

高峰,高升,陈涛,等.次氯酸钠电解工艺动力学调控及在污水处理中消毒效果[J].环境工程技术学报,2024,14(2):633-641.

GAO F,GAO S,CHEN T,et al.Kinetic control of sodium hypochlorite electrolysis process and disinfection effect in sewage treatment[J].Journal of Environmental Engineering Technology, 2024, 14(2): 633-641.

# 次氯酸钠电解工艺动力学调控及在污水处理中消毒效果

高峰,高升\*,陈涛,李毓,年正,严程,王重阳

中国电建集团昆明勘测设计研究院有限公司

**摘要** 为提升次氯酸钠电解工艺的产氯量和满足城镇污水处理站深度处理单元出水的消毒要求,从反应动力学角度,探究次氯酸钠电解工艺的电解参数如盐水浓度、电流密度和电解温度对次氯酸钠生产过程的影响,分析深度处理单元出水水质对次氯酸钠消毒效果的影响,明晰电解参数和出水水质的影响机制。结果表明:当盐水浓度、电流密度、电解温度和电解时间分别为 40 g/L、20 A/dm<sup>2</sup>、32 °C 和 2.5 h 时,能够有效控制温度影响、析氯电位、歧化反应和活化能,并使次氯酸钠产量提高到 9.28 g/L。当次氯酸钠的投加量至少为 5 mg/L 和控制接触反应时间为 5 min 时,次氯酸钠对粪大肠杆菌群的灭菌性比其对 COD 和氨氮的氧化性更占竞争优势,并将水样中粪大肠杆菌菌群数减少至 10<sup>2.97</sup> 个/L,达到了 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 排放标准中细菌学指标要求。

**关键词** 电解质;次氯酸钠;电流效率;电解反应;次氯酸钠消毒

中图分类号: X703

文章编号: 1674-991X(2024)02-0633-09

doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20230572

## Kinetic control of sodium hypochlorite electrolysis process and disinfection effect in sewage treatment

GAO Feng, GAO Sheng\*, CHEN Tao, LI Yu, NIAN Zheng, YAN Cheng, WANG Chongyang

Power China Kunming Survey, Design and Research Institute Company Limited

**Abstract** In order to increase the chlorine production of sodium hypochlorite electrolysis process and meet the disinfection requirements of effluent from the advanced treatment unit in township sewage treatment station, from the perspective of reaction kinetics, the influence of electrolytic parameters such as saline concentration, current density and electrolytic temperature on the production process of sodium hypochlorite was investigated, and the influence of effluent quality of the advanced treatment unit on the disinfection effect of sodium hypochlorite was analyzed, to clarify the influence mechanism of electrolytic parameters and effluent quality. The results showed that the temperature effect, chlorine evolution potential, disproportionation reaction and activation energy could be effectively controlled by adjusting the saline concentration, current density, electrolytic temperature and time to 40 g/L, 20 A/dm<sup>2</sup>, 32 °C and 2.5 h, respectively, and then the yield of sodium hypochlorite could be increased to 9.28 g/L. When the dosage of sodium hypochlorite was at least 5 mg/L and the contact reaction time was 5 min, the sterilization performance of sodium hypochlorite against fecal coliform groups in denitrification filter effluent was more competitive than its oxidation performance of COD and ammonium, and could reduce the number of fecal coliform groups in water samples to 10<sup>2.97</sup> L<sup>-1</sup>, and finally meet the bacteria index requirements of A-level standard of *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Waste-water Treatment Plant* (GB 18918-2002).

**Key words** electrolytes; sodium hypochlorite; current efficiency; electrolytic reaction; sodium hypochlorite disinfection

饮用水和污水处理的出水中病原菌给公共卫生系统带来较大威胁,保障用水安全刻不容缓。消毒是水处理后的出水排入自然环境的最后一道关卡,

其通过杀灭出水中有害病原微生物来保证用水安全<sup>[1]</sup>。氯化消毒法是人类采用最早、应用最广泛的一种消毒方式。常用的氯化消毒剂包括氯气、二氧化氯和

收稿日期:2023-08-02

基金项目:云南省基础研究计划专项面上项目(202301AT070457);工业生态与环境工程教育部重点实验室开放课题(KLIEEE-20-03);中国电建集团昆明勘测设计研究院有限公司科技创新计划项目(KD-ZDYF2022-003)

作者简介:高峰(1984—),男,讲师,博士,研究方向为饮用水深度处理和污水生物处理过程仿真与强化, xiaogao0859@126.com

\* 责任作者:高升(1984—),男,教授级高工,研究方向为水环境污染治理及水处理过程强化, 411541265@qq.com

次氯酸钠等<sup>[2]</sup>。与其他氯化消毒剂相比,次氯酸钠具有杀菌迅速、广谱、抑菌持续时间长及不存在泄漏风险等优点,常应用于城市给水处理厂、居民小区二次供水、污水处理厂、医院生活污水处理设施等领域的消毒环节<sup>[3-4]</sup>。现有的次氯酸钠生产方法主要包括化学法和电解法,前者可通过将氯气通入氢氧化钠溶液进而生成次氯酸钠,虽然获取途径简便,但是杂质较多,无法确保产品质量,而且运输成本较大,存在一定安全隐患;相比于化学生产法,电解法可在现场通过电化学反应生产次氯酸钠,电解原料简单易取,操作安全可控,且不需要考虑产品的贮存问题<sup>[5]</sup>。如浙江宋六陵水厂采用次氯酸钠电解工艺,前期投资费用为 600 万元,启动运行后消毒环节的成本相比于采购次氯酸钠溶液,每年可节约生产成本 100 万元以上<sup>[6]</sup>。

