网络出版时间：2015-04-29 15:10
网络出版地址：http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2672.R.20150429.1510.003.html

【论 著】

酸性氧化电位水的制备过程研究

王龙耀，章　毅，张海波，王　岚
（江苏省精细石油化工重点实验室 常州大学石油化工学院，江苏常州　213164）

摘要　目的　研究工艺条件对制备酸性氧化电位水水质指标的影响，优化制备过程。**方法**　以不锈钢作为阴极，通过比较铂电极、钌电极、钌铱电极和钌铱钯电极，优选出钌电极作为酸性氧化电位水制备的阳极。采用理化试验的方法考察氯化钠浓度、电解电压、电极间距、电解时间、电解温度等条件对生成酸性氧化电位水水质的影响。**结果**　在电解液氯化钠浓度 2.0 g/L、电解电压 5 V、电解时间 3 min、电解温度 20℃、极间距为 2 mm 的优化条件下，制备得到了有效氯含量 78.54 mg/L，ORP 值为 1 553 mV，pH 2.88 的酸性氧化电位水。**结论**　试验得到了酸性氧化电位水制备条件，钌电极适合用于酸性氧化电位水生成器。

关键词　电解装置；电极；酸性氧化电位水；有效氯；氧化还原电位

中图分类号：R187.1　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1001－7658(2015)05－0427－05

Study on the preparation process of electrolyzed oxidizing water

WANG Long－yao, *ZHANG Yi*, *ZHANG Hai－bo*, *WANG Lan*
(Key Laboratory of Fine Chemicals Technology of Jiangsu Province, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou Jiangsu 213164, China)

Abstract　Objective　To study the experiment conditions influencing the quality of the electrolyzed oxidizing water (EOW), and to optimize the preparation process. **Methods**　The ruthenium electrode was selected as anode from the platinum electrode with stainless steel cathode, ruthenium electrode, Ru－Ir electrode, Ru－Ir－Pd electrode to produce EOW. The influence of the operation conditions on the quality of EOW in the preparing process was investigated and optimized, including concentration of sodium chloride, voltage, the interelectrode distance, operation time and temperature. **Results**　The optimal conditions in the process of EOW production according to the experiment results are sodium chloride 2.0 g/L, voltage 5V, hydraulic retention time 3 min, operation temperature 20℃, interelectrode distance 2 mm. The prepared EOW can meet the quality as active chlorine 78.54 mg/L, ORP 1 553 mV, pH 2.88. **Conclusion**　The preparation condition of EWO was obtained by the experiment, and retheium electrode was fit for EWO generator.

Key words　*electrolysis device*; *electrode*; *electrolyzed oxidizing water*; *available chlorine*; *oxidation－reduction potential*

酸性氧化电位水（简称 EOW）是一种含有一定量有效氯、低 pH 值（2.3～3.7）、高氧化还原电位（ORP）的透明水溶液。该水溶液中含有少量的有效氯成分，表现出较强的氧化性，对微生物具有很强的灭活作用，在医疗、食品、餐饮及农业等行业有广泛的应用[1-4]。酸性氧化电位水对环境以及人体的不利影响小，且可实现现场制备[5]。

以能量为添加剂，通过电解析氯化钠水溶液可以获得酸性氧化电位水[6]。在离子隔膜电解反应器中，阳极发生以析氯反应和析氧反应为代表的氧化反应，溶液中发生氯的水解和次氯酸的解离，出水呈酸性，为酸性氧化电位水；阴极发生以析氢反应为代表的还原反应，出水呈碱性。

研究通过测定 4 种不同电极的析氯电位和析氧电位，优选了适用于酸性氧化电位水反应器的电极，并在此基础上考察了制备条件对酸性氧化电位水水质指标的影响。

1　材料与方法

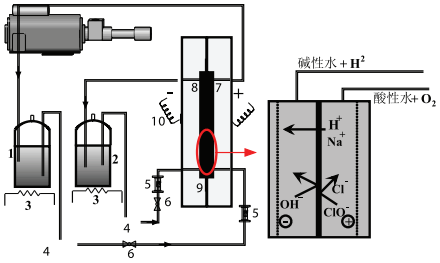
1.1　试验材料

试验装置为电解制备酸性氧化电位水装置，阳极储液罐中装氯化钠溶液，阴极储液罐中装氢氧化钠溶液。阴阳极溶液分别由进料泵输入电解槽极室，然后通入直流电源进行电解，在阳极制备得到酸性氧化电位水（图 1）。

