

**POSSIBILITIES TO DECREASE THE MICROBIOLOGICAL POLLUTION OF THE
WATER BY USING ELECTROLYSIS WITH TiO_x CERAMIC ELECTRODES**

**ŪDENS BIOLOĢISKĀ PIESĀRŅOJUMA SAMAZINĀŠANA PIELIETOJOT
ELEKTROLĪZES PROCESĀ TiO_x SATUROŠUS KERAMIKAS ELEKTRODUS**

Madars Reimanis, researcher, Mg.sc.

Rigas Tehnical university, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry

Address: Azenes 14/24, LV 1048, Riga, Latvia

Phone: 371 67089211

E-mail: madars.r@inbox.lv

Jurijs Ozoliņš, Asoc., prof., Dr.sc.ing.

Rigas Tehnical university, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry

Address: Azenes 14/24, LV 1048, Riga, Latvia

Phone: 371 67089211

E-mail: juris_oz@inbox.lv

Juris Mālers, Dr.sc.ing.

Rigas Tehnical university, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry

Address: Azenes 14/24, LV 1048, Riga, Latvia

Phone: 371 67089211

E-mail: juris_malers@ktf.rtu.lv

Atslēgas vārdi: elektrolīze, dezinfekcija, titāna oksīds, mikroorganismi

Ievads

Jebkurā ūdens sistēmā attīstās mikroorganismi – baktērijas, no kurām 95 % uzturas bioplēvē, kas veidojas un ir fiksēta uz ūdens sistēmas materiālu virsmas [1]. Bioplēvju attīstība ūdens padeves sistēmās var izraisīt ūdens krāsas, smaržas un garšas izmaiņas, cauruļu materiāla koroziju, siltumvadītspējas samazināšanos, aizaugšanu un atsevišķos gadījumos infekcijas lietojot ūdeni dzeršanai [2].

Brīvi peldošo baktēriju skaits un bioplēvju augšana ūdens apgādes sistēmās palielinās, samazinoties dezinficējošo vielu koncentrācijai, palielinoties barības vielām un korozijas produktiem ūdenī. Rezultātā ūdens apgādes sistēmas var bioloģiski piesārņoties, un ir nepieciešama papildus to apstrāde, lai samazinātu piesārņojumu un aizkavētu tā atkārtotu veidošanos.

Ūdens ozonēšana vai apstrāde ar UV starojumu ir salīdzinoši dārgas metodes, pie tam, apstrādātais ūdens nesaglabā dezinficējošo efektu. Ļoti efektīva ir ūdens termiskā apstrāde, kas savukārt maina ūdens garšu un sastāvu un ne vienmēr ir izmantojama [3]. Par efektīvām un videi draudzīgām metodēm tiek uzskatītas ūdens elektroķīmiskās apstrādes metodes [3, 4]. Elektrolīzes procesā radušies oksidanti ($O\cdot$, $OH\cdot$, $HClO$, $ClO\cdot$, H_2O_2 , O_3 , MnO^{2-} , S_2O_8) noārda ūdenī esošās organiskās un pārveido neorganiskās vielas [5]. Elektrolīzes procesā samazinās

mikrobioloģiskais piesārņojums, noārdoties organiskajām vielām un var veidoties dezinficējošas vielas, kas kavē tālāku mikroorganismu attīstību [6]. Tāpat elektrolīzes procesa laikā tiek samazināts smago metālu daudzums šķīdumā izgulsnējot tos uz katoda.

Elektrolīzes procesa efektivitāti ietekmē pielietoto elektrodu veids. Pietiekami plaši tiek izmantoti Pt, PbO₂, Ti/SnO₂ ar Sb₂O₅ piejaukumu, IrO₂, Pt-Ir, RuO₂, MnO₂, Ti/dimants ar bora piejaukumu un grafiņa elektrodu [7].

Par ļoti perspektīviem uzskata elektrodus, kas satur nestehiometrisku titāna oksīdu (TiO_x) ar kopējo formulu Ti_nO_{2n-1}, kur n ir skaitlis no 4 līdz 10. Mainoties titāna un oksīda attiecībai, izgatavošanas apstākļiem būtiski mainās arī materiāla īpašības un tā pielietojums. TiO_x ir liela izturība pret koroziju, mazs absorbcijas koeficients, laba mehāniskā izturība un atšķirībā no anatāza un rutila, kuri darbojas, kā izolējošie materiāli, uzrāda pusvadītāja un pat pusmetāliskas īpašības. Nestehiometriskā titāna oksīda īpatnējā elektriskā pretestība ir līdz pat $6,3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, kas līdzīga grafiņam [8].

