

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.20.006

次氯酸钠用于饮用水消毒时副产物风险和控制

陈宏源¹, 赵奇特^{1,2}, 张凯风¹

(1. 马赫内托特殊阳极<苏州>有限公司, 江苏 苏州 215126; 2. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘 要: 近年来,在饮用水消毒领域,次氯酸钠消毒法已开始部分取代以液氯投加为主的传统氯化消毒法,并展现出一定优势。然而,由于其体系的特殊性,次氯酸钠消毒副产物的种类、浓度及其影响因素也与其他氯化消毒法存在差异。首先介绍了氯化消毒法副产物问题的共性,之后探讨了基于次氯酸钠的氯化消毒法副产物的特殊性,并详细分析了分别基于商品次氯酸钠溶液投加和电解在线生成次氯酸钠两种氯化消毒法对消毒副产物生成的影响,以及国内外饮用水消毒副产物的相关标准与规定,最后指出现场电解制取次氯酸钠更有可能成为饮用水消毒的最佳选择。

关键词: 次氯酸钠; 自来水; 消毒; 消毒副产物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)20-0034-07

Risk and Control of By-products in Drinking Water Disinfection with Sodium Hypochlorite

CHEN Hong-yuan¹, ZHAO Qi-te^{1,2}, ZHANG Kai-feng¹

(1. MAGNETO Special Anodes <Suzhou> Co. Ltd., Suzhou 215126, China; 2. School of Materials Science & Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: In recent years, sodium hypochlorite (NaClO) solution began to use for replacing liquid chlorine in drinking water disinfection, and exhibited effect superiority to a certain extent. However, there exists difference for the disinfection by-product (DBP) species, concentrations and influences between NaClO disinfection and other chlorine disinfection methods due to the chemical particularity of this disinfection method. In this review, the universality of DBPs in chlorine disinfection methods was firstly introduced, and the particularities of NaClO disinfection were discussed. The special implications and controlling strategies of DBPs in drinking water disinfection by using commercial NaClO solution and on-site NaClO generators, and the relative standards by domestic and overseas for drinking water disinfection were introduced in details. Comparing with other disinfection methods, on-site NaClO generating method may be the best choose for drinking water disinfection in waterworks.

Key words: sodium hypochlorite; tap water; disinfection; disinfection by-product (DBP)

截至目前,传统的基于次氯酸/次氯酸根杀菌机理的氯化消毒工艺,由于具有较高的杀菌效率和较

低的生产、运营成本,仍然占据了饮用水消毒市场的较大份额。由于液氯本身的毒性及其运输、存储难

度较大的特性,自来水厂纷纷寻求更安全的消毒方法。目前次氯酸钠是主要的候选方法之一,并在越来越多的自来水厂得到使用。现有的次氯酸钠制取方式包括商品次氯酸钠和现场电解制取次氯酸钠,均基于氯气与氢氧化钠溶液的反应。

有所不同的是,商品次氯酸钠主要使用液碱氯化法(以碱液喷淋吸收氯气)生产,而电解法中最常见的无隔膜电解工艺则是通过电解氯化钠水溶液,在阳极生成氯气而在阴极生成氢氧化钠,二者在溶液中发生上述反应生成次氯酸钠。目前国内大部分次氯酸钠仍依靠液碱氯化法生产,该方法的关键是控制反应温度^[1],因为该反应是放热反应,反应温度必须控制在20~30℃,超过35℃则会导致次氯酸钠分解加剧。此外,该反应需要在低压下进行以利于碱液对氯气的有效吸收,同时还需要控制pH值在12以上,以抑制次氯酸钠的分解。现场电解制取次氯酸钠通常使用3%的食盐水电解,获得安全的低浓度(0.8%)的次氯酸钠水溶液^[2]。在投加使用方面,商品次氯酸钠溶液的浓度较高,难以保证投加的均匀性和添加量控制,且投加孔容易结垢堵塞,此外由于制备技术原因,商品次氯酸钠溶液通常含有过量的游离碱,易引起自来水pH值上升。现场制备次氯酸钠则一般无这些问题,可获得较纯的次氯酸钠水溶液。

