因为阴极室产生更多的 H_2O_2 。电解 30 min 后阴极室和阳极室的杀菌效率基本相当, 此时阳极的直接氧化和阴极 H_2O_2 间接杀菌的作用差不多一样大。结合 2.1.2 节的吸附在杀菌过程中的作用分析, 得知主要是阳极的直接氧化、自由基的产生和阴极产生的 H_2O_2 在杀菌过程中起了作用。

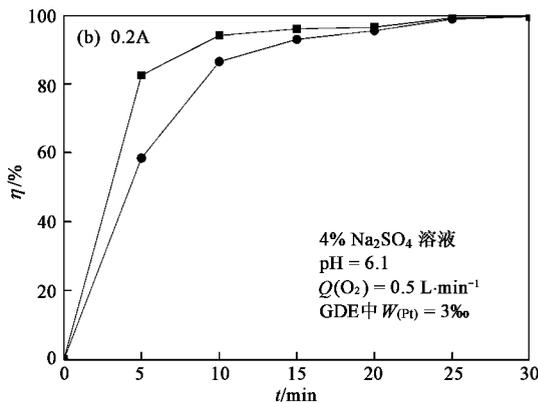


图 9 杀菌机制的研究

Fig.9 Study on disinfection mechanism

4 结 论

(1) 膜电极中 PTFE 质量分数 $W_{(\text{PTFE})}$ 对 H_2O_2 的产率有明显的影响: 产 H_2O_2 的峰电流先是随着 $W_{(\text{PTFE})}$ 的增加而增大, 然后减小. 当 $W_{(\text{PTFE})}$ 为 0.5 时峰电流最高.

(2) 适量造孔剂的添加在一定程度上提高了膜电极的电解效率, 和酸性条件比较, 效果在中性条件下更为突出. 少量造孔剂的添加形成一些微孔, 但随着其含量的增加, 在膜电极的结构中大孔的比例增加, 进一步改善了电极的气体传质效果, 提高了电极效率. 通过不通电时造孔剂对杀菌影响的研究, 发现吸附在杀菌过程中的作用不大.

(3) 以载铂量 $W_{(\text{Pt})}$ 为 3‰ 的气体扩散电极作为阴极进行电解, 杀菌效率随着 pH 值的下降迅速提高. 本体系的 pH 值适用范围比较广.

(4) 氧气流速的提高有助于改善杀菌效果. 一方面, 高的氧气流速增大了溶液的电阻, 增加了杀菌能耗, 提高了本体系杀菌的运行成本. 另一方面, 高的氧气流速在一定程度上缩短了处理时间, 降低了设备投资.

(5) 机制研究表明, 开始时阳极的直接氧化与自由基的产生起重要作用, 随着反应时间的延长, 阴极 H_2O_2 间接杀菌的作用迅速增强; 电解 30 min 后阴极室和阳极室的杀菌效率基本相当, 此时两者的作用差不多一样大.

参考文献:

- [1] Jolley R, Cumming R, Lee N, *et al.* Micropollutants produced by disinfection of wastewater effluents [J]. *Wat Sci Technol*, 1982, **14**: 45-59.
- [2] Drogui P, Elmaleh S, Rumeau M, *et al.* Oxidizing and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell [J]. *Wat Res*, 2001, **35**: 3235-3241.
- [3] Booch D, Stocklin F T. Disinfection treatment of water using hydrogen peroxide [P]. Germany :DE 19631842, 1999-09.
- [4] Qiang Z M, Chang J H, Huang C P. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions [J]. *Wat Res*, 2002, **36**: 85-94.
- [5] Do J S, Chen C P. *In situ* oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide [J]. *J Electrochem Soc*, 1993, **140**(6): 1632-1634.
- [6] Do J S, Chen C P. *In situ* oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphite [J]. *J Appl Electrochem*, 1994, **24**(9): 936-942.
- [7] Gallegos A A, Pletcher D. The removal of low-level organics via hydrogen peroxide formed in aqueous acidic solution [J]. *Electrochim Acta*, 1998, **44**: 853-861.
- [8] De Leon C P, Pletcher D. Removal of formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell [J]. *J Appl Electrochem*, 1995, **25**(4): 307-314.
- [9] Alvarez-Gallegos A, Pletcher D. The removal of low-level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1: The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions [J]. *Electrochim Acta*, 1998, **44**(5): 853-861.
- [10] Alvarez-Gallegos A, Pletcher D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents [J]. *Electrochim Acta*, 1999, **44**(14): 2483-2492.
- [11] Pozza A D, Palma L D, Merli C, *et al.* An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide [J]. *J Appl Electrochem*, 2005, **35**: 413-417.
- [12] Brillas E, Casado J. Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment [J]. *Chemosphere*, 2002, **47**: 241-248.
- [13] Forti J C, Rocha R S, Lanza M R V, *et al.* Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone [J]. *J Electroanal Chem*, 2007, **601**: 63-67.
- [14] Brillas E, Bastida R M, Lloa E, *et al.* Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for waste water treatment using a carbon-PTFE O_2 -fed cathode [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, **142**(6): 1733-1741.
- [15] Brillas E, Salueda R, Casado J. Peroxi-coagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, **144**: 2374-2379.
- [16] Brillas E, Mur E, Salueda R, *et al.* Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes [J]. *Appl Catal B*, 1998, **16**(1): 31-42.
- [17] Harrington T, Pletcher D. The removal of low levels of organics from aqueous solutions using $\text{Fe}(\text{II})$ and hydrogen peroxide formed in situ at gas diffusion electrodes [J]. *J Electrochem Soc*, 1999, **146**(8): 2983-2989.
- [18] Shen Z M, Yang J, Hu X F, *et al.* Dual electrodes oxidation of dye wastewater with gas diffusion cathode [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 1819-1826.
- [19] 郁青红, 周明华, 雷乐成. 新型气体扩散电极体系高效产 H_2O_2 的研究 [J]. *物理化学学报*, 2006, **22**(7): 883-887.
- [20] 褚有群, 韩文锋, 童少平, 等. 活性炭表面性质对氧气扩散电极电催化性能的影响 [J]. *催化学报*, 2006, **27**(2): 183-188.
- [21] 雷阳明, 申哲民, 祝松鹤, 等. 采用气体扩散电极降解酸性红 B 研究 [J]. *环境化学*, 2005, **24**(3): 330-333.
- [22] 李善评, 张启磊, 胡振. 间接氧化有机废水的气体扩散电极的研究 [J]. *山东大学学报*, 2007, **37**(6): 118-121.
- [23] 汪树军, 赵永丰. 氢能发电技术的研究(II)——电极添加剂对离子交换膜燃料电池放电性能的影响 [J]. *太阳能学报*, 2000, **21**(3): 234-238.
- [24] 汪树军, 赵永丰. 氢能发电技术的研究(I)——铂碳电极材料对离子交换膜燃料电池放电性能的影响 [J]. *太阳能学报*, 2000, **21**(3): 230-233.
- [25] 易清风. 氧气在阴极的电还原及其应用研究进展 [J]. *化学研究与应用*, 2003, **15**(5): 595-600.