

酸性氧化电位水制备新工艺

朱玉婵¹, 任占冬¹, 张 奇²

(1. 武汉工业学院化学与环境工程系, 湖北 武汉 430023; 2. 武汉丽辉新技术有限公司, 湖北 武汉 430023)

摘要:对 EOW 制备工艺中离子膜类型、电解方式和碱性水回流 3 个方面进行了考察, 发现利用均相阴离子交换膜代替均相阳离子交换膜, 可以有效地提高电解效率, 原因在于阴离子膜可以有效地阻止 H⁺ 的反渗透; 采用阴、阳电解槽同时加入电解质溶液并采用阴离子膜的电解方式最优; 当回流比在 40% ~ 60% 时可以得到合格的 EOW, 回流比为 80% 时得到 EOW 的 pH 值超出范围; 回流比对 EOW 的 ORP 值和 ACC 值影响不大。设计了 EOW 制备的新工艺, 提高了制备效率和电极使用寿命, 减少了碱性水的排放。

关键词:酸性氧化电位水; 离子膜; 电解方式; 碱性水; 回流比

中图分类号: R991.2

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2008)08 - 0046 - 03

A new way to prepare electrolyzed oxidizing water

ZHU Yu-chan¹, REN Zhan-dong¹, ZHANG Qi²

(1. Department of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. Wuhan Lihui New Tech Co., Ltd., Wuhan 430023, China)

Abstract: The effects of ion membrane types, the electrolytic ways and electrolyzed reductive water's (ERW) reflux on the preparation technology of electrolyzed oxidizing water (EOW) are investigated. The results show that: ① the electrolytic efficiency can be enhanced using anion exchange membrane instead of cation exchange membrane because the former one can effectively prevent hydrogen ion from permeating into cation cell; ② the best way of electrolytic is that both cells are electrolytic solution and anion exchange membrane is used; ③ the eligible EOW can be obtained under the reflux ratio of 40% - 60%, and the value of pH will be out of range when the reflux ratio is above 80%. The effects of different reflux ratio on the value of oxidation reductive potential (ORP) and available chlorine content (ACC) are very little. A new preparing process is designed, which can not only enhance electrolytic efficiency and electrode lifetime, but also can decrease ERW discharge.

Key words: electrolyzed oxidizing water; ion membrane; electrolytic manner; electrolyzed reductive water; reflux ratio

酸性氧化电位水 (EOW) 具有低 pH (< 2.7)、高氧化还原电位值 (ORP > 1 100 mV) 和一定有效氯含量 (ACC), 其具有杀菌广谱、迅速、强力、持续等特点, 可以在短时间内杀灭多种细菌^[1-5]。最近国外广泛开展 EOW 对水果、蔬菜、肉类等消毒的研究, 以及对家禽消毒和对农产品生长促进作用的研究^[6-10]。但对 EOW 的制备工艺的研究较少, 2005 年 Hsu^[11] 首次探讨了流速、盐浓度和温度对 EOW 制备的影响; 同期笔者所在课题组在国内率先开展酸性氧化电位水制备工艺的研究^[12-13]。笔者在前期研究的基础上, 从均相离子膜的选择、电解方式的选择和碱性水的回流利用 3 个方面进一步优化 EOW 制备工艺, 提高了电解效率, 减少了碱性水的排放。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器与检测方法

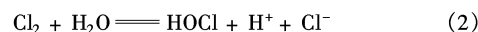
氯化钠、硫代硫酸钠、碘化钾、硫酸、淀粉, 均为

分析纯。pH 酸度计、ORP 电位仪, 杭州东星仪器设备厂; 均相离子膜, 北京环宇利达环保设备有限公司; 阴极、阳极为自制钛基氧化物涂层电极。

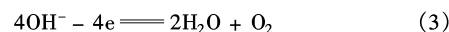
pH 使用 pH 酸度计测定; ORP 值使用 ORP 电位测定仪进行测定; 有效氯按碘量法滴定。

1.2 实验原理

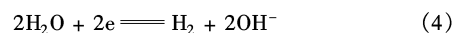
阳极区主要发生析氯反应:



但是阳极还会发生析氧反应:



阴极区为析氢反应:

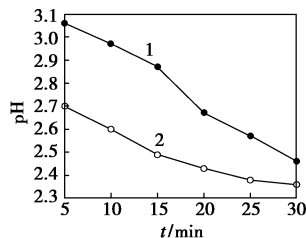


2 结果与讨论

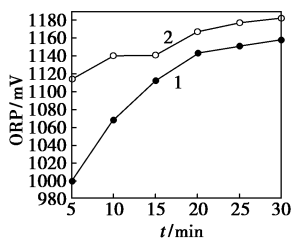
2.1 离子膜对 EOW 性能的影响

目前 EOW 的制备都是采用均相阳离子交换膜

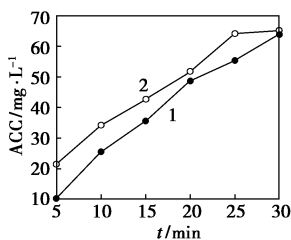
电解槽,笔者首次利用均相阴离子交换膜代替均相阳离子交换膜制备 EOW,实验发现均相阴离子交换膜电解槽的性能要好于均相阳离子交换膜电解槽,结果见图 1。可以看出,相同时间内采用均相阴离子交换膜电解得到 EOW 的 pH 要低,ORP 值和 ACC 值均高于均相阳离子交换膜电解得到的 EOW。这说明均相阴离子膜电解槽的电解效率更高一些。因为采用阴离子交换膜可以有效地减少了阳极区电解产生过量的 H^+ 通过离子膜反渗透到阴极区,所以其产生 EOW 的 pH 较低。同时 Cl^- 又可以通过阴离子膜,在电场作用下移动到阳极区,使得阳极区 Cl^- 浓度增大,从而使电解产生的 Cl_2 增多,所以 EOW 中的 Cl_2 和 $HClO$ 含量增加,其 ACC 值和 ORP 值都增加,提高了电解效率。



(a) pH



(b) ORP 值



(c) ACC 值

1—阳离子膜;2—阴离子膜

图 1 离子膜对 EOW 的影响

2.2 电解方式对 EOW 性能的影响

将 4 种不同的电解方式进行了对比,结果如表 1。电解方式 1、3 得到 EOW 的 pH 比电解方式 2、4 的偏低,这是因为电解方式 1、3 均采用阴离子交换膜阻止了 H^+ 的反渗透。电解方式 1 得到 EOW 的 ORP 值和 ACC 值最高,这是因为其除了在阳极区添加了氯化钠溶液,又有小部分 Cl^- 通过阴离子膜在

电场作用下迁移到阳极区;而电解方式 3 得到 EOW 的 ORP 值和 ACC 值最低,这是因为其仅在阴极区内加入氯化钠,而阳极区内加入蒸馏水,其 ACC 值的产生主要来源于阴极区移动过来的 Cl^- 在阳极上电解,所以在相同时间内,其产生的 ACC 值和 ORP 值均最小。电解方式 2、4 在阳极区均加入了氯化钠溶液,但这 2 种方式采用了阳离子交换膜,所以均缺少了电解时从阴极区迁移过来的氯离子,所以它们得到 EOW 的 ACC 值和 ORP 值较比电解方式 1 得到的 EOW 略低。

表 1 不同电解方式对 EOW 的 pH、ORP 值和 ACC 值的影响

电解方式	pH	ORP/mV	ACC/mg·L ⁻¹
1	2.37	1117	60.38
2	2.71	1113	52.36
3	2.59	1094	35.75
4	2.67	1112	52.81

注:方式 1 阴、阳极区均是 0.5 g/L NaCl,阴离子交换膜;方式 2 阴、阳极区均是 0.5 g/L NaCl,阳离子交换膜;方式 3 阴极区 0.5 g/L NaCl,阳极区是蒸馏水,阴离子交换膜;方式 4 阳极区 0.5 g/L NaCl,阴极区是蒸馏水,阳离子交换膜。