无论碱液氯化法还是现场电解制备法,所获得的次氯酸钠用于消毒时均有副产物问题。为此,综述商品次氯酸钠和现场电解次氯酸钠用于饮用水消毒时的副产物问题,重点讨论后者的各类影响因素,并给出可能的解决思路。

1 商品次氯酸钠溶液的副产物问题与控制

商品次氯酸钠溶液的消毒副产物主要分为有机副产物和无机副产物两类,前者主要来自次氯酸钠和水中腐殖质等有机物的反应,后者则主要来自制备过程中的副反应和运输、保存过程中次氯酸钠的分解反应。

1.1 有机副产物

与液氯和其他基于次氯酸钠/次氯酸灭活机理的氯化消毒剂一样,次氯酸钠在用于饮用水消毒时也会产生以三卤甲烷、卤乙酸和诱变剂MX为主的有机消毒副产物。不同的研究对次氯酸钠是否能够降低此类污染物的结论存在差异。有研究认为,次氯酸钠在水中不会像液氯一样产生游离态分子氯,

从而在消毒过程中不会发生分子氯引发的氯化化合反应生成三氯甲烷^[3],且缺乏游离氯的次氯酸钠水溶液可有效降低三氯乙酸的含量^[4]。此外,与常规液氯消毒一样,通过控制水中有机物的含量减少次氯酸钠与有机物的接触,可在一定程度上降低水中有机消毒副产物的生成量。然而,试验表明,与液氯相比,商品次氯酸钠溶液对三卤甲烷和卤乙酸的浓度变化有一定影响,相关的研究结论并不一致。

pH值(依靠游离碱浓度调节)也会影响消毒效率和副产物三卤甲烷浓度,较高的游离碱浓度不仅降低了消毒效率而且容易导致三卤甲烷浓度上升,同时也增加了产品成本^[5]。但是基于次氯酸钠产品稳定性的考虑,游离碱浓度不能太低。国家标准《次氯酸钠》(GB 19106—2013)规定,次氯酸钠消毒液产品中游离碱的浓度为0.1%~1.0%。投加次氯酸钠溶液时水力停留时间不宜超过48h,进水pH值应控制在6.5~8.5之间,提高pH值不仅会导致余氯浓度下降,还会引起三氯甲烷浓度上升。此外,有机物和氨氮的含量对三氯甲烷浓度的上升分别存在正负影响,有机物浓度升高会促进三卤甲烷和四氯化碳的产生,而氨氮则会抑制三卤甲烷含量上升^[6]。次氯酸钠投加浓度的升高仅会引起三卤甲烷和三氯乙醛浓度略微上升,生成的四氯化碳浓度较低且呈无规则波动。总体而言,针对此类消毒副产物,目前通用的方法是在前道工艺中尽可能消除水体有机物,以降低有效氯与水体残余有机物反应生成有机消毒副产物的浓度。

1.2 无机副产物

除有机卤代化合物副产物外,次氯酸钠相对于液氯,还会形成一类独特的副产物:无机高价氯氧离子,包括亚氯酸根、氯酸根和高氯酸根,但这一点经常被忽视,国家饮用水标准中对应用次氯酸钠溶液消毒时饮用水出水也并无相关浓度限制。由于商品次氯酸钠溶液生产时通常来自于氯碱工业中氯气和氢氧化钠的简单混合,对原料缺乏控制,导致高价氯氧根甚至毒性更高的溴酸根离子浓度经常较高。有研究表明,商品次氯酸钠溶液初始氯酸盐含量即有5g/L^[7],其产生机理仍主要是过氯化反应和次氯酸钠自身的分解反应。这些反应在40℃以上会剧烈进行并导致pH值显著下降,为抑制这些副反应,需要将溶液pH值维持在11以上。其中次氯酸根的歧化反应平衡常数非常大,反应效果取决于温度和