近年来,次氯酸钠电解工艺不仅应用于大型污水处理厂、医院卫生和农田灌溉的消毒环节,还逐渐受到城镇污水处理站、游泳池及居民小区的二次供水设施中水池(水箱)等需氯量不大的中小型消毒场所的关注<sup>[7]</sup>。然而,关键电解参数如盐水浓度、电流密度和温度等,会影响次氯酸钠电解工艺的产氯效果。现有的研究成果大多基于表观试验来调试次氯酸钠电解工艺的电解参数<sup>[8-10]</sup>,鲜有从反应动力学角度来分析关键电解参数对次氯酸钠产生过程的影响,以深入了解这些参数与生成的次氯酸钠浓度之间的关系,导致次氯酸钠电解工艺的产氯效率偏低。除了电解参数以外,次氯酸钠的消毒效果也是限制次氯酸钠电解工艺实际应用的主要因素之一。我国现行的 GB 50014—2021《室外排水设计标准》仅建议污水处理设施二级出水的投氯量应根据试验资料确定,或是以 5~15 mg/L 作为技术参考范围,尚未明确深度处理单元出水的投氯量和消毒时间,更缺少深度处理单元的出水有机物和氨氮对消毒过程影响的研究。若投加的次氯酸钠浓度偏低,不仅达不到杀菌目的,还会因为出水存在的还原性物质(如 COD 和氨氮等),引起次氯酸钠的消耗,难以满足再生水回用的细菌学指标要求;若投加的次氯酸钠浓度过高,不仅增加药耗成本,而且余氯会与水中前体物反应,生成大量卤代消毒副产物,对水生态系统安全及人类健康产生潜在威胁<sup>[11]</sup>。如何有效解决深度处理单元的次氯酸钠消毒效果低的问题,并减少有机物和氨氮等对消毒效果产生的不利影响,已成为污水处理设施提标改造、保障再生水回用安全面临的一项重要课题。因此,开展深度处理单元出水水质对次氯酸钠消毒过程影响试验研究,为污水深度

处理单元更合理地运行次氯酸钠消毒设施提供技术参考,具有重要的现实意义。

综上所述,现阶段次氯酸钠电解技术存在关键电解参数对次氯酸钠生产过程影响的内在联系认识不够深入,主要外部因素如深度处理单元出水水质对次氯酸钠消毒过程影响研究不够深入,使得次氯酸钠产率和灭菌效果欠佳。笔者从动力学角度分析关键电解参数对次氯酸钠产量的调控作用,并考察污水处理设施的深度处理单元出水水质对次氯酸钠杀菌过程的影响,找出最佳的运行方案和投氯方式,以期为指导次氯酸钠电解工艺的高效产氯和精准投氯提供科学的依据,同时还有助于推动次氯酸钠电解工艺在城镇污水处理站深度处理单元的应用。

## 1 材料与方法

### 1.1 次氯酸钠电解工艺

本试验采用的次氯酸钠电解工艺装置主要通过自主设计并组装形成,包括盐水罐、扁长型无隔膜电解槽、整流器、电极和次氯酸钠储液罐(图 1)。电解工艺中整流器的直流电压为 0~4.5 V,电流为 0~30 A。电解槽为 PE 材质,电极购自江苏舒尔泰工业科技有限公司,并在阳极采用表层涂覆了二氧化钌涂层的钛基材;阴极采用钛材料,以防止电极的结垢和腐蚀。电极组由 10 组面积相同的阴阳极板(1.0 dm<sup>2</sup>/片)并联组成,电极板间距 5.0 mm。

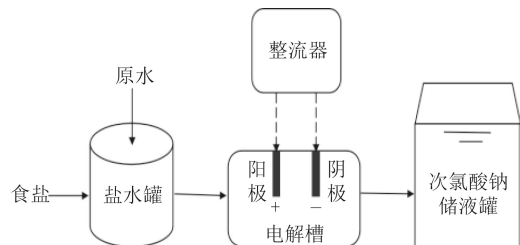


图 1 次氯酸钠电解工艺示意

Fig.1 Schematic diagram of sodium hypochlorite electrolysis process

次氯酸钠电解工艺主要是通过向电解槽内投加一定量的盐水,利用阴阳两极发生的电解反应产生次氯酸钠和 H<sub>2</sub>;通过电解反应,移动到阳极的氯离子会失去电子,生成氯气(Cl<sub>2</sub>);Cl<sub>2</sub>又会发生水解反应,生成次氯酸(HClO);HClO与氢氧化钠发生中和反应,从而产生次氯酸钠。

### 1.2 试验材料

试验所用电解质原材料主要有无碘盐(中盐金坛盐化有限责任公司),其中氯化钠纯度为 99.5%;氯化铁(国药集团化学试剂有限公司)和溴化钠(罗恩化学试剂有限公司)纯度分别为 99.0% 和 99.5%;采

用硫代硫酸钠标准溶液滴定次氯酸钠浓度,所用硫代硫酸钠纯度为95%~98%,浓硫酸与碘化钾纯度均为99%,购置于国药集团化学试剂有限公司。

试验过程中,使用PCII型便携式测氯仪(美国哈希公司)测定有效氯和余氯浓度;根据GB/T 5750—2023《生活饮用水标准检验方法》的离子色谱法测定氯酸盐和高氯酸盐浓度;采用GL-660型多参数水质快速测定仪(山东格林凯瑞精密仪器有限公司)测定溶液中COD和氨氮等水质指标;采用万分之一电子天平(上海仪电科学仪器股份有限公司)称量药粉质量;采用PHS-3E型pH检测计测定溶液pH;采用多管发酵法检测水中粪大肠杆菌群数。

研究深度处理单元出水水质对次氯酸钠消毒过程影响所用的水样取自某城镇污水处理站的反硝化滤池出水,其水质参数如表1所示。

表1 某城镇污水处理站的反硝化滤池出水水质

Table 1 Effluent quality of denitrification filter in a township wastewater treatment station

COD/(mg/L)	氨氮浓度/(mg/L)	pH	粪大肠杆菌群数/(个/L)
(15~32)±5	(0.8~3.6)±0.1	(6.4~7.2)±0.2	(2.9×10 <sup>4</sup> ~3.5×10 <sup>4</sup> )±5×10 <sup>2</sup>

### 1.3 电解参数对电解产生次氯酸钠过程的影响

考察不同盐水浓度、电流密度和电解温度对次氯酸钠电解工艺产氯过程的影响,以及污水处理站二级出水水质对次氯酸钠杀灭粪大肠杆菌群效果的影响。为了消除偶然性、人为操作过失等引起的试验误差,每种试验条件设置3个平行,每个平行试验的样品测定1次,取算术平均值作为检测结果。当3个平行样的检测结果存在明显差距时,加测2个平行试验,舍去平行样的最大值和最小值后,再取剩余3个样的算术平均值,以确保检测结果质量。

