

# 水消毒过程的强化

[苏]列·安·库利斯基 主编

蔡梅亭 译

The background of the cover features a series of vertical green bars of varying heights. Overlaid on these bars are white, stylized water droplets of increasing size from left to right. The text is centered within the largest droplet on the right.

SHUI XIAO DU  
GUO CHENG  
DE JIANG HUA

上海科学技术文献出版社

# 水消毒过程的强化

(苏)列·安·库利斯基主编

蔡梅亭译

上海科学技术文献出版社

**水消毒过程的强化**

(苏)列·安·库利斯基主编

蔡梅亭译

\*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

江苏宜兴县南漕印刷厂印刷

\*

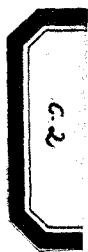
开本 787×1092 1/32 印张 3.125 字数 74,000

1981年5月第1版 1981年5月第1次印刷

印数: 1—4600

书号: 14192·9 定价: 0.40元

《科技新书目》188—141



## 序

饮用水的消毒是当前卫生工作者和工程技术人员所面临的急待解决的问题。水的氯化在预防许多传染病的扩散方面曾起过重要的作用，但是现在已不能满足净化水方面的所有要求了。为此，对水的新的消毒方法作了探索并对目前正在普遍使用的方法加以强化方面进行了试验。

苏联乌克兰科学院胶体化学和水化学研究所提出水用重金属离子与过氧化氢配合使用来进行消毒的方法。证明，当水以极限允许浓度的银和过氧化氢进行处理时，发现其有协同作用的效力，即当这些消毒剂一起同时使用时，其杀菌的效力比其各自单独使用时要大许多倍。银与过氧化氢的消毒作用的提高显然是因为银不仅可作为一种独立的杀菌剂，而同时它又是一种分解过氧化氢的催化剂，因而可大大地加强其杀菌作用。

由于银与超声波同时配合使用，以及在用银处理的水中施加电压为5~40伏/厘米的电场就可使银的杀菌作用达到强化。

根据银阳极在各种不同成分的水中的溶解过程所进行的物理化学试验，作者研制了各种不同用途和生产率的新型的直流-压力式电离器，并提出了一些海船上使用的船用规格的电离器。这类电离器可不受未处理水的流速和含盐量的影响，而在水中加进银。这表明，可用次氯酸盐溶液来控制水的消毒过程。由此证明，在盐水中加进1:3比例的 $\text{CaCl}_2$ 和 $\text{NaCl}$ 可提高次氯酸盐的产率及其杀菌的效力。

在建造新型结构的次氯酸盐电解槽方面也进行了研究，以便从低浓度的食盐溶液中制取次氯酸盐。此外，证明了可利用铝阴极的溶解过程来强化电凝聚器的工作。用电化学制取次氯

酸盐和凝结剂的方法在新装置上的结合成功可大大地减少铝的钝化，并在同时可使水处理装置顺利地工作。

本书汇集了用电化学银溶液对水进行消毒的机理方面的研究材料。特别是对银阳极在电化学溶解时所生成的产物作了叙述。根据未处理水的化学成分，可生成碳酸盐、碳酸氢盐、氯化物和氧化亚银。为了使制取电解银溶液过程的费用低廉和节约金属起见，提出是否可以用较便宜的炭涂上银来代替银电极。

本书是综合了各独立单位在强化水的消毒过程方面所试验的成果而出版的第一批书中的一本。

苏联乌克兰科学院院士 列·阿·库利斯基

# 目 录

## 序

第一章 用化学方法强化水的消毒过程	1
1. 用过氧化氢加强重金属的杀菌效力(Л. А.库利斯基、O. C. 沙夫罗克、Г. А. 克尤莫娃)	1
2. 饮用水的物理化学指标对其用银和过氧化氢消毒过程的影响(O. C. 沙夫罗克)	5
3. 电解银溶液和过氧化氢对细菌细胞形态学的影响(O. C. 沙夫罗克)	9
4. 在电解液中添加钙盐来加强次氯酸钠的杀菌效力(Л. А.库利斯基、E. И. 沙依加克、O. C. 沙夫罗克)	14
第二章 用物理方法强化水的消毒过程	17
1. 以施加电场的方法来加强阳离子的杀菌效力(Л. А.库利斯基、O. C.沙夫罗克、M. T.慕席丘克、E. C.马茨凯维契、B. H. 柯西诺娃)	17
2. 应用超声波来提高消毒剂的杀菌效力(Л. И.阿列比聂尔)	20
3. 用电渗析法从高电阻水中去除微生物(Л. B.雷辛柯、Л. А.库利斯基、A. A.莫斯塔纽克、O. C.沙夫罗克、B. И.格来毕纽克)	25
4. 用过氧化氢和紫外线辐射来强化水溶液中对某些化学毒品的消毒过程(M. A. 舍甫钦柯、И. B.马尔钦柯、И. A. 丹拉、E. B.克拉维茨、B. M. 马尔钦科)	29
第三章 水用银和次氯酸盐溶液消毒过程的装置构造	35
1. 海船上饮用水保存装置的设计依据(Л. А.库利斯基、	