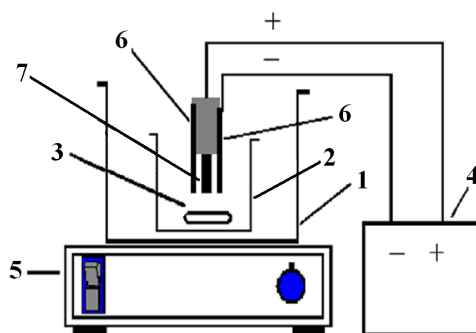
TiO_x keramiku izmanto biomateriālos, fotokatalizatoros, gāzes sensoros.

Tai pašā laikā titāna oksīdu saturošu keramikas elektrodu darbības mehānisms un atsevišķu tehnoloģisko parametru ietekme uz elektrolīzes procesa efektivitāti nav pilnībā noskaidrota.

Darba mērķis bija noskaidrot, kā mainās ūdens kvalitāte elektrolīzes laikā atkarībā no elektrodam pieliktā strāvas sprieguma un stipruma, sāļu koncentrācijas šķīdumā. Elektrolīzei tika izmantots TiO_x saturošs keramikas anods, kurš sintezēts Rīgas Biomateriālu inovāciju un attīstības centrā [9].

Eksperimentālā daļa

Pētījumu veikšanai tika izveidota elektrolīzes šūna, kas sastāv no TiO_x saturoša keramikas anoda ar laukumu 12,1 cm² un katoda, kas izgatavots no nerūsējošā tērauda, ar kopējo virsmas laukumu 18 cm², skat. 1.att. Elektrolīzes laikā šķīdums tika maisīts ar magnētisko maisītāju un tika izturēts pie pastāvīgas temperatūras 25°C.



1.attēls. Elektrolīzes iekārta. 1–termostats, 2– elektrolīzes šūna, 3–magnēts, 4–līdzstrāvas avots ar kontrolējamu spriegumu un strāvas stiprumu, 5–magnētiskais maisītājs, 6 – katods, 7 – anods

Organisko vielu daudzums ūdenī un tā izmaiņas elektrolīzes procesā tika vērtētas ar permanganāta indeksu (I_{Mn}), mg O₂/L. I_{Mn} noteikšana tika veikta pēc standarta metodes [10].

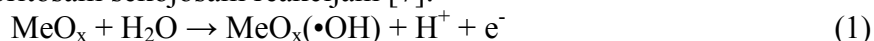
Ūdens eksperimentiem tika ņemts no atklāta ūdens baseina. Lai novērtētu elektrolīzes procesa dezinficējošo efektu un tā ietekmi uz mikroorganismu vairošanās intensitāti ūdenī tika izveidota modeļsistēma (barotne), kurā radīti apstākļi mikroorganismu attīstībai. Vispirms

tika pagatavots koncentrēts barības vielu šķīdums destilētā ūdenī, ar sastāvu: 4,55 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0,2 g/L KH_2PO_4 ; 0,1 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,1 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,1 g/L NaCl ; 2,27 g/L $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [11]. Modeļsistēmu ieguva koncentrātu atšķaidot ar 1:40 ar destilētu ūdeni un pievienojot 100 mg/L NaCl (60 mg/L Cl^- jonu).

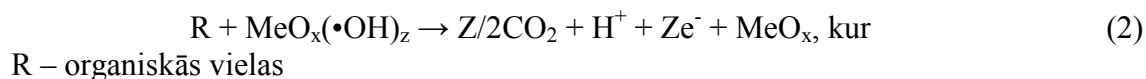
Hlora daudzumu analizējamā ūdenī noteica ar Spektrometru Jenway 6300 atbilstoši standartam ar kolorimetrisko metodi [12].