反应速度。日本有研究表明,不同的商品次氯酸钠还含有浓度为 $0.17 \sim 33.00 \text{ mg/L}$ 的高氯酸根^[8]。由此可知,商品次氯酸钠溶液产品的不稳定性在其保存和使用过程中,均会导致高价氯氧离子副产物的出现。在产品生产后的第一周,有效氯衰减和氯酸钠浓度上升均较快,但之后变化趋于平缓。次氯酸钠在保存过程中因光照等原因而使温度升高时,还会与氧气发生反应产生氯酸钠副产物,使其浓度显著升高。

有研究指出,在放置两年后商品次氯酸钠水溶液中氯酸钠浓度最高可达 260 g/L ,溴酸盐浓度同时达到 414 mg/L ^[8]。因此,次氯酸钠水溶液应尽可能在短时间内使用,以避免亚氯酸根、氯酸根和高氯酸根等高价氯氧离子副产物的产生。国家标准《次氯酸钠》(GB 19106—2013)要求,次氯酸钠溶液需要保存在阴凉、通风的仓库,且需要避免阳光直射。但是,标准对保存时间并未做出相关要求。美国自来水厂协会(AWWA)规定:①商品次氯酸钠要标明生产日期,尽可能在生产后马上使用;②使用和保存时次氯酸钠的浓度尽量低,稀释一倍即可使保存期间的高氯酸盐浓度降低至稀释前的 $1/7$;③保存期间,次氯酸钠溶液 pH 值需控制在 $11 \sim 13$ 范围内,pH 值低于 11 有助于生成氯酸盐,高于 13 有助于生成高氯酸盐;④需尽可能去除溶液中的杂质金属离子;⑤保存温度尽可能低于 15°C ,每降低 5°C 可将次氯酸钠分解速度降低 50%;⑥严格控制次氯酸钠生产工艺相关参数,以避免生产过程中产生氯酸盐。

2 电解制取次氯酸钠的副产物问题及控制

2.1 应用现状

与商品次氯酸钠溶液相比,现场电解制取次氯酸钠 pH 值不高(pH 值为 $9 \sim 10$),但浓度较低,一定程度上抵消了前者因浓度过高对稳定性的影响,且通常即产即用,次氯酸钠分解产生氯酸盐的问题相对较小,储存的问题也得到一定缓解。由于具有便捷性、安全性等一系列优势,现场电解制取次氯酸钠溶液消毒工艺近年来得到了快速推广。据了解,韩国 30% 的自来水厂消毒采用现场电解次氯酸钠发生器。2007 年美国自来水厂协会的一项调查显示,30% 的自来水厂使用次氯酸钠消毒,其中约 6% 使用在线电解次氯酸钠消毒^[9],而美国国家环保局的第三轮未规范污染物监测规程(2013—2015)则指出在向其明确告知消毒方法的自来水厂中,有 15%

选择在线电解次氯酸钠消毒方法。在我国也有越来越多的不同规模自来水厂开始选择该方法进行饮用水消毒。

2.2 消毒副产物及其影响因素

除了与其他氯化消毒法一样在消毒过程中可能会产生三卤甲烷、卤乙酸和诱变剂 MX 外,现场电解制取次氯酸钠溶液由于其特殊的生产环境也会产生高价氯氧离子副产物,且副产物的影响条件与工业生产次氯酸钠溶液存在较大不同。根据美国自来水厂协会公布的数据,对于现场电解制取次氯酸钠溶液的装置,每生产 1 mg/L 次氯酸钠同时产生 $5 \sim 90 \mu\text{g/L}$ 氯酸盐。对于次氯酸钠水溶液,在不同 pH 值条件下其主要的稳定存在离子与化合物不同,强酸环境下以氯气形式存在,弱酸至中性环境下则主要是次氯酸,强碱环境下为次氯酸根。电解食盐水生成次氯酸钠时,阳极区由于产生氢离子,对应低 pH 值的酸性环境,阴极区则因主反应为析氢会产生氢氧根而维持高 pH 值的碱性环境。