0. C.沙夫罗克、A. II.杰米扬涅柯、B. A. 沃尔康斯基).....	35
2. 船用直流压力式电离器的结构及其工作原理(Л. A.库利斯基、O. C.沙夫罗克、A. II.马略也夫斯基、E. II.沙依达克) .....	43
3. 独立单位使用的移动式饮用水保存装置的设计(Л. A.库利斯基、A. II.马略也夫斯基).....	50
4. 水用电化学银化时, 电极上形成的产物的化学性质(C. II.莫哈、П. Ф.奥利霍维奇).....	54
5. 银从碳电极表面上的电溶解(E. II.马茨凯维契、Л. A.库利斯基、Г. X.卡尤莫娃).....	62
6. 银水的调制及镀银活性炭的应用(Л. A. 库利斯基、E. C.马茨凯维契、Г. X.卡尤莫娃).....	68
7. 新的电极材料在次氯酸盐电解槽中的应用(E. II.沙依加克、M. Г. 格里宁柯、B. II. 别拉娅).....	71
8. 同时规定次氯酸钠和凝结剂两种剂量来强化水的净化过程(E. II.沙依加克、A. II.谢甫钦科).....	76
9. 水处理电解装置控制调节的自动化(Л. A.库利斯基)	83
参考文献.....	86

# 第一章 用化学方法强化水的消毒过程

## 1. 用过氧化氢加强重金属的杀菌效力

1864年斯密特发现过氧化氢具有杀菌的性质。但是，由于工业上制取的困难，使它在水处理的实践中的应用受到了限制。现在，过氧化氢可用电解法来制取了，所以成本降低了，因而就可普遍地使用这种消毒剂来消毒水了。

根据中央科学研究所的消毒资料来看，过氧化氢对通过水传染的肠道病原体，诸如，痢疾、伤寒、副伤寒、霍乱等具有杀菌力<sup>[17]</sup>。从杀菌性来看，过氧化氢接近于氯化汞，而超过石炭酸。同时，它可对广大的微生物谱起作用<sup>[6]</sup>。巴塔罗娃娅和索柯洛娃娅的试验表明，这种物质具有无可争辩的效力；在100毫克/升  $H_2O_2$  的作用下，发现一种具有最强烈的抗消毒作用的炭疽菌孢子却完全失去了活动能力<sup>[6,85]</sup>。过氧化氢对微生物的梭状芽胞杆菌属具有良好的效力。因此，即使是5个 *Cloetridium histoliticum*，在原始感染  $10^8$  个/升时，用6%的  $H_2O_2$  溶液就可使其完全失去活动能力<sup>[7]</sup>。根据米罗诺娃娅的资料<sup>[60]</sup>来看，6%的过氧化氢在30分钟内可将各类厌氧菌全部杀死。

用过氧化氢使脊髓灰质炎病毒失去活动能力的实验性资料证明其有杀病毒的效力<sup>[90]</sup>。过氧化氢对细菌的杀菌效力的剂量是3~10毫克/升，对病毒——6~10毫克/升，对孢子——100毫克/升。把水通过30厘米的一层活性炭或者用木炭进行过滤，可使水中的过氧化氢降低到极限允许浓度(3毫克/升)。

不仅是过氧化氢，而且还有许多其它的过氧化物都具有杀



菌的效力。特别是可用过氧化钠来消毒水<sup>[111]</sup>。过氧化物，尤其是过氧化氢，在医学上治疗疾病和消毒房间方面应用得很为普遍。此外，过氧化物还普遍地用来制取高度净化的水、处理含氰的废水、消毒游泳池的水、消灭植物虫害等方面<sup>[112,113]</sup>。