Rezultātu izvērtējums

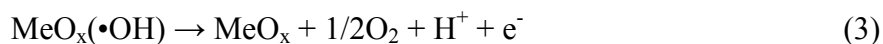
Ūdenī esošās organiskās vielas var sadalīt ar hidroksilradikāļiem, kas elektroķīmiski ģenerēti uz anoda [7]. Process vieglāk notiek, ja skābeklim ir augsts virsspriegums uz anoda virsmas, piemēram, $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$, Ti/PbO_2 . Šāda parādība varētu tikt novērota arī TiO_x saturošam keramikas anodam. Tas varētu tiek izskaidrots ar uz anoda virsmas MeO_x (Me – metāls, O – skābeklis) noritošām sekojošām reakcijām [7]:



Uz metāla oksīda virsmas izveidojās hidroksil radikālis, kurš var turpat uz virsmas vai šķīdumā sadalīt organiskās vielas (skat. 2 vienādojumu):

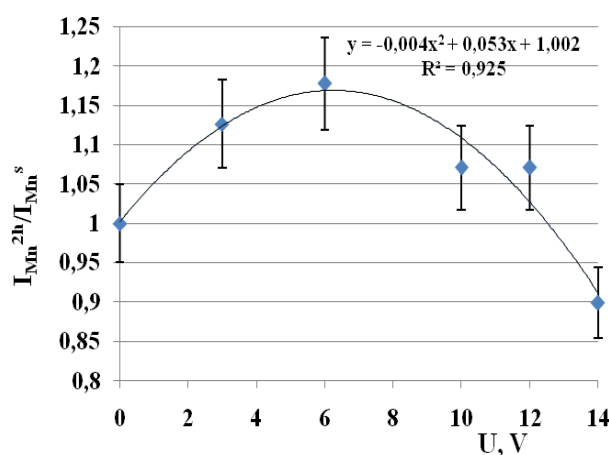


Nākošajā stadijā, palielinot anodam pielikto spriegumu (parasti vairāk par 3 V), pie metāla oksīda piesaistījušais hidroksila radikāls var sadalīties izdalot skābekli un ūdeņraža jonu:



Skābeklis ir daudz vājāks oksidētājs par hidroksila radikāli, tā izdalītais daudzums elektrolīzes procesā pieaug palielinot spriegumu. Tātad sprieguma pieaugums elektrolīzes procesā var nenodrošināt labāku organisko vielu sadalīšanos.

Veicot elektrolīzi pie dažādiem spriegumiem, ūdenim no atklāta ūdens baseina tika konstatēts, ka $I_{\text{Mn}}^{2h}/I_{\text{Mn}}^S$ attiecība (I_{Mn} pēc 2 h pret I_{Mn} sākumā) sākumā palielinās, kas skaidrojams ar to, ka elektrolīzes laikā sadalītie produkti oksidējās pilnīgāk ar permanganātu. Pēc 6 V (0,02 A) sasniegšanas $I_{\text{Mn}}^{2h}/I_{\text{Mn}}^S$ attiecība sāka samazināties un palielinot vairāk par 13 V (0,06 A) bija mazāka par 1 (skat. 2.att.). Tas būtu skaidrojams ar sadalīto organisko vielu tālāku vai pilnīgu oksidēšanu.



2.attēls. Permanganāta indeksa attiecība I_{Mn}^{2h}/I_{Mn}^S atkarība no elektrodam pielikta sprieguma U , pēc 2h

Organiskas vielas ūdenī var sadalīt arī hlora savienojumi, kas veidojās no elektroķīmiski ģenerēta hlora.

2) Elektrolīzes procesā no ūdenī esošiem hlora joniem (10-250 mg/L hlora jonu praktiski vienmēr atrodas ūdenī) veidojās hlors un hlora savienojumi, kuri ir spēcīgi oksidētāji ar dezinficējošām īpašībām (skat. 4 – 7. vienādojumu).