试验采用常州苹果仪器仪表有限公司生产的 WYJ－50A30V 型直流稳压稳流电源，电极的形状为常见的平板圆形电极（∅14 cm，电极面积154 cm^2）。

〔基金项目〕　江苏高校优秀中青年教师和校长境外研修计划资助项目（PAPD），江苏高校优势学科建设工程资助项目。
〔作者简介〕　王龙耀（1975－），男，河北新乐人，博士，副教授，主要从事新型分离过程研究。

电解槽为圆盘状(∅24 cm,厚度 2.5 cm, PVC 板作外壁),电极室圆形凹槽状(∅14 cm,深度 1 cm);两电极之间为阳离子交换膜。



1 阴极储罐　2 阳极储罐　3 加热器　4 进料泵　5 流量计　6 阀门　7 阳极　8 阴极　9 阳离子交换膜　10 导线

图 1　试验电解装置图

1.2　试验方法

1.2.1　酸性氧化电位水生产方法　将氯化钠水溶液由水泵以一定的流量输送至电解槽内,启动电解装置进行电解,在电解正极收集酸性氧化电位水供试验用。

1.2.2　酸性氧化电位水分析方法　① 有效氯测定:参照 GB 28234 – 2011《酸性氧化电位水生成器安全与卫生标准》[7]。用碘量法测定酸性氧化电位水中的总氧化性物质(TOSs),换算为有效氯,计算公式 1:

有效氯(mg/L) = $(C \times V_1 \times 35.45 \times 1000)/V_2$

(式中:C 为 NaS_2O_3 的浓度,mol · L^{-1};V_1 为滴定时消耗 $Na_2S_2O_3$ 的体积,ml;V_2 为水样的体积,ml)。

② 能耗计算:单位能耗是指电解体系产生单位质量的氧化性物质(以有效氯计)的电耗,计算公式 2:

单位能耗(P) = $(UIt/cV) \times 1000$

(式中:U 为电解过程中的平均电压,V;I 为电解过程中的平均电流,A;t 为电解时间,h;c 为总氧化性物质的浓度,mg · L^{-1};V 为电解液的体积,L。

③ pH 值和氧化还原电位(ORP)测定:采用 PHS – 3C 型 pH 计和 LH – R263 数显 ORP 计测定。

2　结果

2.1　电极析氯和氧的测定结果

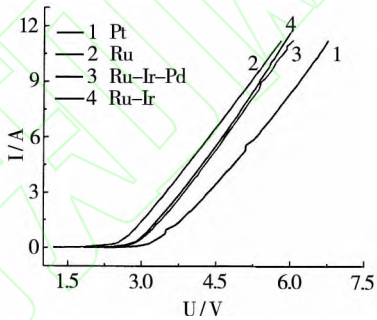
高的析氧电位和低的析氯电位,能够使得阳极容易发生析氯反应,避免析氧副反应大量发生,从而降低能耗,提高电极使用效率[8],详见图 3 四种不同电极的析氯、析氧电位曲线。

由图 2 和图 3 的 U – I 曲线可以看出,四种电极的反应活化电位有所不同。当电压超过活化临界值后,电流随电位增加而迅速升高,并呈近线性关系。线性延长图 1 和图 2 中活化后各电极的 U – I 线,其与初始水平段延长线的交点可被认为是电极的析氯、析氧电位[9]。

表 1 是四种不同电极的析氯和析氧电位,析氯电位从小到大为:钌 < 钌铱 < 钌铱钯 < 铂;析氧电位从大到小为:钌 > 钌铱 > 钌铱钯 > 铂。由表 1 可以看出,钌电极具有最低的析氯电位和最高的析氧电位,因此更适于用做酸性电位水的制备电极。