#### 1.3.1 盐水浓度的影响

分别称取0.1、0.2、0.3、0.4和0.5 kg无碘盐,充分搅拌使其溶解于10 L纯水,以确保盐水浓度分别为10、20、30、40、50 g/L。分别以上述盐水作为电解质,连续电解3 h,考察该试验条件对电解产生的次氯酸钠浓度和电解槽温度的影响。

#### 1.3.2 电流密度的影响

在1.3.1节基础上,通过调整次氯酸钠电解工艺的直流电压和电流,设置电解槽的电流密度分别为5、10、15、20和25 A/dm<sup>2</sup>,考察该试验条件对电解产生次氯酸钠过程的影响。

#### 1.3.3 电解温度的影响

在1.3.2节基础上,通过冷水槽和加温棒辅助调节盐水溶液初始温度分别为16、20、24和28℃,考

察在盐水溶液不同的初始温度下电解槽温度变化对电解产生次氯酸钠过程的影响。

#### 1.3.4 消毒剂投加量对消毒效果的影响

以某城镇污水处理站的反硝化滤池出水为研究对象,采用烧杯试验,考察消毒过程中次氯酸钠投加量分别为1、2、3、4、5和6 mg/L时,对水样中粪大肠杆菌群数对数(lgn)、COD和氨氮浓度的影响。

### 1.4 计算方法

#### 1.4.1 电解过程中电流效率、电能消耗和次氯酸钠生成反应速率的表达式

##### 1.4.1.1 电流效率

由于电流效率为电解过程中实测的次氯酸钠浓度与理论的次氯酸钠浓度的比值,且理论的次氯酸钠浓度与电极电量或电流与电解时间乘积成正比(法拉第定律),因此可按下式计算电流效率:

$$\eta = \frac{C}{C_0} = \frac{C}{(I \times t \times q) / (F \times V)} \quad (1)$$

式中: $\eta$ 为电流效率,%; $C$ 为实测的次氯酸钠浓度,mg/L; $C_0$ 为理论的次氯酸钠浓度,mg/L; $I$ 为电流,A; $t$ 为电解时间,s; $q$ 为氯气的电化学当量,35 500 mg/mol; $F$ 为法拉第常数,96 500 C/mol; $V$ 为电解液的体积,L。

##### 1.4.1.2 电能消耗

由于电能消耗为电解过程中产生单位次氯酸钠所消耗的电能,因此可按式计算电能消耗:

$$P = \frac{U \times I}{C \times Q} \quad (2)$$

式中: $P$ 为电能消耗,kW·h/g; $U$ 为直流电压,V; $Q$ 为电解液的流量,L/h。

##### 1.4.1.3 次氯酸钠生成反应速率

电解反应简化为下式:



由于盐水电解生成次氯酸钠属于一级反应,设初始时刻Cl<sup>-</sup>和ClO<sup>-</sup>浓度分别为 $M_0$ 和0, $t$ 时刻Cl<sup>-</sup>和ClO<sup>-</sup>浓度分别为 $M_0 - M_t$ 和 $M_t$ ,则盐水反应速率的微分表达式: $-d(M_0 - M_t)/dt = k(M_0 - M_t)$ 。将该方程进行积分并整理可得:

$$\ln[M_0 / (M_0 - M_t)] = kt \quad (4)$$

式中 $k$ 为电解反应速率常数,h<sup>-1</sup>。

通过线性回归将 $\ln[M_0 / (M_0 - M_t)]$ 与 $t$ 作图,可求出 $k$ ,从而能够定量反映电解参数对次氯酸钠生成反应速率的影响。

#### 1.4.2 温度与电解反应生成次氯酸钠速率的函数关系

电解反应中次氯酸钠生成速率的微分表达式:

$$\frac{dC}{dt} = bC \quad (5)$$

式中  $b$  为考虑了温度影响的次氯酸钠生成速率常数,  $\text{h}^{-1}$ 。

由阿伦尼乌斯公式可知:

$$\ln|b| = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (6)$$

式中:  $E_a$  为表观活化能,  $\text{kJ/mol}$ ;  $R$  为摩尔气体常数, 取  $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $T$  为热力学温度,  $\text{K}$ ;  $A$  为指前因子常数, 表示活化分子 (或离子) 有效碰撞次数的因子<sup>[12]</sup>,  $\text{h}^{-1}$ 。

由式 (5) 可知, 将  $C$  与  $t$  作图, 并以曲线中  $C_{i-1}$  至  $C_i$  的线性连接作切线, 求出对应切线的斜率 ( $b_i$ ); 再将  $b_i$  代入式 (6), 通过最小二乘法对  $\ln|b_i|$  和  $1/T$  作线性回归以求出  $E_a$ , 即可定量反映温度与次氯酸钠生成速率的关系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 盐水浓度对电解工艺产氯过程的影响

不同盐水浓度下次氯酸钠电解工艺产生的次氯酸钠浓度和电解槽温度随电解时间延长的变化如图 2 所示。由图 2(a) 可知, 当盐水浓度为 10~30 g/L 时, 次氯酸钠浓度均随着电解时间增加而提高; 而当盐水浓度为 40 和 50 g/L 时, 在电解时间增加至 2.5 和 3.0 h 时, 次氯酸钠浓度上升趋势变缓, 分别为 2 774.5 和 2 895.0 mg/L, 说明随着电解时间延长, 盐水浓度越高对次氯酸钠浓度产生速率的促进作用越弱。由图 2(b) 可知, 随着电解时间增加, 电解槽温度呈升高趋势, 造成次氯酸钠溶解度下降, 导致次氯酸钠生成量下降, 这与许友仁<sup>[13]</sup>的研究结果相同。此外, 在相同的电解时间下, 盐水浓度越大, 电解槽温度越高, 且电解槽温度稳定所需电解时间也越长。当盐水浓度为 50 g/L 时, 电解 2.5 h 可使电解槽温度最高达到  $38.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。这是因为电解过程属于吸热反应, 盐水浓度越大, 单位体积的盐水溶液吸收的热量越多, 导致电解反应时间较长和电解槽温度上升更高; 而当盐水浓度为 10~30 g/L 时, 由于电解过程中温度最高为  $30.6 \text{ }^\circ\text{C}$ , 温度对次氯酸钠溶解度影响较小, 故次氯酸钠浓度随电解时间延长而持续增加, 这与图 2(a) 的研究结果一致。