现有的研究结果认为,电解食盐水生成次氯酸钠过程中,除了次氯酸钠和次氯酸本身的化学反应生成氯酸根外,阳极表面还可能发生电化学反应生成高价氯氧化合物、溴氧化合物或离子^[10]。电解反应不同的条件对无机副产物生成浓度影响较大,包括电解环境(温度、电流密度、电解质浓度、成分、pH 值等)、电解槽设计(极间距、流速、电极面积等)以及电极种类等。

① 电解质的影响

电解液的 pH 值对氯酸根副产物生成浓度的影响主要来源于氯酸根生成途径在不同 pH 值下的变化。在使用镀铂钛电极时,当 pH 值较低时,随 pH 值的升高,电解相同时间产生的氯酸根浓度也在慢慢提高,但当 $\text{pH} > 7.2$ 时,再升高 pH 值,电解相同时间后得到的氯酸根浓度不再升高而基本保持恒定,这可能是由于低 pH 值下氯酸盐由次氯酸氧化产生,而高 pH 值下则由更稳定的次氯酸根氧化产生,前者的氧化还原平衡电位(0.97 V)高于后者(0.46 V),电解过程中阳极侧氧化还原电位低的反应更容易发生,也即高 pH 值下次氯酸根相对于低 pH 值下次氯酸更容易被氧化为氯酸根^[11]。随着 pH 值的提高,次氯酸根与次氯酸的比例逐渐变大,当次氯酸根浓度达到稳定值时,进一步提高 pH 值便对氯酸根浓度不再产生影响。

温度对氯酸根和高氯酸根的影响首先体现在温度升高促进 NaClO 生成 NaClO_3 反应的发生上,而温度过低通常会提高电极的电解电位,从而容易诱发氯离子直接氧化、次氯酸氧化和次氯酸根生成氯酸根的反应^[12]。通常,最佳的电解次氯酸钠消毒温度应控制在 $20 \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

原料盐水中氯化钠的浓度与高氯酸根的浓度变化呈相反关系,这一现象在低浓度和高浓度^[10]的盐水电解中均有发现,原因可能是丰富的氯离子和溶液中生成的活性氧与羟基自由基反应,从而使氯酸根进一步被氧化生成高氯酸根的几率下降。氯酸根浓度在稀盐水中随盐水浓度升高先快速上升再缓慢下降,其原因可能是低浓度条件下随盐水浓度上升,有效氯和氯酸根的浓度都会线性升高,但当盐水浓度高到一定值时,阳极表面优先氧化氯离子生成氯气,而不是氧化次氯酸根或直接氧化氯离子生成氯酸根,从而导致氯酸根浓度随盐水浓度增高出现下降趋势^[13]。

② 电解工艺的影响

电解工艺的电流密度、电解时间和电解槽的设计,对氯酸根、高氯酸根和溴酸根的浓度有较大影响。对于有机消毒副产物,随电流密度增大,产生的有效氯增多,卤化反应加剧,其浓度上升。无机消毒副产物溴酸盐随电解时间的变化也存在类似现象^[14]。在极稀的盐水中(氯浓度在 50 mg/L 以下),随电解时间的延长,有效氯达到饱和后即开始转变为氯酸根和高氯酸根,最终大部分氯都会转化为氯酸根和少量高氯酸根。然而在常见的现场电解次氯酸钠所需高氯化钠浓度(浓度为3%的食盐水)下,虽然有效氯未达到饱和,但在 120 min 内不同的钛电极均表现出氯酸根和次氯酸根浓度线性上升的现象^[15]。在稀盐水(4 g/L 氯化钠)的环境下,不同电流密度电解一定时间后,钎系涂层钛电极的有效氯生成电流效率差异不大,但氯酸盐生成电流效率随电流密度的增大而逐渐上升,这表明电流密度对氯酸盐生成电流效率有显著影响^[12],实际生产时需要通过控制电流密度和电解时间以降低氯酸根和次氯酸根的生成量。此外,极间距对溴酸盐副产物的浓度也存在一定影响,其主要原因可能是极间距小会导致极板间电场强度增大,离子扩散速度加快,溴更容易被氧化为溴酸根^[14]。但是,极间距的增大会引起槽电压的上升,对系统的节能运行不利,因此,极