Hlora joni elektrolīzes laikā uz anoda virsmas var veidot hloru:



Hlors reaģējot ar ūdeni veido hlorpaskābi:



Hlorapaskābe var disociēt veidojot hipohlorītus un H^+ , šī procesa disociācijas pakāpe ir atkarīga no ūdens pH [13]:

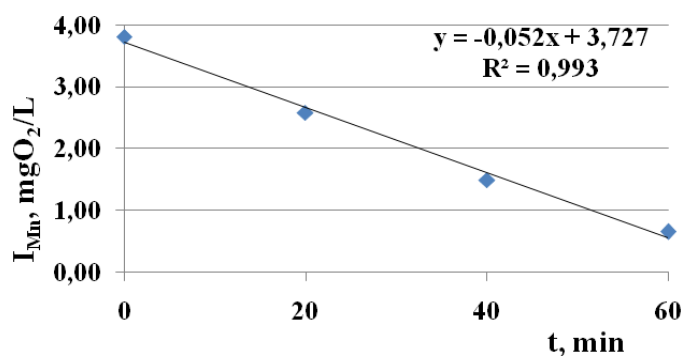


Hipohlorīti ir ļoti spēcīgi oksidētāji, kuri sadala organiskās vielas:



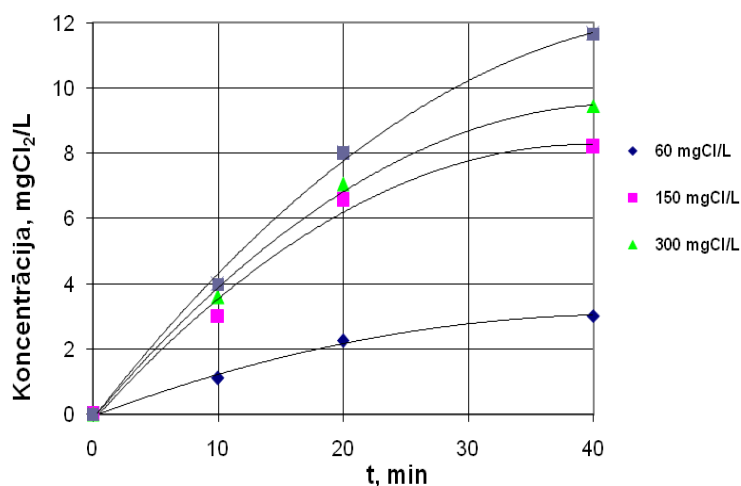
Elektrolīzes procesā izveidojušies hlora savienojumi oksidē organiskās vielas un sadalās atkal par hlora joniem. Tātad mazā daudzumā hlora joni varētu darboties, kā katalizators.

Pievienojot ūdenim 310 mg/L NaCl (lai Cl^- joni nepārsniegu dzeramajā ūdenī atļautos 250 mg/L), un elektrolizējot iegūto šķīdumu pie konstanta strāvas blīvuma j ($j = 8.3 \text{ mA/cm}^2$, pH 7, spriegums sākumā 14,3 V un beigās 18,5 V,) būtiski samazinājās I_{Mn} (skat. 3.att.). Tas nozīmē, ka hlora joni elektrolīzes procesā veicina organisko vielu sadalīšanos.