为了进一步分析盐水浓度对次氯酸钠浓度影响的规律, 采用非线性多项式对图 2(a) 的次氯酸钠浓度与电解时间的关系曲线进行拟合, 并将拟合的次氯酸钠生成反应动力学方程归纳如表 2 所示。根据表 2 可知, 在盐水浓度为 10~30 g/L 时, 次氯酸钠浓度与电解时间始终呈线性关系, 说明在此类条件下次氯酸钠的生成过程主要受盐水的电解产氯反应控

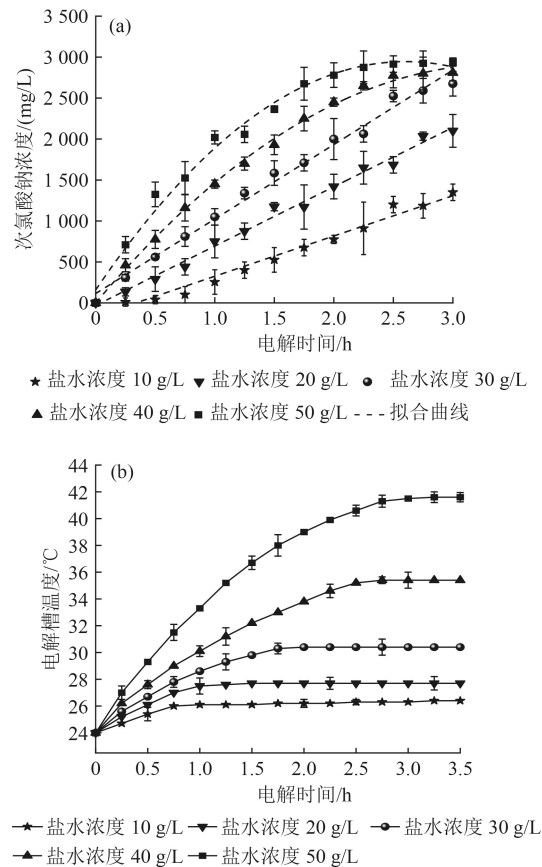


图 2 在不同盐水浓度下次氯酸钠浓度和电解槽温度与电解时间的关系

Fig.2 Interrelation between sodium hypochlorite concentration and bath temperature with electrolysis time at different saline concentrations

制。当盐水浓度为 40~50 g/L 时, 次氯酸钠浓度与电解时间呈非线性关系, 其二次多项方程通用表达式为  $y = y_{0,i} + a_i t + b_i t^2$ ; 意味着次氯酸钠浓度积累可能同时受到 2 个反应过程影响, 同时上述二次多项方程表达式还会使次氯酸钠的减少量逐渐大于其产生量, 造成次氯酸钠在阳极电流下损失。由图 2(a) 也可以看出, 在盐水浓度为 40~50 g/L 时, 次氯酸钠浓度与电解时间的关系先呈线性, 后为非线性 ( $t \geq 2.5 \text{ h}$ ), 最终均平缓趋于一个定值。Llanos 等<sup>[14]</sup>研究发现, 在高浓度电解质环境下,  $\text{ClO}^-$  容易发生歧化反应 [式 (7)], 生成高价态氯, 例如  $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{HCl}$  等。高盐水浓度 (40 和 50 g/L) 对歧化反应的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 在盐水浓度为 50 g/L 时, 随着电解时间延长, 歧化反应速率较快, 生成更多  $\text{HCl}$ , 使溶液 pH 迅速下降, 造成  $\text{HClO}$  浓度增加, 加剧歧化反应产生较多的氯酸钠和高氯酸钠 [式 (8)~式 (10)]。

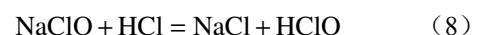


表 2 不同盐水浓度下次氯酸钠浓度曲线的拟合方程

Table 2 Fitting equations of sodium hypochlorite concentration curve under different saline concentrations

序号	盐水浓度/(g/L)	曲线拟合方程	参数取值	R <sup>2</sup>
1	10	$y = y_{0,i} + a_i t$	$y_{0,1}=165.9, a_1=491.4$	0.973
2	20		$y_{0,2}=-30, a_2=724.1$	0.992
3	30		$y_{0,3}=114.9, a_3=908.8$	0.989
4	40	$y = y_{0,i} + a_i t + b_i t^2$	$y_{0,4}=32, a_4=1\ 716.3, b_4=-252.8$	0.997
5	50		$y_{0,5}=159.5, a_5=2\ 141.3, b_5=-411.5$	0.988

注:  $i$ 表示在不同盐水浓度下次氯酸钠浓度曲线拟合方程对应的序号, 依次为1、2、3、4和5。

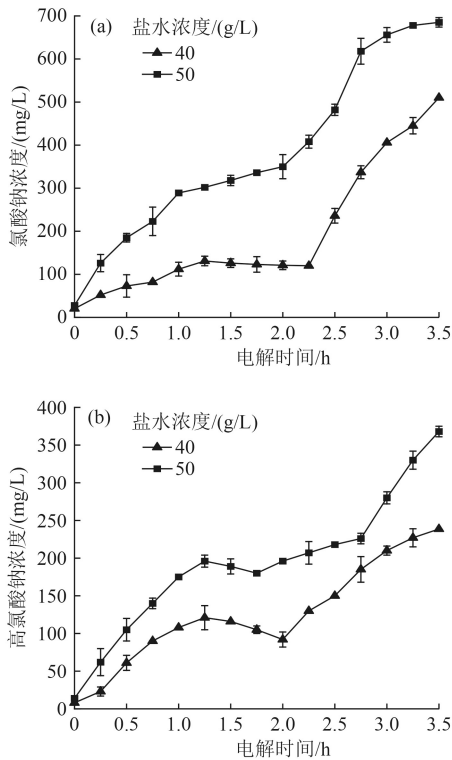


图 3 在高盐水浓度下次氯酸钠和高氯酸钠浓度曲线

Fig.3 Concentration curve of sodium chlorate and sodium perchlorate at high saline concentrations