间距的确定不仅要考虑节能还要权衡副产物可能造成的影响。

通过类似氯碱工业中的离子膜电解产生氯气之后溶于水或与阴极产生的氢氧化钠溶液生成次氯酸或次氯酸钠,在美国被称为高强度次氯酸钠发生器,在我国目前也有多个厂家出售相关设备。有研究表明,此种装置不会产生氯酸盐,但是测试样本过少,在饮用水消毒应用中的实际效果尚需要大量的现场数据支持。

③ 电极的影响

作为现场电解制取次氯酸钠的核心部件,电极对消毒副产物有较大的影响,不同的电极产生的三卤甲烷、卤乙酸和溴酸盐等氯化消毒副产物,以及氯酸盐、亚氯酸盐等次氯酸钠消毒副产物的浓度均有较大差异。虽然钛电极相对于石墨电极会产生浓度更高的三氯甲烷($1.5 \sim 2$ 倍),但是石墨电极溶解速率过高,因此规定必须使用钛电极。有学者对镀铂钛电极、二氧化铈涂层钛电极、二氧化钽涂层钛电极在产生相同有效氯浓度(10 mg/L)条件下需要的时间及消毒副产物的生成进行比较,结果表明,二氧化钽涂层钛电极与二氧化铈涂层钛电极差异不大,短时间内有效氯即可达到目标浓度;而镀铂钛电极则需要 $10 \sim 15$ 倍于前两者的时间才能达到有效氯目标浓度,且在不加预过滤工艺条件下水体三卤甲烷浓度为前两者的近 1.4 倍,总有机碳含量也高于前两者;研究还表明,二氧化铈涂层电极达到有效氯规定浓度的时间略高于二氧化钽涂层电极,水体中的卤乙酸和总有机碳含量也同样略高于二氧化钽,表明减少接触时间有助于降低氯化消毒有机副产物的浓度^[16]。

由于析氯析氧电位的差异,不同的电极在电解食盐水生成次氯酸钠时,不仅会引起槽压和析氯效率的差异,还会影响无机高价氯氧离子副产物的浓度。钛涂二氧化钽、钛涂二氧化铈和钛镀铂三种不同的电极,在稀硫酸里测得的析氧电位依次从低到高,对应的有效氯浓度则从高到低,氯酸盐浓度从低到高,表明相同条件下电极的反应电位越低,产生的有效氯浓度就越高,而高价氯氧离子副产物浓度也越低^[16-17]。其他电极研究也得到了类似结论,但是镀铂钛电极和镀二氧化铅钛电极由于具有较高的消毒副产物产生效率和较低的析氯效率,被认为不宜作为饮用水消毒处理的阳极材料^[15]。掺硼金刚

石(BDD)电极电位较高,曾是水处理电极的热门候选材料,但有研究表明,在电解饮用水消毒时,BDD 电极产生的高氯酸根浓度比二氧化钨涂层钛电极等高两个数量级,主要原因是 BDD 电极具有更高的电解电位,对氯离子的氧化性更强。比较钨钛混合氧化物涂层钛电极和 BDD 电极在稀氯化钠水溶液中电解的氯酸根和高氯酸根副产物浓度时也得到了类似结论^[18]。

溴酸盐副产物的产生机理与氯酸盐类似。对 BDD 电极、钛镀铂电极、钛涂铂钨电极和钨钛氧化物涂层钛电极的研究表明,四种电极电解产生的溴酸盐浓度依次由高到低,其中 BDD 电极产生的溴酸盐浓度几乎十倍于其他三种电极,而其他三种差异并不大,其原因应与 BDD 产生更高浓度的羟基自由基强烈氧化溴离子所致^[14]。然而,相关研究者没有测定四种电极实际使用中的析氯析氧电位和析氯效率,实际上这四种电极的析氧析氯电位与溴酸盐浓度也存在相同的大小关系,析氯电位上升会导致析氯效率下降以及溴酸盐浓度的升高。