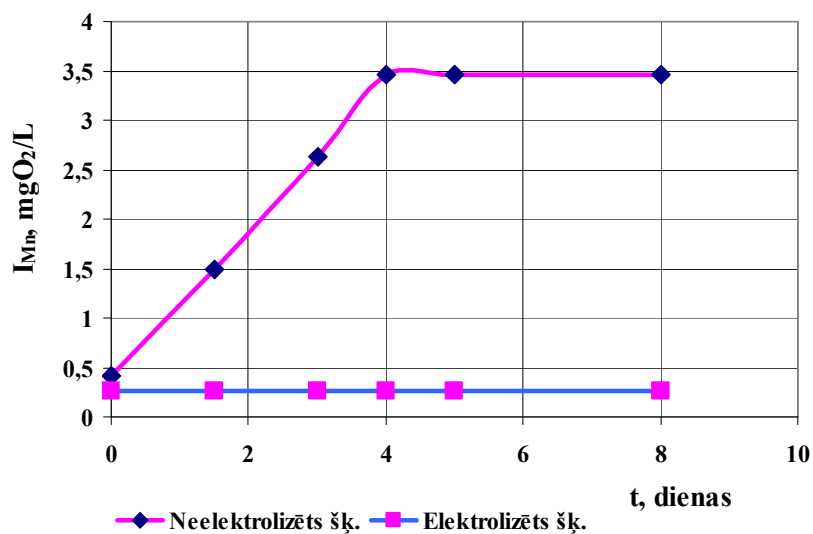


3.attēls. *Permanganāta indeksa I_{Mn} izmaiņa atkarība no elektrolīzes laika*

Tā kā dzeramajā ūdenī kopējais hlora daudzums (Cl_2 , HClO , ClO^- veidā) nedrīkst pārsniegt 0,5 mg/L, kas var izsaukt koroziju, ir svarīgi zināt cik daudz tas izdalās elektrolīzes laikā. Šķīdumiem ar dažādām hlora jonu koncentrācijām tika veikta elektrolīze pie konstanta strāvas blīvuma ($j = 8.3 \text{ mA/cm}^2$, pH 7) un noteikts izdalītā hlora daudzums (skat. 4.att.).



4.attēls. *Izdalītā kopējā hlora daudzuma izmaiņa atkarībā no elektrolīzes laika pie dažādām sākotnējā hlora jonu koncentrācijām*



5.attēls. *Permanganāta indeksa izmaiņas atkarībā no izturēšanas laika elektrolizētā un neelektrolizētā šķīdumā*

No grafika (skat. 5.att.) var secināt, ka neelektrolizētā mikroorganismu saturošā šķīdumā permanganāta indekss paaugstinās, līdz iestājas mikroorganismu augšanas stacionārā fāze. Elektrolizētā mikroorganismu šķīdumā permanganāta indekss nemainās atkarība no laika, kas norāda uz to, ka izmantojot ūdenī TiO_x saturošu keramikas elektrodu elektrolīze izraisa paliekošu dezinficējošu efektu.

Secinājumi

1. TiO_x saturošās keramikas elektrodu izmantošana elektrolīzes procesā veicina organisko vielu noārdīšanos, par ko liecina permanganāta indeksa I_{Mn} izmaiņa, kas netieši raksturo arī mikroorganismu daudzumu ūdenī.
2. TiO_x keramikas elektrodi elektrolīzes procesā ūdenī hlora jonu klātbūtne var radīt paliekošu dezinficējošu efektu, kas izpaužas kā mikroorganismu vairošanās intensitātes samazināšanās.

Literatūra

1. G.E.Kapellos, T.S.Alexiou, A.C.Payatakes. Hierarchical simulator of biofilm growth and dynamics in granular porous materials. *Advances in Water Resources*, **2007**, 30, 1648–1667.
2. N.B.Hallam, J.R.West, C.F.Forster and J.Simms. The potential for biofilm growth in water distribution systems. *Wat. Res.*, **2001**, 35(17), 4063–4071.
3. C.Feng, K.Suzuki, S.Zhao, N.Sugiura, S.Shimada, T.Maekawa. Water disinfection by electrochemical treatment. *Bioresource Technology*, **2004**, 94, 21–25.
4. R.J. Watts, M.S.Wyeth, D.D.Finn, A.L.Teel. Optimization of $\text{Ti/SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$ anode preparation for electrochemical oxidation of organic contaminants in water and wastewater. *J. Appl. Electrochem.*, **2008**, 38, 31–37.
5. A.Kraft, M.Blaschke, D.Kreysig, B.Sandt, F.Schröder and J.Rennau. Electrochemical water disinfection. Part II: Hypochlorite production from potable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits. *J. Appl. Electrochem.*, **1999**, 29, 895–902.
6. K.P.Drees, M.Abbaszadegan, R.M.Maier. Comparative electrochemical inactivation of bacteria and bacteriophage. *Water Research*, **2003**, 37, 2291–2300.
7. X.Chen, F.Gao and G.Chen. Comparison of Ti/BDD and $\text{Ti/SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$ electrodes for pollutant oxidation. *J. Appl. Electrochem.*, **2005**, 35, 185–191.
8. A.G.Mantzila, M.I.Prodromidis. Development and study of anodic Ti/TiO_2 electrodes and their potential use as impedimetric immunosensors. *Electrochimica Acta*, **2006**, 51, 3537–3542.
9. A.Pavlova, L.Berzina-Cimdina, J.Locs, D.Loca, J.Bossert. Preparation and characterisation of dense TiO_2 ceramics. *Advances in Science and Technology*, **2008**, 54, 261–264.
10. LVS EN ISO 8467:2000 L/A, „Ūdens kvalitāte - Permanganāta indeksa noteikšana”.