综上所述, 考虑盐水浓度越大, 电解槽温度越高, 且更易引起次氯酸钠溶解度下降、电耗增加及歧化反应增强, 因此适宜的电解条件: 盐水浓度为 40 g/L 和电解质溶液温度为 24 °C 时, 电解时间为 2.5 h, 此时次氯酸钠产量较高(2 774.5 mg/L)。

### 2.2 电流密度对电解工艺产氯过程影响

根据 2.1 节, 选取初始盐水浓度为 40 g/L, 当电流密度分别为 5、10、15、20 和 25 A/dm<sup>2</sup> 时, 随电解时间的增加, 工艺中盐水浓度变化如图 4 所示。

由图 4 可知, 随着电流密度增大, 盐水浓度下降速率逐渐增加。当电解时间为 2.5 h 和盐水温度为 24 °C 时, 在电流密度分别为 15、20 和 25 A/dm<sup>2</sup> 条件下, 盐水浓度下降曲线呈先快后慢趋势, 最后分别

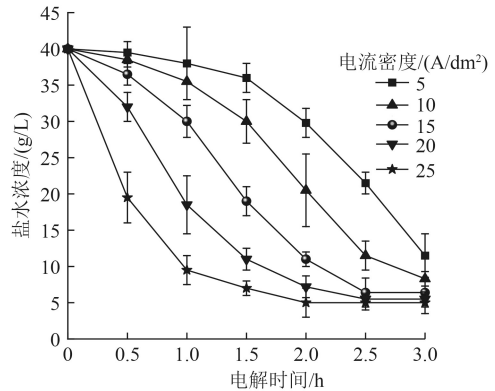


图 4 不同电流密度下盐水浓度的变化

Fig.4 Concentration curve of electrolyte at different current densities

停留在为 6.3、6.1 和 6.0 g/L。说明随着电解时间延长, 氯化钠不断被消耗, 使液相中电子移动速度逐渐降低即电阻升高, 造成电极表面的极化作用增强, 限制电化学反应的进一步发生, 最终导致盐水的电解效率下降。

在盐水浓度为 40 g/L、电流密度为 20 A/dm<sup>2</sup>、盐水温度为 24 °C 下, 次氯酸钠浓度、电流效率和电能消耗随电解时间变化如图 5 所示。由图 5(a) 可知, 随着电解时间从 0 到 3 h, 次氯酸钠浓度呈现先快速上升后下降趋势, 而相应的电流效率则呈现先缓慢下降再迅速降低趋势。同时, 由图 5(b) 可知, 电流效率下降意味着电解质浓度减少, 造成电解液的电阻增大, 导致电能消耗升高。Dong 等<sup>[15]</sup> 研究发现, 氯离子与水分子对阳极表面的活性位点存在竞争吸附关系: 当初始氯离子浓度较高时, 大量氯离子会与活性位点吸附, 表现出较高的析氯电流效率; 随着电解反应的进行, 氯离子浓度不断下降, 活性位点对氯离子的吸附量相应减少, 而对水分子的吸附量增大, 引起析氯电流效率降低, 并导致析氧电流效率增加。因此, 为确保电流效率不低于 70%, 且电能消耗不超过 6.3 kW·h/g, 适宜的电解时间应为 2.5 h, 此时产生的次氯酸钠浓度为 4.67 g/L。

为明确电流密度对盐水电解反应动力学影响,

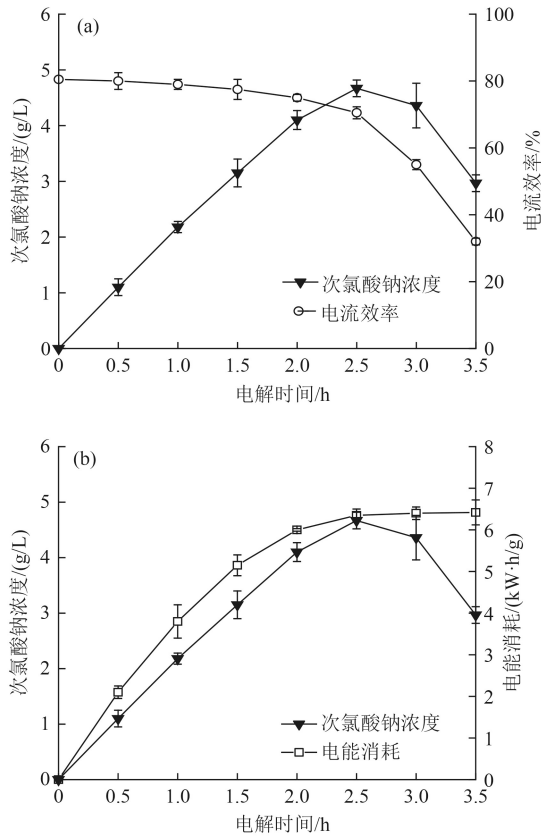


图 5 次氯酸钠浓度、电流效率和电能消耗与电解时间的关系

Fig.5 Relation between sodium hypochlorite concentration, current efficiency and electronic consumption with electrolysis time

基于图 4 通过线性拟合出不同电流密度下盐水浓度变化率的自然对数与电解时间的关系, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 不同电流密度下  $\ln[M_0/(M_0-M_t)]$  与  $t$  呈线性关系。此外, 由表 3 的动力学方程拟合结果可知, 电解反应速率常数( $k$ )随电流密度增大而增加, 且  $R^2$  均大于 0.915, 说明电解反应动力学的曲线拟合效果较好。对表 3 中的电流密度( $J$ )与  $k$  进行拟合, 得到二者的函数关系式:

$$k = 0.0079J^{0.764} \quad (11)$$

综上所述, 考虑到电流密度和电解时间过大, 会引起电能消耗增加、阳极表面的析氯电流效率降低、 $k$  值难以进一步提高等问题, 导致盐水的电解效率下降。因此, 电流密度为 20 A/dm<sup>2</sup> 和电解时间为 2.5 h, 适宜作为次氯酸钠电解工艺参数之一。

### 2.3 电解温度对电解工艺产氯过程影响

在 2.2 节基础上, 考察当盐水浓度为 40 g/L 时, 在电流密度和电解时间分别为 20 A/dm<sup>2</sup> 和 2.5 h 条件下, 电解槽温度与电解产生次氯酸钠浓度的关系, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 在各电解液初始