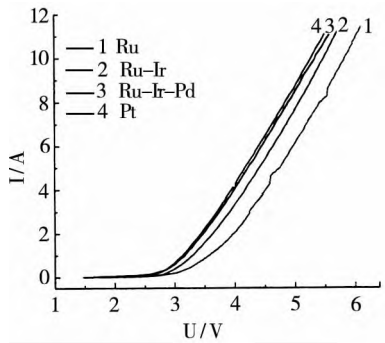
表 1　不同电极的析氯和析氧电位

电极种类	析氯电位(V)	析氧电位(V)	氯氧差(V)
铂	3.70	3.00	0.70
钌铱钯	3.20	3.10	0.10
钌铱	3.00	3.30	0.30
钌	2.90	3.50	0.70



T = 20℃,不锈钢阴极,阴极液为 0.1 mol/L,NaOH,阳极液为 0.2 mol/L, Na_2SO_4

图 2　不同阳极在 NaCl 溶液中的 U – I 曲线



T = 20℃,不锈钢阴极,阴极液为 0.1 mol/L,NaOH,阳极液为 0.2 mol/L, Na_2SO_4

图 3　不同阳极在 Na_2SO_4 溶液中的 U – I 曲线

2.2　氯化钠浓度对制备 EOW 的影响

在电化学反应过程中,电极表面会发生浓差极化现象。根据能斯特方程,此时电极电位会偏离主体溶液浓度的平衡电位,即阴极电势变小,阳极电势变大。为此,我们考察了氯化钠浓度分别为 0.1、0.2、0.4 mol/L 情况下的钌电极的析氯电压,结果如图 4 所示。结果显示,氯化钠溶液浓度对钌电极的

析氯电压影响不明显,均为 2.45 V。这说明在试验条件下,泵动循环的错流流动,有效强化了氯化钠电解过程中界面层的传质作用,缓解了电极表面和离子膜表面的浓差极化现象,使得氯化钠浓度对活化电位的影响变得不明显。在电流密度 15 mA · cm^{-2}、极间距 2 mm、室温、电解时间 3 min 条件下,测定不同浓度氯化钠溶液制备的酸性氧化电位水中有效氯的含量,结果如图 5 所示。

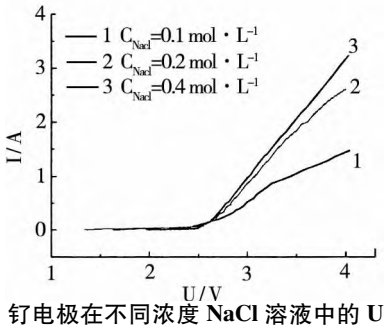
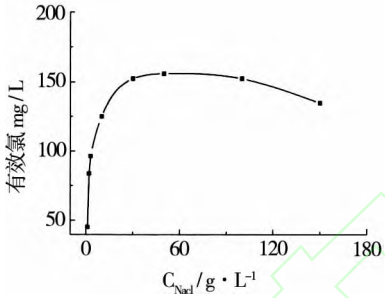


图 4　钉电极在不同浓度 NaCl 溶液中的 U－I 曲线

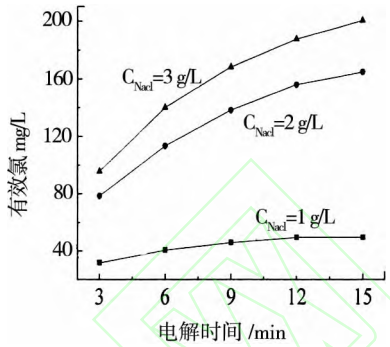


电流密度 15 mA/cm^2,电解时间 3 min,极间距 2 mm,室温 20℃

图 5　氯化钠浓度对有效氯的影响

当氯化钠溶液浓度小于 50 g/L,制备的酸性氧化电位水中有效氯含量随着氯化钠溶液浓度的增加而增加。氯化钠溶液浓度从 1 g/L 增加到 50 g/L,有效氯含量也随之从 5.36 mg/L 增加到 156.02 mg/L。而当氯化钠溶液浓度大于 50 g/L,有效氯的含量随着氯化钠溶液浓度的增加缓慢递减。当氯化钠溶液浓度为 50 g/L 时,存在有效氯峰值 156.02 mg/L。但是考虑到酸性氧化电位水的水质要求残留氯不得高于 1 000 mg/L,以及原料成本等因素,故用于电解生成酸性氧化电位水的氯化钠溶液浓度应采用低浓度电解,初步确定氯化钠的浓度小于 3 g/L。理论上反应速度与电解质浓度呈线性关系,而当时间一定时,阳极生成物有效氯含量也与反应速度呈线性关系。