用过氧化氢来消毒饮用水引起了人们的很大兴趣，因为过氧化物可改善水质的味道，消除难闻的气味、降低可氧性和色度。此外，这种物质分解的产物没有毒性。过氧化物在饮用水中的极限允许浓度为3毫克/升<sup>[8]</sup>。但是，我们的试验表明，要达到消毒效力，过氧化氢平均要10毫克/升，这就超过了过氧化氢在饮用水中的极限允许浓度(表1)。这种浓度的过氧化氢是不持久的并会使水的pH发生变化。

表1 过氧化氢对卫生上典型的微生物的杀菌效力  
(试验性细菌的原始浓度 $10^6$ 个/升)

浓度 (毫克/升)	作用时间 (小时)	试验性微生物的存活率(%)		
		<i>Escherichia coli</i>	<i>Streptococcus faecalis</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
3	0.5	50	100	100
3	1	38	80	100
3	2	32	42	80
3	3	20	30	60
5	0.5	50	60	80
5	1	45	50	60
5	2	26	27	40
5	3	12	8	20
10	0.5	20	30	50
10	1	8	10	24
10	2	0	0	12
10	3	0	0	0.5

注：在该表中和以后的表中，0表示微生物没有生长

为了使剂量不大的过氧化氢(浓度为1~3毫克/升)增加杀菌效力,我们曾用过氧化氢与银和铜的离子结合起来进行水的消毒试验。这些金属表现出了其杀菌的效力。虽然,铜与银的杀菌谱是一致的,但是在浓度相同的情况下,银比铜能更活泼地抑制住微生物(表2)。这些金属离子对*E. coli*, *Bac. denitrificans*, *Proteus vulgaris*, *Az. agile*, *Bac. prodigiosum*等菌极为有效。铜对*Eac. subtilis*, *Sarcina lutes*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bac. megatherium*只有在经过24小时之后,才产生

表 2 银和铜的杀菌作用的比较  
(试验细菌的原始浓度  $10^8$  个/升)

试 验 细 菌	Ag <sup>+</sup> (0.2毫克/升)				Cu <sup>2+</sup> (0.2毫克/升)			
	试验细菌的存活率(%)经过							
	10分	30分	1小时	24小时	10分	30分	1小时	24小时
<i>E. coli</i>	48.1	0	0	0	90.3	47.2	0.3	0
<i>Str. faecalis</i>	89.2	23.4	0	0	87.7	39.1	0.5	0
<i>Bac. subtilis</i>	79.3	49.1	5.2	0	85.3	54.1	10.3	0.1
<i>Bact. denitrificans</i>	37.1	0	0	0	87.3	48.3	15.1	0
<i>Sarcina lutes</i>	54.1	10.3	0.1	0	73.5	24.7	8.3	0.2
<i>Bac. mesentericus</i>	49.1	0.8	0	0	89.1	18.3	0.2	0
<i>Pseudom. fluorescens</i>	50.1	0.9	0.3	0	83.8	54.3	8.3	0.1
<i>Proteus vulgaris</i>	47.9	0	0	0	91.2	48.3	0.9	0
<i>Az. agile</i>	39.1	0	0	0	81.2	27.3	0.1	0
<i>Bact. pyocyaneum</i>	91.2	60.3	8.1	0	93.3	80.1	15.3	0.9
<i>Bac. cereus</i>	49.3	0.1	0	0	57.1	0.8	0	0
<i>Bac. anthracoides</i>	18.3	0.5	0	0	48.3	0.1	0.1	0
<i>Staph. aureus</i>	87.3	8.1	0	0	80.1	19.2	0	0
<i>Bac. megatherium</i>	92.3	28.3	13.5	0	83.5	27.5	18.3	0.3
<i>Bact. prodigiosum</i>	49.1	0	0	0	48.9	21.5	0	0
<i>Micrococcus roses</i>	59.3	0.1	0	0	60.1	0.8	0	0
<i>Mycobacterium album</i>	63.1	0.9	0	0	69.2	10	0	0

其杀菌效力，但是，铜离子不能使水达到完全的消毒。然而，银却具有高度的杀菌效力，经过 24 小时的接触之后，细菌存活率的百分比等于零。

当银和铜与过氧化氢配合使用时，可达到高度的消毒效力，铜离子能比银在较大的程度上加强过氧化氢的杀菌效力（表 3）。如果用过氧化氢（3 毫克/升）和铜（0.1~0.2 毫克/升），则经过 5~10 分钟之后可消毒好水，然而和银一起，要达到同