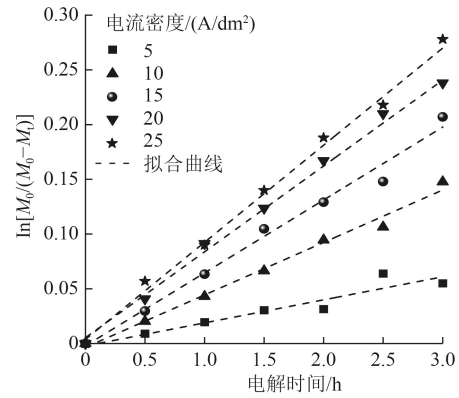


图 6 不同电流密度下盐水浓度变化率的自然对数  $\ln[M_0/(M_0-M_t)]$  与电解时间的关系

Fig.6 Relation between natural logarithm of saline concentration  $\ln[M_0/(M_0-M_t)]$  and electrolysis time at different current densities

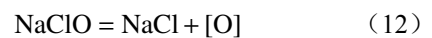
表 3 不同电流密度下盐水浓度变化率的自然对数  $\ln[M_0/(M_0-M_t)]$  与电解时间( $t$ )的拟合方程

Table 3 Fitting equations of the interrelation between natural logarithm of saline concentration  $\ln[M_0/(M_0-M_t)]$  and electrolysis time ( $t$ ) at different current densities

序号	电流密度/(A/dm <sup>2</sup> )	曲线拟合方程	$k$	$R^2$
1	5	$\ln[M_0/(M_0-M_t)] = kt$	0.021	0.915
2	10		0.048	0.990
3	15		0.067	0.985
4	20		0.078	0.992
5	25		0.083	0.997

注: 同表 2。

温度下, 次氯酸钠浓度随温度上升呈先增后减的趋势; 而在相同的电解槽温度下, 次氯酸钠浓度随电解液初始温度的升高而增加。当电解液初始温度为 24 ℃ 时, 电解槽温度升高至 32 ℃ 时, 电解产生的次氯酸钠浓度最高, 达到 9.28 g/L。当电解液初始温度在 16~24 ℃ 时, 由于析氯电位较高, 需要延长电解时间以增加电解槽内溶液温度, 进而提高次氯酸钠浓度。然而, 过高的电解液初始温度 ( $\geq 28$  ℃), 又会增强析氯与析氧的竞争反应, 同时造成电解槽的阳极生成的氯气溶解度下降, 导致次氯酸钠浓度减少。有研究表明, 次氯酸钠稳定性不高, 在常温下会自发分解 (属于吸热反应)<sup>[16]</sup>, 因此增大电解液温度会进一步推动相关的分解反应正向进行[式(12)和式(13)]。



为深入了解电解槽温度对电解生产次氯酸钠过程的影响, 将电解液初始温度为 24 ℃ 下各次氯酸钠浓度的切线斜率( $b_i$ )代入式 (6), 通过  $\ln|b_i|$  和  $1/T$  的

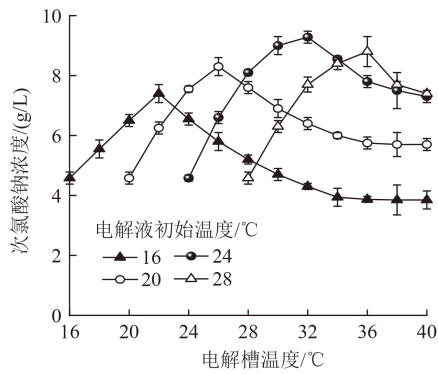


图 7 在不同电解液初始温度下电解过程中  
电解槽温度与次氯酸钠浓度的关系

Fig.7 Relation between bath temperature and sodium hypochlorite concentration in electrolytic process at different initial temperature of electrolyte

线性拟合求出  $E_a$  (表 4)。由表 4 可见, 当电解液温度小于 32 °C 时,  $E_a$  较高, 为 43.6 kJ/mol, 且  $R^2$  为 0.92, 即线性函数拟合较好。根据碰撞理论可知, 仅当 2 个分子“遭遇”发生多次碰撞后, 才能反应生成新的化学物质。因此, 增加温度进而引起电解过程次氯酸钠浓度先增大后降低的原因是: 当电解液温度较低时, 由于 2 个 NaClO 分子“遭遇”碰撞发生化学反应, 需要克服的  $E_a$  较高, 因此 NaClO 能够稳定存在于溶剂分子即  $H_2O$  形成的“保护层”内, 不易发生化学反应; 而当电解液温度超过 32 °C 时,  $E_a$  降低为 17.4 kJ/mol, 增强了 NaClO 分子的扩散运动, 提高了分子间碰撞概率, 促使 NaClO 发生分解[式 (12)]。此外, 依据原子杂化轨道理论可知, 由于 HClO 中 O 原子产生  $sp^3$  杂化, 使得 H 原子表现出较强的极化性, 造成 Cl—O 键能较低。因此升高温度极易引起 Cl—O 键的断裂, 加速 HClO 歧化反应的发生, 最终导致次氯酸钠产量下降。

表 4 不同电解槽温度下电解生成次氯酸钠的  
反应速率常数及其表观活化能

Table 4 Reaction rate constant and its apparent activation energy of sodium hypochlorite at different bath temperatures

T/K	b/h <sup>-1</sup>	ln b	lnA	$E_a$ /(kJ/mol)	$R^2$
299	1.225	0.203			
301	1.020	0.019			
303	0.305	-1.187	-145.4	43.6	0.92
305	0.075	-2.590			
307	-0.419	-0.871			
309	-0.250	-1.386			
311	-0.219	-1.521	-57.8	17.4	0.96
313	-0.131	-2.036			

考虑到电解液初始温度过低或过高, 存在析氯电位较高或析氯与析氧的竞争反应, 会导致次氯酸钠产量减少。此外, 电解槽温度过高还会使  $E_a$  降至 17.4 kJ/mol, 造成歧化反应发生。因此, 当盐水浓度为 40 g/L 时, 选择最适宜的电解条件, 即电解液初始温度为 24 °C、电流密度为 20 A/dm<sup>2</sup>、电解时间为 2.5, 将电解液温度控制在 32 °C 左右, 此时次氯酸钠产量能够达到 9.28 g/L。