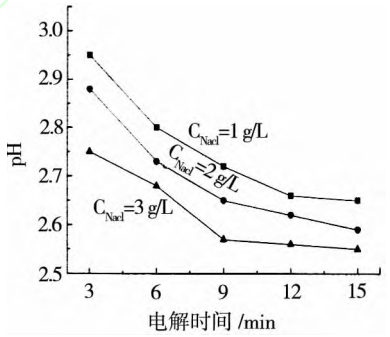
由图 6 可以看出,当氯化钠溶液浓度为 1 g/L 时,随着电解时间延长,有效氯含量增幅不大。与图 7、图 8 对比,当氯化钠溶液浓度为 2 g/L 时,电解 3 min后阳极区产生的酸性氧化电位有效氯为 78.54 mg/L、pH = 2.88 和 ORP = 1 553 mV,均达到水质要求。有效氯含量随电解时间延长而增加,但 6 min 后,有效氯含量远远超出了酸性氧化电位水的水质要求。



电压 5 V,极间距 2 mm,室温 20℃

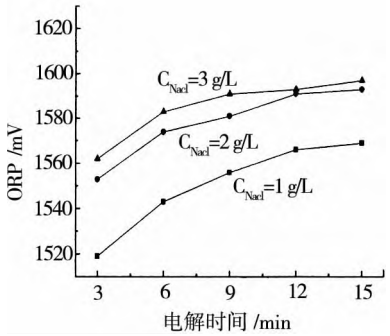
图 6　氯化钠浓度对有效氯影响

图 7 和图 8 结果显示,当氯化钠溶液浓度为 3 g/L 时,电解 3 min 阳极区产生的酸性氧化电位水(有效氯含量 95.72 mg/L,pH2.75,ORP 1 562mV)的 pH 和 ORP 达到酸性氧化电位水的水质要求,但是有效氯及残留氯含量均超出了水质标准。因此优选氯化钠浓度为 2 g/L。



电压 5 V,极间距 2 mm,室温 20℃

图 7　NaCl 浓度对 pH 的影响

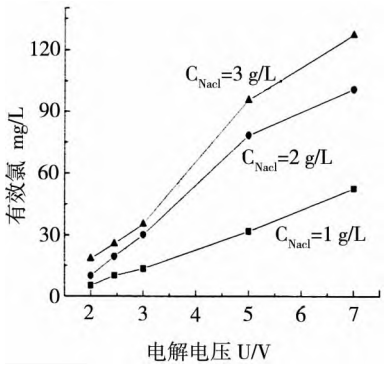


电压 5 V,极间距 2 mm,室温 20℃

图 8　NaCl 浓度对 ORP 的影响

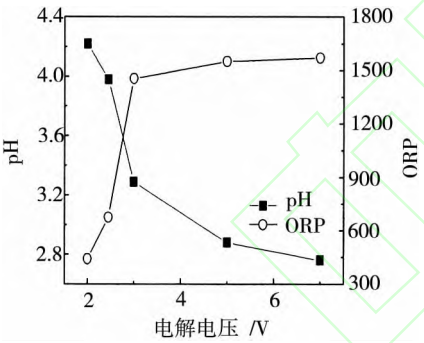
2.3　电压对制备 EOW 的影响

电解电压是电解过程中重要影响因素,其直接关系到生产能耗。实验考察了不同电解电压下阳极区酸性氧化电位水的有效氯含量与电压的关系曲线,结果如图 9 和图 10 所示。结果表明,有效氯含量随电压升高而增加。这是因为电压越高,体系电流也越大,根据法拉第定律,Cl_2 在阳极析出量也增加。在低电压下,阳极出水的 pH 和 ORP 都维持在较低水平,无法满足酸性氧化水的水质要求。