综上所述,对于有机消毒副产物的控制,现有可供选择的钛电极很难有所突破,仍需依赖前道处理尽可能除去水体中的残余有机物,而对于无机消毒副产物,使用同时具有低析氯电位和高析氧电位的钛电极,可最大限度地降低高价氯氧根和溴酸根的

浓度,而镀铂钛和 BDD 等电极电位较高的工业电极则不适宜应用于饮用水中。在电解操作中,低电流密度、高盐浓度和较短的停留时间有助于降低次氯酸钠溶液的氯酸盐生成浓度。

2.3 电极材料毒理学

目前,现场电解制取次氯酸钠广泛使用且经多方认证合格的阳极为钛基氧化物涂层电极,阴极则通常是纯钛。日本等一些国家对钨和钛电极的生物安全性存在极大怀疑,因此习惯使用他们认为更安全的铂镀层/涂层阳极。根据目前广泛使用电极的化学成分可以推测,因电极溶出而进入饮用水中的杂质离子所含金属元素可能包括钛、钨、铌、铂、钽五种。

如果没有意外情况(氟离子、有机物、贫氯环境等),电解食盐水次氯酸钠发生器中钛阳极的寿命通常大于 5 年,在寿命周期内,钛阳极及其表面的重金属对饮用水的影响基本可以忽略不计。

综合分析,在不考虑消毒副产物的条件下,电解制备次氯酸钠的电极上常见的钨、铌、钛、铂、钽五种元素,对饮用水均不构成毒性,因此,目前涂层钛电极仍然是现场电解生成次氯酸钠的必需电极。

3 法律法规现状

关于次氯酸钠消毒,国内已有的相关标准与规范见表 1。

表 1 我国关于次氯酸钠用于饮用水消毒的相关标准与规范

Tab. 1 Relative standards for NaClO disinfection in drinking water in China

标准名称	标准编号	状态
《生活饮用水卫生标准》	GB 5749—2006	强制标准
《次氯酸钠》	GB 19106—2013	第一章和第七章为强制标准,其余为推荐标准
《次氯酸钠发生器安全与卫生标准》	GB 28233—2011	强制标准
《饮用水化学处理剂卫生安全性评价》	GB/T 17218—1998	推荐标准
《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》	GB/T 5750.10—2006	推荐标准
《生活饮用水消毒剂和消毒设备卫生安全评价规范》(试行)		行业标准
《食用盐卫生标准》	GB 2721—2003	强制标准
《次氯酸钠发生器》	GB 12176—90	已作废
《环境保护产品技术要求 电解法次氯酸钠发生器》	HJ/T 258—2006	推荐标准

针对现场电解制备次氯酸钠用于饮用水消毒,我国现有的关于次氯酸钠发生器的强行标准仅有《次氯酸钠发生器安全与卫生标准》(GB 28233—2011),其适用范围包括一般环境表面消毒、饮食器具消毒、果蔬消毒、白色织物消毒、生活饮用水消毒、传染病污染物品消毒等。其中规定电解制取的次氯

酸钠水溶液用于饮用水消毒时需要满足卫生部 2005 年推出的《生活饮用水消毒剂和消毒设备卫生安全评价规范》(试行)。该规范中对于次氯酸钠发生器产生的次氯酸钠和商品次氯酸钠消毒剂中几种常见的消毒副产物均有检测要求,包括亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、四氯化碳和三氯甲烷,并指出其含量