11. M.I.Lehtola, I.T.Miettinen, T.Vartiainen, and P.J.Martikainen. A new sensitive Bioassay for determination of microbially available phosphorus in water. *Applied and environmental microbiology*, **1999**, 65(5), 2032-2034.
12. ISO 7393/2-1985(E). Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine. Part 2: Colorimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine, for routine control purposes.
13. A.Kraft, M.Stadelmann, M.Blaschke, D.Kreysig, B Sandt, F.Schroder, J.Rennau. Electrochemical water disinfection. Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. *J. Appl. Electrochem.*, **1999**, 29, 861-868.

M.Reimanis, J.Ozoliņš, J.Mālers. Elektrolīzes procesa ietekme uz mikroorganismu vairošanos ūdenī. Darbā tika pētīta elektrolīzes procesa ietekme uz mikroorganismu vairošanos ūdenī. Kā anods elektrolīzes procesā tika izmantots speciāli sintezēts TiO_x saturošs keramikas elektrods. Organisko vielu daudzumu ūdenī un tā izmaiņas elektrolīzes procesā tika vērtētas ar permanganāta indeksu I_{Mn} , mg O_2/L .

Darbā tika konstatēts, ka palielinot strāvas blīvumu līdz $8,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ un laiku līdz 2h elektrolīzes šūnai elektrolīzes laikā I_{Mn} samazinājās par 10%. Hlorā jonu klātbūtnē I_{Mn} samazinājums sasniedz 78% pie strāvas blīvuma $8,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 1h laikā.

TiO_x saturošas keramikas elektrodu izmantošana elektrolīzes procesā veicina organisko vielu noārdīšanos, par ko liecina permanganāta indeksa I_{Mn} izmaiņa, kas netieši raksturo arī mikroorganismu daudzumu ūdenī.

TiO_x keramikas elektrodi elektrolīzes procesā hlorā jonu klātbūtnē var radīt ūdenī paliekošu dezinficējošu efektu, kas izpaužas kā mikroorganismu vairošanās intensitātes samazināšanās.

Reimanis M., Ozolins J., Malers J. Influence of electrolysis process on propagation of microorganisms in water. In this research paper influence of electrolysis process on microorganism propagation in water has been studied. Specially synthesized TiO_x containing ceramic electrode was used as an anode. The quantity of organic matter in the water was given as permanganate index I_{Mn} , mg O_2/L .

In this study it was found that if the current density is increased to $8,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ for 2 hours the I_{Mn} of the treated water decreased by 10%. If chloride ions are present during the electrolysis the decrease of I_{Mn} was more rapid using current density $8,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ I_{Mn} decreased by 78% in 1 hour.

Use of the TiO_x electrode promotes the deterioration of organic matter as indicated by changes in I_{Mn} . I_{Mn} also indirectly indicates the amount of microorganisms in the water.

Electrolysis process using a ceramic TiO_x electrode in the presence of chloride ions can create a lasting disinfectant effect that manifests as decrease in propagation intensity of microorganisms.

Реиманис М., Озолиньш Ю., Малерс Ю. Влияние процесса электролиза на образовании микроорганизмов в воде. В работе исследовалось влияние процессов электролиза на образование микроорганизмов в воде. В качестве анода в процессе электролиза использовали специально синтезированный TiO_x содержащий керамический электрод. Наличие органических веществ в воде и их изменение в процессе электролиза оценивали по изменению перманганатного индекса I_{Mn} , mg O_2/L .

В работе было установлено, что увеличение плотности тока до $8,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ и время электролиза до 2 часов I_{Mn} уменьшается в процессе электролиза на 10%. В присутствии ионов хлора уменьшение I_{Mn} достигает 78%, при плотности тока $8,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ за 1 час.

Применение TiO_x содержащего керамического электрода способствует разложению органических веществ, о чем свидетельствует изменение значений I_{Mn} , косвенно характеризующий количество микроорганизмов в воде. Керамические электроды на основе TiO_x в процессе электролиза в присутствии ионов хлора могут создать в воде остаточный дезинфицирующий эффект, который проявляется как уменьшение интенсивности роста микроорганизмов в воде.