表 3 水用过氧化氢与银和铜一起消毒

消毒剂(毫克/升)			E. coli 的存活率(%)经过							
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	1分	5分	10分	30分	1小时	2小时	5小时	24小时
3	—	—	—	—	61.8	50.0	34.0	30.0	18.0	0
5	—	—	—	—	56.6	47.3	44.3	26.0	10	
10	—	—	—	40.0	20.0	15.0	5.0	0.1	0	0
3	0.05	—	48.0	32.0	1.9	0.3	0	0	0	0
3	0.1	—	13.5	1.7	0	0	0	0	0	0
3	0.2	—	18.2	0	0	0	0	0	0	0
3	0.5	—	5.0	0	0	0	0	0	0	0
—	0.05	—	97.3	70.8	69.0	40.3	38.0	25.3	18.9	1.3
—	0.1	—	95.1	76.1	40.2	18.9	10.5	3.1	1.2	0.9
—	0.2	—	98.0	52.5	48.3	20.1	11.2	3.4	2.1	0.2
—	0.5	—	89.0	32.3	36.4	1.7	0.8	0	0	0
3	—	0.05	92.1	12.3	5.3	0	0	0	0	0
3	—	0.1	87.3	9.1	2.4	0	0	0	0	0
3	—	0.2	81.0	4.2	0	0	0	0	0	0
3	—	0.5	70.2	0	0	0	0	0	0	0
—	—	0.05	99.5	41.7	5.7	3.1	2.8	1.5	0	0
—	—	0.1	80.0	28.1	0.3	0.3	0	0	0	0
—	—	0.2	73.7	17.3	5.2	0	0	0	0	0
—	—	0.5	20.5	4.8	2.0	0	0	0	0	0
检验			98.0	—	—	94.7	93.1	—	—	85.0

样的消毒效力，就需要半小时的接触。我们的资料由文献资料所证实——铜离子是一种分解过氧化氢的催化剂，因此，当然能活化水的消毒过程。

用一专门的仪器——电离器制取的电解银溶液在水处理的实践中得到了应用。证明 0.2 毫克/升剂量的银就具有可靠的效力，同时银在水中的极限允许浓度是 0.05 毫克/升。

金属，如铜和银，具有微量活动的作用，是一种分解过氧化氢的催化剂。这证明，铜和银与过氧化氢配合一起使用时具有高度的杀菌效力。对于把 3 毫克/升过氧化氢与浓度为 0.05 毫克/升的银配合起来用于水处理实践引起了重视。当使用浓度 0.05 毫克/升的银溶液时，可不必使水去银，这就使得用银来消毒水的工艺过程简化。

## 2. 饮用水的物理化学指标对其用银和过氧化氢消毒过程的影响

当水用银和过氧化氢配合起来消毒时，可取得其协同作用的效力。众所周知，银离子的可贵性不仅是可使水消毒，而且还能把水长时期地加以保存<sup>[35]</sup>。我们是要弄清楚，当 0.05 毫克/升浓度的银与 3 毫克/升过氧化氢配合一起使用时，是否能保持其保存性。为此，曾进行了试验，在经过银和过氧化氢处理过的水试样中加进大肠杆菌加以感染。在水与银和过氧化氢接触三十分钟以后，发现加进去的试验培养物完全被抑制住了（图 1）。因此，我们提出的用银和过氧化氢处理水的方法不仅可以用来消毒饮用水，而且还可以用来保存饮用水。

根据文献资料<sup>[74]</sup>，未处理水的物理化学指标对水用过氧化氢进行消毒是有影响的。我们的试验表明，银的杀菌效力与水中所含的有机物及无机物起因的杂质有关<sup>[50]</sup>。

根据各种不同物理化学成分的水用银和过氧化氢处理的结

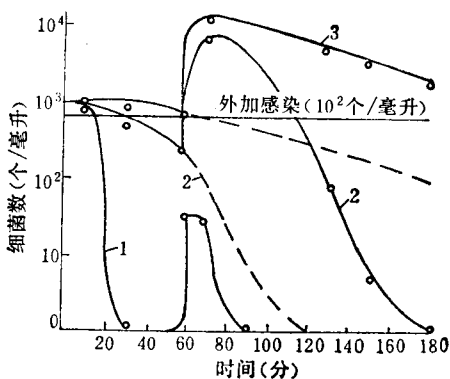


图 1 外加感染 *E. coli* 对银和过氧化氢杀菌效力的影响

1—0.05毫克/升  $\text{Ag}^+$  + 3毫克/升  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 2—0.05毫克/升  $\text{Ag}^+$ ; 3—对照