电解时间 3 min,极间距 2 mm,极间距 2 mm,20℃,室温 20℃

图 9　电解电压对有效氯的影响



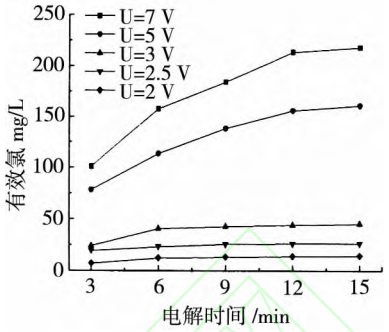
电解时间 3 min,极间距 2 mm,室温 20℃ 氯化钠浓度 2 g/L

图 10　电解电压对 pH 和 ORP 的影响

从图 11 和图 12 可以看到,电解电压较高时(>3 V),有效氯含量随着电解时间增长增幅较大。但过高的电解电压会导致明显的发热现象,氯化钠溶液的温度会大幅升高,增加了单位产出能耗。电解电压为 7 V 时单位能耗比电解电压 5 V 时高出了 78.35%。此外,电解液温度升高还会降低氯气在水中的溶解度,同时加速溶液中有效氯的分解。故采用的电解电压不宜过高,优选的电解电压为 5 V。

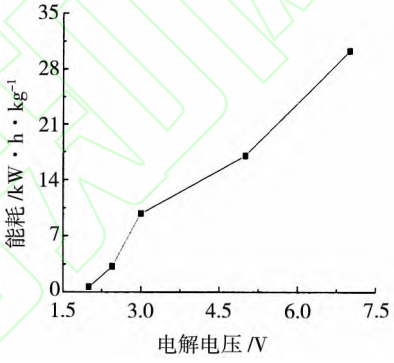
2.4　电解时间对 EOW 制备的影响

在 NaCl 浓度 2 g/L、电解电压 5 V、极间距 2 mm 和室温条件下,考察电解时间对酸性氧化电位水质量的影响。理论上电极反应速率和电解时间无直接的关系,因此当电极反应速率一定时,电解产物浓度与电解时间呈近线性关系(如图 13 所示)。在电解过程中,溶液中氯浓度逐渐降低,溶液中的有效氯也渐趋饱和。从图 14 看出,反应 9 min 时,pH 迅速降低,而 ORP 则迅速升高之后这种趋势逐渐减缓。



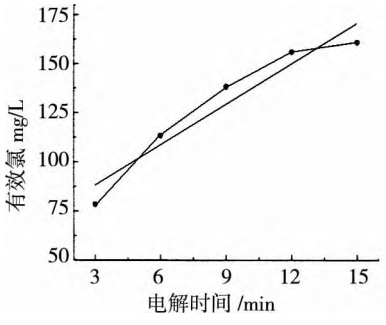
NaCl 浓度 2 g/L,极间距 2 mm,室温 20℃

图 11　电解电压对有效氯含量的影响



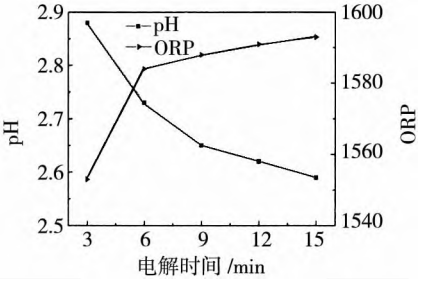
NaCl 浓度 2 g/L,极间距 2 mm,室温 20℃

图 12　电解电压对能耗的影响



NaCl 浓度 2 g/L,电解电压 5 V,极间距 2 mm,室温 20℃

图 13　电解时间对有效氯浓度影响



氯化钠浓度 2 g/L,电解电压 5 V,极间距 2 mm,室温 20℃

图 14　电解时间对 pH、ORP 影响

图 15 为电解生产酸性氧化电位水过程的电流效率和能耗的变化曲线。由图可以看出,随着时间的延长,电流效率不断降低,而能耗不断升高。因此在应用过程中,应尽可能缩短电解时间。

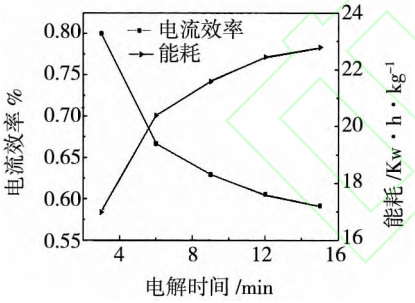
2.5 温度对 EOW 制备过程的影响

电解温度会影响反应速度,进而在一定程度上影响电极电势。但由图 16 可见,在恒电流操作条件下,随着电解温度的升高,酸性电位水中活性氯的含量逐渐下降。这表明升高温度,不利于有效氯浓度的提高。因此,在制备酸性氧化电位水工艺中应在较低的温度下电解,本实验采用室温条件(20℃)。