2.3 碱性水回流对 EOW 性能的影响

在 EOW 制备过程中产生酸性氧化电位水同时产生等量碱性水,碱性水的排放将造成浪费并带来污染。笔者设计将碱性水按一定比例回流,与氯化钠溶液混合,然后进入电解槽进行电解,考察产生 EOW 的性能。表 2 是一次回流时不同回流比下电解产生 EOW 的性能,可看出回流比对 EOW 的 ORP 值和 ACC 值影响不大,但对 pH 影响较大,回流比越大,pH 越高,当碱性水全部回流时,其电解产生 EOW 的 pH 达到 2.75,超出 EOW 的指标范围。所以当仅作一次回流时,其回流比不应超过 80%。

表 2 不同回流比下 EOW 的性能

回流比/%	pH	ORP/mV	ACC/mg·L ⁻¹
20	2.42	1130	51.48
40	2.33	1130	60.78
60	2.53	1117	50.59
80	2.60	1092	47.53
100	2.75	1111	56.79

注:EOW 初始 pH 2.33,ORP 1 127 mV,ACC 45.72 mg/L。

虽然表 2 中列出了不同回流比下,一次回流下的 EOW 性能,但在连续 EOW 生成中如要利用碱性

水,减少其排放,其回流必须多次连续且稳定,所以笔者考察了回流比为 80%、60%、40%时,多次循环回流对所得 EOW 的性能影响。从表 3 中可以看出,在回流比为 80%,随着回流次数的增多,产生的 EOW 的 ACC 值变化不大,ORP 值逐渐减小,pH 则迅速增大。当回流次数达到 4 次时,pH 增大到 3.11,超出了 EOW 的指标范围。从表 4、表 5 可以看出,当回流比为 60% 和 40% 时,其中 ORP 值和 ACC 值都变化不大,pH 基本稳定在 2.50 ~ 2.60 和 2.30 ~ 2.45,满足要求。所以其碱性水回流比应控制在 40% ~ 60%。

表 3 回流比 80% 下 EOW 的性能

次数	碱性水 pH	电解液 pH	EOW		
			pH	ORP/mV	ACC/mg·L ⁻¹
0	—	—	2.32	1138	45.54
1	11.90	11.48	2.60	1102	54.13
2	12.03	11.66	2.95	1095	47.89
3	11.95	11.65	2.84	1072	49.70
4	12.00	11.67	3.11	1054	55.91

表 4 回流比 60% 下 EOW 的性能

次数	碱性水 pH	电解液 pH	EOW		
			pH	ORP/mV	ACC/mg·L ⁻¹
0	—	—	2.20	1144	45.27
1	12.12	11.62	2.30	1133	57.46
3	12.28	11.70	2.51	1127	54.98
5	12.33	11.73	2.65	1123	52.94
7	12.25	11.78	2.60	1122	55.46
9	12.40	11.94	2.57	1125	52.36

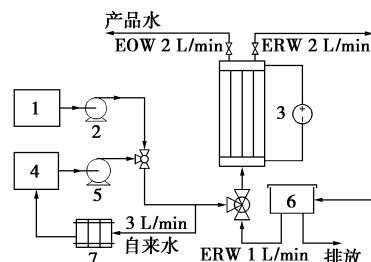
表 5 回流比 40% 下 EOW 的性能

次数	碱性水 pH	电解液 pH	EOW		
			pH	ORP/mV	ACC/mg·L ⁻¹
0	—	—	2.21	1130	40.80
2	12.03	11.25	2.31	1128	48.64
4	11.97	11.32	2.33	1126	48.77
6	12.33	11.33	2.39	1130	47.49
8	12.34	11.54	2.42	1126	45.72
10	12.01	11.40	2.44	1125	43.00