### 2.4 消毒剂投加量对消毒过程影响

根据 1.3.4 节, 将浓度分别为 1、2、3、4、5 和 6 mg/L 的次氯酸钠溶液依次与反硝化滤池的出水进行接触反应, 考察出水水质对次氯酸钠消毒效果的影响。由图 8 可知, 粪大肠杆菌群数对数 (lg $n$ ) 随次氯酸钠浓度和接触反应时间增加均呈下降趋势。GB 18918—2002 一级 A 排放标准中 lg $n$  ≤ 3.0, 即当次氯酸钠浓度为 1~3 mg/L 时, 需要至少 30 min 的消毒时间; 当次氯酸钠浓度为 4 mg/L 时, 需要至少 12.5 min 的消毒时间; 当次氯酸钠浓度高于 5 mg/L 时, 在 5 min 内即可完成消毒。

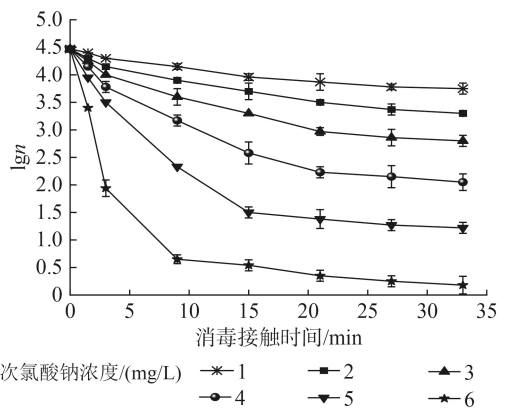


图 8 不同次氯酸钠投加量下粪大肠杆菌群数 (lg $n$ ) 与  
消毒时间的关系

Fig.8 Interrelation between the logarithm of fecal coliform (lg $n$ ) and disinfection time at different dosage of sodium hypochlorite

图 9 为消毒过程中 lg  $n$  与出水 COD 和氨氮浓度的关系。从图 9 可看出, 随出水 COD 和氨氮浓度增加, 次氯酸钠对粪大肠杆菌的杀灭效果均呈现下降趋势; COD 和氨氮与粪大肠杆菌群, 均会造成次氯酸钠的消耗, 其过程的主要特点如下: 1) 当出水 COD 和氨氮浓度分别为 32.0 和 3.6 mg/L 时 (即反硝化滤池的最高出水水质), 应确保次氯酸钠投加量为 5 mg/L 和消毒时间为 5 min, 才能使出水中 lg $n$  满足 GB 18918—2002 一级 A 排放标准; 2) COD 和氨氮对次氯酸钠消毒过程影响存在一定差别, 表现在当次氯酸钠投加量偏低时, 通过延长消毒时间能够近

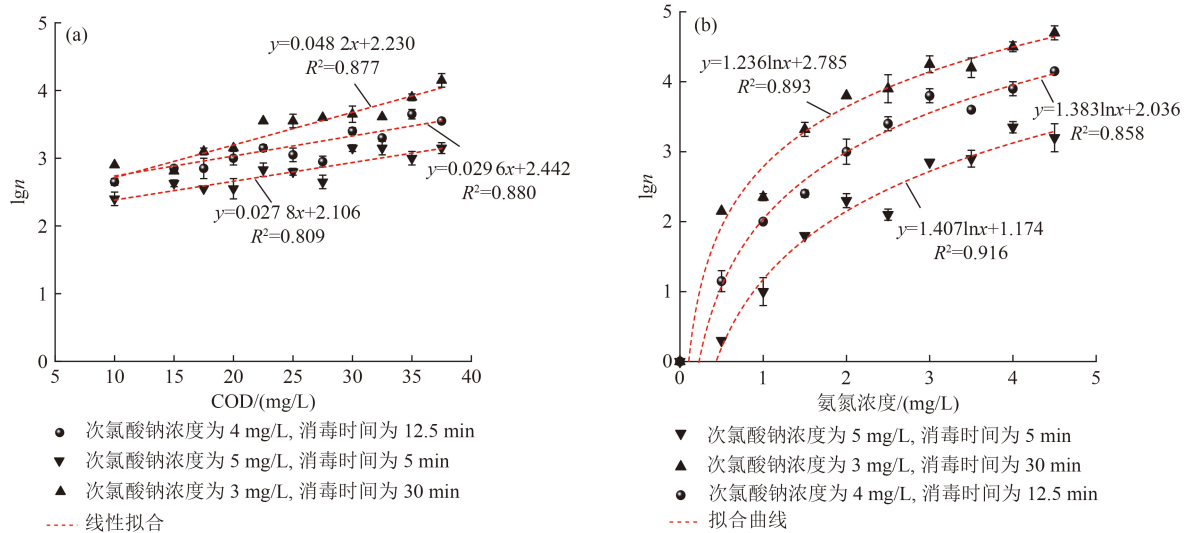


图 9 不同次氯酸钠投加量和消毒时间下粪大肠杆菌群数对数 (lgn) 与出水水质的关系

Fig.9 Interrelation between the logarithm of fecal coliform (lgn) and effluent quality at different dosages and disinfection time

乎完全氧化氨氮, 而仅当次氯酸钠投加量为 5 mg/L 时, 才能够克服 COD 的影响, 将 lgn 减至 3.0 以下。有研究表明, 向含有氨氮的生活用水中投加次氯酸钠后, 氨氮会被氧化成氯胺即一氯胺和二氯胺; 若继续增大投氯量和延长反应时间, 这些氯胺产物还会氧化为氮气<sup>[17]</sup>, 从而进一步降低氨氮浓度。同时, 随着反应时间的延长, 一氯胺和二氯胺又可经过可逆反应生成次氯酸, 持续发挥消毒作用。此外, 深度处理单元的出水 COD 组分大多由溶解性难降解有机物构成, 其中含有大量芳香环烃或碳氧双键的化合物, 而低浓度次氯酸钠对这些芳香族化合物的氧化作用较弱。因此, 图 9(a) 显示即使延长了次氯酸钠消毒时间, 也难以进一步将 COD 氧化至 10 mg/L 以下。

综上所述, 考虑反硝化滤池出水水质对消毒过程的影响, 采用次氯酸钠投加量为 5 mg/L、消毒时间为 5 min 作为最佳的次氯酸钠投加方式, 该条件下能够将 lgn 降至 2.97, 满足 GB 18918—2002 一级 A 排放标准要求。