果，可作出的结论是，它们的配合使用可使银在消毒各种水的应用范围上有所扩大。例如，河水（浊度 4.1，色度 93°，可氧性 19.84 毫克/升  $\text{O}_2$ ）如果只用 0.05 毫克/升浓度的银，要经过一个月才能把细菌杀死，而若把银与过氧化氢配合使用，则两小时就足够了（见表 4）。

当处理由大肠杆菌感染的自来水和矿化水时，也证明了，用过氧化氢能加强银的杀菌效力。必须指出，我们试验用的矿化水是根据部颁标准（OCT 5.3081—75）<sup>[67]</sup> 调制的，是作为供给船用的饮用水。矿化水的标准离子成分如下（毫克/升）： $\text{HCO}_3^-$ —146.0； $\text{Cl}^-$ —103.0； $\text{SO}_4^{2-}$ —98.0； $\text{F}^-$ —0.8； $\text{Na}^+$ —85.0； $\text{Ca}^{2+}$ —58.0； $\text{Mg}^{2+}$ —8.0。

试验表明，消毒剂在矿化水中的杀菌效力比在自来水中的要高。显然，这是因为在这种饮用水中的有机物杂质要比自来水中的少得多。银和过氧化氢在蒸馏水中的杀菌效力高说明是因为没有有机物和无机物杂质的缘故。

表 4 银和过氧化氢对各种水中的 E. coli 的杀菌效力(水的原始感染  $10^3$ 个/毫升)

试 样	1 毫升水中的微生物数, 经过										
	1分	5分	10分	30分	60分	2小时	1昼夜	7昼夜	1月	2月	
河水	$Ag^+$ -0.05 毫克/升	672	500	462	416	27	19	12	9	10	0
	$Ag^+$ (0.05毫克/升) + $H_2O_2$ (3毫克/升)	560	420	310	80	9	0	0	0	0	0
	$H_2O_2$ -3 毫克/升	736	832	947	672	544	672	700	616	457	320
蒸馏水	$Ag^+$ -0.05 毫克/升	188	56	13	5	0	0	0	0	0	0
	$Ag^+$ (0.05毫克/升) + $H_2O_2$ (3毫克/升)	93	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$H_2O_2$ -3 毫克/升	336	232	157	15	0	0	0	0	0	0
矿物水	$Ag^+$ -0.05 毫克/升	576	376	260	18	0	0	0	0	0	0
	$Ag^+$ (0.05毫克/升) + $H_2O_2$ (3毫克/升)	480	45	3	0	0	0	0	0	0	0
	$H_2O_2$ -3 毫克/升	608	704	672	240	25	18	10	12	7	0
自来水	$Ag^+$ -0.05 毫克/升	560	560	420	195	20	7	0	0	0	0
	$Ag^+$ (0.05毫克/升) + $H_2O_2$ (3毫克/升)	426	82	8	0	0	0	0	0	0	0
	$H_2O_2$ -3 毫克/升	696	600	527	592	304	97	80	45	20	15

未处理水的 pH、温度和加入的微生物数量对银和过氧化氢的杀菌效力也有影响。巴塔罗娃、米罗诺娃等证明，当介质为碱性值时，过氧化氢的作用最为强烈。当水的 pH 值为 8.5 时，为去除同样数量的微生物所需的过氧化氢要比 pH 值为 5 时减少一半<sup>[9]</sup>。根据我们的资料来看，当 pH 值为中性和碱性时，银和过氧化氢就具有高度的杀菌效力(见图 2)。

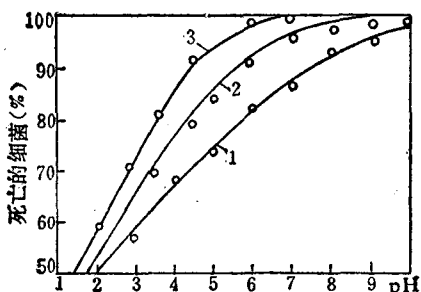


图 2 pH 对银和过氧化氢的杀菌效力的影响  
 1—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 毫克/升; 2—Ag<sup>+</sup>0.1 毫克/升;  
 3—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 毫克/升, Ag<sup>+</sup>0.05 毫克/升