2.4 EOW 生产工艺流程设计

采用电解方式 1 来设计电解槽,并将产生碱性水进行回流,回流比控制在 40% ~ 60%,其制备工艺图如图 2。在盐箱中装有 20% (质量分数) NaCl 溶

液,由计量泵定量加入混合器中;水箱中的水是通过净化器净化后进入水箱的,然后由水泵加入混合器中与 20% NaCl 溶液混合,得到 0.5 g/L 的稀 NaCl 溶液,进一步再与回流的碱性水混合,然后进入电解槽电解,在阳极侧得到 EOW,在阴极侧得到 ERW。EOW 和 ERW 的流量均为 2 L/min, EOW 作为产品水进入产品水储存箱,而 ERW 则一部分回流与氯化钠混合作为原料水,一部分则排放,这样减少了碱性水的排放和水资源的浪费。电解槽由多个单元槽组成,每个单元槽均由极板、阴离子交换膜、隔板组成,相间单元槽中的极板相连,相邻隔板中的极板在工作时极板极性不同。本工艺采用双向电解方式即阴阳电极可互换,这样可双向倒极工作,即正向连续工作时间 20 min,然后用纯净水冲洗 2 min,再反向倒极继续工作 20 min,然后再冲洗 2 min,如此反复。这样倒极工作可以减少水中阳离子在阴极表面的析出,起到一个利用电场原理自动定时清除极板污垢问题,从而大大增强了极板及离子膜的使用寿命。



1—盐箱;2,5—计量泵;3—直流电源;4—净水箱;
6—回流器;7—净水器

图 2 酸性氧化电位水制备流程图

3 结语

对 EOW 制备工艺中离子膜的类型、电解方式和碱性水回流 3 方面进行考察,结果发现利用均相阴离子交换膜代替均相阳离子交换膜,可以有效提高电解效率,得到 EOW 的性能要优于阳离子膜;在电解方式上采用阴、阳电解槽同时加入电解质溶液,这种电解方式得到 EOW 性能优于其他方式;在碱性水排放问题上探讨了回流比对 EOW 制备的影响,回流比在 40% ~ 60% 时,可以得到合格的 EOW。在此基础上设计了 EOW 制备的新工艺,该工艺采用了均相阴离子交换膜,将碱性水进行部分回流,采用双向倒极工作和阴阳极同时加入电解质溶液。该工艺在设计上突破了原有 EOW 制备工艺,提高了制备效率、减少了碱性水的排放和提高电极使用寿命。

(下转第 50 页)

670 型;CMT4104 型电子拉力机,深圳 SANS 有限公司;差热扫描量热仪(DSC),NETZSCH DSC-204-F1 型。

1.2 弹性体的合成与制备

按 $n(\text{甘油}):n(\text{癸二酸})=1:1$ 预先在反应瓶中将甘油和癸二酸混合均匀,之后加热并抽真空,使反应单体在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、 2 kPa 的条件下熔融;当反应单体完全熔融后,保持温度不变,开动磁力搅拌器,同时调节压强在 1 kPa 下继续反应;反应一定时间、获得一定分子质量的聚(癸二酸-甘油)酯(PGS)预聚物之后,降温到 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、保持压强不变,按总摩尔比 $n(\text{甘油}):n(\text{癸二酸}):n(\text{柠檬酸})=4:4:1$ 加入柠檬酸,反应 1 h 后即得可模压混合物。整个反应过程中一直通入氮气。

将上述得到的可模压混合物倒进 1 mm 深的模具框中,铺平;之后将该模具框放入温度保持在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中固化成型;经过不同的热交联时间(8、10、12、14 h)的反应,即得到所需要的 PGSC 弹性体。将 PGSC 弹性体膜从模具框上揭下,待用。

1.3 PGS 预聚物和 PGSC 弹性体的表征

以四氢呋喃为流动相、聚苯乙烯为标准样,利用凝胶渗透色谱仪(GPC)测定 PGS 预聚物的数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)和分子量分布(PDI)。

利用全反射红外光谱仪(ATR-FTIR)测试 PGSC

弹性体膜的红外光谱;以四氢呋喃为溶剂,通过溶胀实验测定弹性体的溶胶含量和溶胀度;按照 ISO/DIS 37-1990 三型标准测定 PGSC 弹性体的力学性能;利用差热扫描量热仪(DSC)测试 PGSC 弹性体及其对应凝胶(以四氢呋喃为溶剂,抽出溶胶)的玻璃化转变温度(T_g)。保持温度 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,测试 PGSC 弹性体样片(厚 1 mm 、 $\Phi 10\text{ mm}$)在 $\text{pH}=7.4$ 的磷酸盐缓冲溶液中的降解失重情况。