### 3 结论

(1) 盐水浓度对电解工艺产氯过程同时受到电解槽温度变化和歧化反应参与的 2 个反应过程影响, 造成较高的盐水浓度下次氯酸钠生成速率减缓。电解工艺产氯过程中, 氯离子与水分子对阳极表面的活性位点存在竞争吸附关系, 是造成电解过程中电流效率下降和电能消耗的关键因素。

(2) 盐水初始温度低于 24 °C 或过高 28 °C, 会分别由于析氯电位较高或析氯与析氧的竞争反应, 导

致次氯酸钠产量减少。电解槽温度过高会引起  $E_a$  降低, 造成 HClO 歧化反应加速, 导致次氯酸钠生成速率下降。次氯酸钠电解工艺最适宜的电解参数: 盐水浓度为 40 g/L, 电流密度为 20 A/dm<sup>2</sup>, 温度调节为 32 °C, 电解时间 2.5 h, 该条件下次氯酸钠产量可达 9.28 g/L。

(3) 次氯酸钠对污水处理设施深度处理单元出水水质杀菌时, 杀菌过程 COD 和氨氮与粪大肠杆菌群会共同竞争对次氯酸钠的反应, 导致灭菌效果降低。在低浓度次氯酸钠投加量下, 通过延长消毒时间可彻底氧化氨氮; 而由于深度处理单元的出水 COD 大多由溶解性难降解有机物构成, 仅能通过增大次氯酸钠投加量来克服 COD 影响。污水处理站深度处理单元杀菌的最佳投氯消毒方式: 次氯酸钠投加量为 5 mg/L、消毒时间为 5 min, 此条件下可将粪大肠杆菌群数降至  $10^{2.97}$  个/L。

### 参考文献

- [1] 张崇森, 苗艳辉, 张庆珮, 等. 氯消毒和紫外消毒对城市污水处理厂二沉池出水中粪大肠菌群耐药性的影响 [J]. 环境科学研究, 2014, 27(4): 422-426.  
ZHANG C M, MIAO Y H, ZHANG Q P, et al. Effects of chlorination and ultraviolet disinfection on antibiotic resistance of fecal coliforms in secondary settling tank effluent of municipal wastewater treatment plant [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(4): 422-426.
- [2] SILLANPÄÄ M, NCIBI M C, MATILAINEN A, et al. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: a comprehensive review [J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 54-71.
- [3] 董欣杨, 刘为. 医院生活污水回用处理工艺的参数确定及工程

- 应用效果[J]. 环境工程技术学报, 2020, 10(2): 267-272.
- DONG X Y, LIU W. Parameter determination and engineering application of water reuse technology in hospital domestic sewage treatment[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2020, 10(2): 267-272.
- [ 4 ] 王慕, 谈振娇, 李激, 等. 城镇污水处理厂次氯酸钠消毒效果的影响因素研究[J]. 中国给水排水, 2021, 37(1): 22-27.
- WANG M, TAN Z J, LI J, et al. Influence factors of sodium hypochlorite disinfection performance in municipal wastewater treatment plant[J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(1): 22-27.
- [ 5 ] 汪红访, 张翠玲, 唐玉霖, 等. 次氯酸钠发生器及在水处理中的应用研究进展[J]. 当代化工研究, 2018(9): 16-18.
- WANG H F, ZHANG C L, TANG Y L, et al. Research progress on sodium hypochlorite generator and its application in water treatment[J]. *Modern Chemical Research*, 2018(9): 16-18.
- [ 6 ] ZHANG H Y, ZHAO L T, LIU D B, et al. Early period corrosion and scaling characteristics of ductile iron pipe for ground water supply with sodium hypochlorite disinfection[J]. *Water Research*, 2020, 176: 115742.
- [ 7 ] WANG J, SHEN J, YE D, et al. Disinfection technology of hospital wastes and wastewater: suggestions for disinfection strategy during coronavirus Disease 2019 (COVID-19) pandemic in China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 262: 114665.
- [ 8 ] 王晓晴. 电解制备次氯酸钠消毒水的工艺及应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [ 9 ] HUANG X, QU Y, CID C A, et al. Electrochemical disinfection of toilet wastewater using wastewater electrolysis cell[J]. *Water Research*, 2016, 92: 164-172.
- [ 10 ] 徐万昌, 贾燕南, 邬晓梅, 等. 村镇饮用水不同次氯酸钠消毒模式对比研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2019, 17(2): 139-144.
- XU W C, JIA Y N, WU X M, et al. Comparative study on different sodium hypochlorite disinfection patterns of rural drinking water[J]. *Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research*, 2019, 17(2): 139-144.
- [ 11 ] JENKINS S. Technology profile: sodium hypochlorite chemical production[J]. *Chemical Engineering*, 2013, 120(4): 37.
- [ 12 ] 袁渭康, 朱开宏. 化学反应工程分析[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1995.
- [ 13 ] 许友仁. 次氯酸钠电解发生器的电极降温问题[J]. 中国消毒学杂志, 1995, 12(2): 8.
- XU Y R. Electrode cooling problem of sodium hypochlorite electrolytic generator[J]. *Chinese Journal of Disinfection*, 1995, 12(2): 8.
- [ 14 ] LLANOS J, MORALEDA I, SÁEZ C, et al. Electrochemical production of perchlorate as an alternative for the valorization of brines[J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 637-643.
- [ 15 ] DONG H, YU W L, HOFFMANN M R. Mixed metal oxide electrodes and the chlorine evolution reaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(38): 20745-20761.
- [ 16 ] 苏瑜, 罗鑫龙, 马德埭, 等. 次氯酸钠水溶液稳定性及增稠体系研究[J]. 精细化工, 2000, 17(12): 708-710.
- SU Y, LUO X L, MA D F, et al. Study of the stability of aqueous sodium hypochlorite solution and thickened system[J]. *Fine Chemicals*, 2000, 17(12): 708-710.
- [ 17 ] TCHOBANOGLOUS G, BURTON F L, STENSEL H D. Wastewater engineering: treatment and reuse[M]. 4th ed. Boston: McGraw-Hill, 2003. ⊗