当水温升高时，发现，混合液的杀菌效力加强了，这大概是与过氧化物较为强烈的分解和氧的析出有关。

水中的细菌感染对水用过氧化氢进行消毒的过程有很大的影响。正如鲍洛特、阿基格尔等人所指出，为达到足够的杀菌效力，所需的过氧化氢剂量是与加入水中的细菌数直接成正比<sup>[12]</sup>。水中的原始感染对水用银进行消毒的过程也有影响<sup>[35]</sup>。但是，我们的试验表明，细菌数对水用过氧化氢与银离子的消毒过程的影响比水用一种过氧化氢或者一种银消毒时在程度上要小许多。当自来水的原始感染浓度为 $10^4$ 、 $10^5$ 和 $10^6$ 个/升时，经过与银和过氧化氢接触半小时之后，才开始完全失去活动能

力(图 3)。把原始感染降低到  $10^2 \sim 10^3$  个/升, 经过 15~20 分钟之后, 就可达到完全消毒。

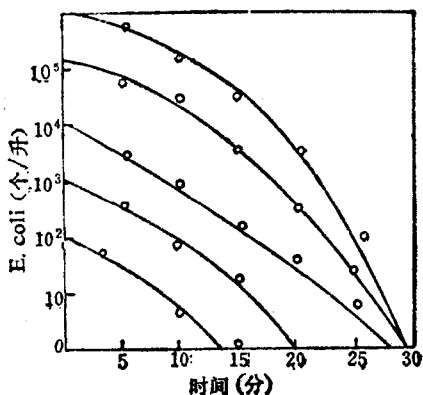


图 3 水的原始感染对水用过氧化氢(3毫克/升)和银离子(0.05毫克/升)消毒过程的影响

因此, 我们提出的联合消毒法不仅可以用来消毒水, 而且还可以用来保存水。此时, 当银和过氧化氢一起同时使用时, 水中有机物和无机物起因的杂质、未处理水的 pH、温度及原始感染对消毒过程的影响比其各自单独使用时要小得多。这证明, 所建议的方法在水处理的实践中是有其应用的前途。

### 3. 电解银溶液和过氧化氢对细菌细胞形态学的影响

任何一种物质, 当对细菌的细胞发生作用时, 不管细菌细胞的结构和功能变化如何, 细胞膜总是首先受到打击。

我们的试验表明, 电解银溶液对微生物的影响是由于离子被吸附在细胞表面的结果<sup>[35]</sup>。如果细胞膜吸附了过量的银, 则银就会渗透入内部而被细胞的浆膜挡住, 这里有细胞的主要的酶系统。银把细菌的酶封闭住, 结果细胞就死亡。

关于过氧化氢杀菌力的机理问题, 存在着许多的看法。有



些作者认为，水的消毒是由于过氧化氢具有高度的氧化性能的结果： $H_2O_2 = H_2O + 0.5O_2 + 23.45 \text{ 千卡}^{[24]}$ 。另外一些人的意见认为，水的消毒是由于降低了细胞膜的表面张力和破坏了蛋白质合成的结果<sup>[69]</sup>。过氧化氢的消毒作用是与游离羟基的活性有关。

试验的目的是研究在银和过氧化氢的作用下 E.Coli 细菌的细胞内产生的细胞形态的变化。所有的试验性检验先是在自来水的水试样中，对大肠杆菌进行研究。试验时，在检验的制剂中，大肠杆菌的细胞没有变化，其形状是杆短，末端带有圆势，旋光密度均匀，膜的轮廓清晰(见图 4)。

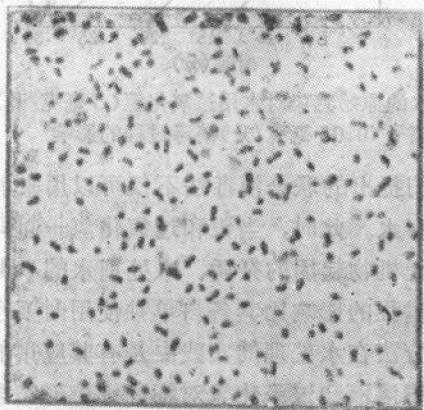


图 4 自来水试样中的 E. coli 培养物(对照)(放大 1400 倍)

在自来水中，过氧化氢对细菌细胞作用的特性表现于下：在 3 毫克/升过氧化氢的作用下，在整个试验期间(2 小时)细胞没有变化——始终处于复苏的状态。在作对比观察时，发现其结构均匀，旋光密，膜的轮廓清晰，细胞呈短杆状(见图 5)。

过氧化氢的杀菌浓度降低了细胞的显明度，其细胞浆发亮并发生退化作用，大概在停止发酵过程之后，破坏了细胞浆胶体