需要符合饮用水的相关国家标准(基准为国标 GB 5749—2006)。此外,对于电解生成次氯酸钠的原料食盐,GB 28233—2011 也给出了相关的要求,即盐的卫生质量需要满足国家标准《食用盐卫生标准》(GB 2721—2003),但该标准仅规定了食盐中不溶物、硫酸盐、亚硝酸盐以及几种重金属的含量,对溴含量则无明确要求。对于电极选择,GB 28233—2011 则禁止使用石墨和铅阳极,推荐使用钛基含铱或钌的贵金属氧化物涂层电极。对于电解生成次氯酸钠溶液的使用,GB 28233—2011 则规定必须现用现制次氯酸钠水溶液。对于电解次氯酸钠发生器,《次氯酸钠发生器》(GB 12176—90)详细给出了无隔膜电解低浓度食盐水次氯酸钠反应器的运行参数、技术指标与检验方法。美国自来水厂协会在2015年出台了详细的标准 M65 *On-Site Generation of Hypochlorite* 以指导电解制取次氯酸钠溶液应用于饮用水消毒。目前,我国亟待出台新的标准取代 GB 12176—90,以指导次氯酸钠发生器的相关设计、运行与检验。

4 结语

作为相对于液氯和二氧化氯更为安全的氯基消毒剂,次氯酸钠溶液在饮用水消毒领域得到推广。然而与二氧化氯一样,次氯酸钠溶液用于饮用水消毒也会产生无机消毒副产物,因而其制造、储存和使用需要严格的管控。

为抑制氯酸根、亚氯酸根等消毒副产物的浓度,商品次氯酸钠溶液的保质期极为有限且保存环境要求苛刻,需要稀释后保存,从而占用了更多的存储空间,且需要加入大量游离碱精确调节 pH 值,同时需要较低的保存温度。这些要求在某种程度上限制了商品次氯酸钠溶液在饮用水消毒领域的应用。

相对于运输和使用危险较大的液氯和保质期较短的商品次氯酸钠溶液,现场电解食盐水生成次氯酸钠更有可能成为自来水厂可供选择的最佳氯化消毒手段。对于电解生成次氯酸钠,各种无机和有机消毒副产物浓度的影响条件更为复杂,需要更多的关注和研究。

对于现场电解制备次氯酸钠溶液消毒工艺,在设备制造和次氯酸钠溶液电解生产时,需要着重控制包括电极材料选择、电解槽设计(无隔膜/离子膜结构)、电解环境(温度、pH 值、原料盐纯度)和电解参数(极间距、流速、电流密度、电解时间)四个方面

的内容。未来的现场电解制取次氯酸钠,在电解槽设计和电极选型方面降低副产物含量,有着更大的可操作空间。通过优化以上参数,氯酸根等高价氯氧消毒副产物的含量可在现有基础上进一步降低,保障饮用水更加安全。

参考文献:

- [1] 牛建生. 次氯酸钠生产装置运行评价[J]. 氯碱工业,2017,53(7):22-23.
NIU Jiansheng. Operation evaluation of sodium hypochlorite production plant [J]. Chlor-Alkali Industry,2017,53(7):22-23 (in Chinese).
- [2] 廖建锋,李有朵,周祥雷. 现场次氯酸钠发生器在水厂供水消毒中的应用[J]. 中国给水排水,2015,31(15):57-59.
LIAO Jianfeng, LI Youduo, ZHOU Xianglei. Application of on-site sodium hypochlorite generator to disinfection in water treatment plant [J]. China Water & Wastewater, 2015,31(15):57-59 (in Chinese).
- [3] 侯宝芹,张秋勉,宋丽利,等. 次氯酸钠替代液氯消毒的生产性试验研究[J]. 供水技术,2017,11(4):33-36.
HOU Baoqin, ZHANG Qiumian, SONG Lili, et al. Productive test on sodium hypochlorite alternatives of liquid chlorine disinfection [J]. Water Technology, 2017,11(4):33-36 (in Chinese).
- [4] 魏恒. 次氯酸钠消毒系统在水厂的应用研究[J]. 中国给水排水,2017,33(17):46-49,54.
WEI Heng. Application of sodium hypochlorite disinfection system in water plant [J]. China Water & Wastewater,2017,33(17):46-49,54 (in Chinese).
- [5] 彭敏,吕斯濠,范洪波. 不同游离碱含量的次氯酸钠消毒效果与消毒副产物比较[J]. 给水排水,2016,42(7):12-14.
PENG Min, LÜ Sihao, FAN Hongbo. Comparison of disinfection efficacy and disinfection by-products of sodium hypochlorite with different content of free alkali [J]. Water & Wastewater Engineering,2016,42(7):12-14 (in Chinese).
- [6] 吴纯德,陈露,徐亚斌,等. 次氯酸钠应用于二次供水安全消毒的小试研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版),2011(4):89-93,97.
WU Chunde, CHEN Lu, XU Yabin, et al. Application of sodium hypochlorite for disinfection of secondary water supply [J]. Journal of South China Normal University