2 结果与讨论

2.1 PGS 预聚物的分子量

PGS 预聚物的 M_n 、 M_w 和 PDI 分别为 950 g/mol 、 $2\ 500\text{ g/mol}$ 、 2.63 。实验中在无催化剂的条件下,控制预聚物分子量在一个较小的值,有利于保持其分子量分布较小和体系黏度较低,从而有利于下一步实验的进行。

2.2 PGSC 弹性体的分析

2.2.1 红外光谱

图 1 为经过不同热交联时间 PGSC 弹性体的红外光谱,其主要的吸收峰波数列在表 1 中。所有材料的吸收峰位置都是接近的,说明材料都具有相同的主链化学结构。波数 $1\ 730.24$ 、 $1\ 159.79\text{ cm}^{-1}$ 对应酯基的吸收峰表明结构中酯键的形成。波数 $3\ 462.19\text{ cm}^{-1}$ 处—OH 的吸收峰为较宽的、处于较低波数的峰,说明材料结构中存在较强的氢键作用。

(上接第 48 页)

参考文献

- [1] Kim C, Hung Y C, Brackett R E, et al. Inactivation of *Listeria monocytogenes* biofilms by electrolyzed oxidizing water[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2001, 25:91.
- [2] Kim C, Hung Y C, Brackett R E, et al. Efficacy of electrolyzed oxidizing water in inactivating *Salmonella* on alfalfa seeds and sprouts[J]. *Journal of Food Protection*, 2003, 66:208.
- [3] Morita C, Sano K, Morimatsu S, et al. Disinfection potential of electrolyzed solutions containing sodium chloride at low concentrations[J]. *Journal of Virological Methods*, 2000, 85:163.
- [4] Suzuki T, Itakura J, Watanabe M, et al. Inactivation of *Staphylococcal enterotoxin: A* with an electrolyzed anodic solution[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2002, 50:230.
- [5] Suzuki T, Noro T, Kawamura Y, et al. Decontamination of aflatoxin-forming fungus and elimination of aflatoxin mutagenicity with electrolyzed NaCl anode solution[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2002, 50:633.
- [6] Al-Haq M I, Seo Y, Oshita S, et al. Disinfection effects of electrolyzed oxidizing water on suppressing fruit rot of pear caused by *Botryosphaeria berengeriana*[J]. *Food Research International*, 2002, 35(7):657.
- [7] Russell S M. The effect of electrolyzed oxidative water applied using electrostatic spraying on pathogenic and indicator bacteria on the surface of eggs[J]. *Poultry Science*, 2003, 82:158.
- [8] Koseki S, Yoshida K, Kamitani Y, et al. Influence of inoculation method, spot inoculation site, and inoculation size on the efficacy of acidic electrolyzed water against pathogens on lettuce[J]. *Journal of Food Protection*, 2003, 66:2010.
- [9] Sharma R R, Demirci A. Treatment of *Escherichia coli* O157:H7 inoculated alfalfa seeds and sprouts with electrolyzed oxidizing water[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2003, 86:231.
- [10] Okull D O, Laborde L F. Activity of electrolyzed oxidizing water against *Penicillium expansum* in suspension and on wounded apples[J]. *Journal of Food Science*, 2004, 69:23.
- [11] Shun-Yao Hsu. Effects of flow rate, temperature and salt concentration on chemical and physical properties of electrolyzed oxidizing water[J]. *Journal of Food Engineering*, 2005, 66:171.
- [12] 任占冬, 易嘉玲, 张奇, 等. 酸性氧化电位水的制备[J]. *水处理技术*, 2006, 23(6):423.
- [13] 任占冬, 朱玉婵, 张奇, 等. 氧化电位水制备工艺的考察[J]. *中国医院药学杂志*, 2007, 27(9):1241. ■