- (Natural Science Edition), 2011(4): 89 – 93, 97 (in Chinese).
- [7] 俞蕴芳, 曹荣玉, 张涇凯, 等. 次氯酸钠消毒对饮用水中氯酸盐的影响[J]. 中国给水排水, 2016, 32(17): 138 – 140, 144.
- YU Yunfang, CAO Xingyu, ZHANG Jingkai, *et al.* Effect of disinfection by sodium hypochlorite on chlorate concentration in drinking water [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(17): 138 – 140, 144 (in Chinese).
- [8] ASAMI M, KOSAKA K, KUNIKANE S. Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply [J]. Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA, 2009, 58(2): 107 – 115.
- [9] ALFREDO K A, STANFORD B D, ROBERSON A, *et al.* Chlorate challenges for water systems [J]. Journal of AWWA, 2015(4): E187 – E196.
- [10] OH B S, OH S G, HWANG Y Y, *et al.* Formation of hazardous inorganic by-products during electrolysis of seawater as a disinfection process for desalination [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(23): 5958 – 5965.
- [11] JUNG Y J, BAEK K W, OH B S, *et al.* An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes; the effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies [J]. Water Research, 2010, 44(18): 5345 – 5355.
- [12] NEODO S, ROSESTOLATO D, FERRO S, *et al.* On the electrolysis of dilute chloride solutions; influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate [J]. Electrochimica Acta, 2012, 80: 282 – 291.
- [13] BERGMANN H, IOURTCHOUK T, SCHMIDT W, *et al.* Laboratory- and technical-scale comparison of chlorate and perchlorate formation during drinking water electrolysis—a field study [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2015, 45(7): 765 – 778.
- [14] 姜俐峰. 不同阳极电化学消毒过程中溴酸盐的产生 [D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- JIANG Lifeng. The Formation of Bromate in the Electrochemical Treatment of Drinking Water for Disinfection [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [15] ASAMI M, KOSAKA K, SIMAZAKI D, *et al.* Generation characteristics of chlorate and perchlorate in electrolysis of salt water using six anodes of different materials [J]. Journal of Japan Society on Water Environment, 2014, 37(5): 189 – 195.
- [16] YOON Y, JUNG Y, KWON M, *et al.* Alternative electrode materials and ceramic filter minimize disinfection byproducts in point-of-use electrochemical water treatment [J]. Environmental Engineering Science, 2013, 30(12): 742 – 749.
- [17] YOON Y, CHO E, JUNG Y, *et al.* Evaluation of the formation of oxidants and by-products using Pt/Ti, RuO₂/Ti, and IrO₂/Ti electrodes in the electrochemical process [J]. Environmental Technology, 2014, 36(3): 1 – 10.
- [18] LACASA E, LLANOS J, CANIZARES P, *et al.* Electrochemical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 184(1): 66 – 71.

作者简介: 陈宏源 (1983 –), 男, 河南郑州人, 博士, 高级工程师, 研发项目经理, 主要从事钛阳极涂层设计与相关应用的研究工作。

E-mail: hongyuan.chen@magneto.com.cn

收稿日期: 2019 – 05 – 08

修回日期: 2019 – 11 – 19

(编辑: 丁彩娟)