2.6 极间距对 EOW 制备过程的影响

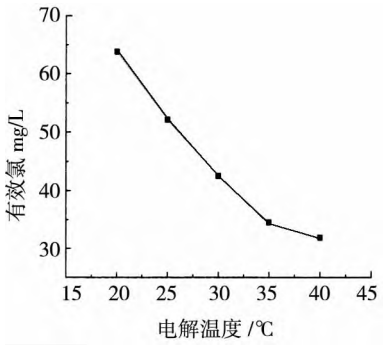
图 16 给出了不同极间距下有效氯浓度随时间的变化曲线。从图可以看出,极间距越小,酸性氧化电位水中的有效氯含量越高,即减小极间距有利于酸性氧化电位水的生产。

在相同的电解条件下,极间距直接影响着液相电阻,因此大的极间距会增大电解的槽电压,增加能耗,因此在电解过程中应减小极间距。但过小的极间距会增大料液流动的阻力,不利于错流作用。并且膜变形产生的流动不均匀性容易使气体累积,在膜极间形成气泡死区,减小了电极板的有效面积。综合考虑以上因素,优选的极间距为 2 mm。



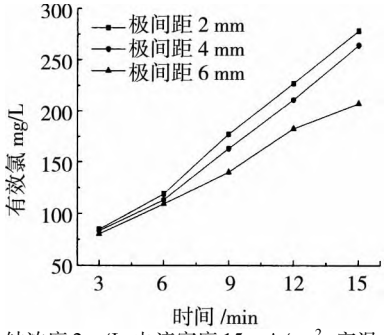
氯化钠浓度 2 g/L,电解电压 5 V,极间距 2 mm,室温 20℃

图 15 不同电解时间对制备 EOW 电流效率与能耗的影响



氯化钠浓度 2g/L,电流密度 15mA/cm^2, 极间距 2 mm,电解时间 3 min

图 16 不同电解温度下的有效氯含量



氯化钠浓度 2 g/L,电流密度 15 mA/cm^2,室温 20℃

图 17 不同极间距 d 对生产酸性氧化电位水有效氯的影响

3 讨论

电极性能测试结果表明,在铂、钌、钌铱和钌铱钯四种电极中钌电极析氯反应能力最好,更适合应用在酸性氧化电位水生成器中。实验考察了电解质浓度、电压、电解时间、电解温度和极间距对制备酸性氧化电位水的影响。在本实验的范围中,电解质浓度不宜过高;电压增大虽然有利于提高有效氯含量,但会导致发热现象,减小电流效率,增大单位能耗;极间距过大会使体系电阻增大,增加能耗;提高电解温度不利于提高酸性氧化电位水中的有效氯含量。实验结果表明,酸性氧化电位水的最佳制备条件为电解液氯化钠浓度 2 g/L、电解电压 5 V、电解时间 3 min、电解温度 20℃、极间距 2 mm。该条件下制备得到的酸性氧化电位水水质可达到有效氯含量 78.54 mg/L,ORP1 553 mV,pH2.88。

参 考 文 献

〔1〕 黄少丽,杨继庆,朱德生. 酸性氧化还原电位水生成的机理研究[J]. 中国医学物理学杂志,2005,22(1):406.

〔2〕 刘军. 酸性氧化电位水临床消毒应用研究进展[J]. 中国消毒学杂志,2012,29(5):410.

〔3〕 Cheng KC, Dev SRS, Bialka KL, *et al.* Electrolyzed oxidizing water for microbial decontamination of food [M]. Microbial decontamination in the food industry: novel methods and applications, 2012: 563 - 591.

〔4〕 Ongeng D, Devlieghere F, Debevere J, *et al.* The efficacy of electrolyzed oxidising water for inactivating spoilage microorganisms in process water and on minimally processed vegetables [J]. Int J Food Microbiol, 2006, 109(3):187.

〔5〕 赵汉臣,张雪梅. 酸性氧化电位水的应用[J]. 中国药学杂志,2004,39(8):632.

〔6〕 曾新平,林黎,唐文伟,等. 酸性氧化电位水制备工艺的优化[J]. 中国消毒学杂志,2008,25(2):131 - 133.

〔7〕 GB 28234 - 2011,酸性氧化电位水生成器安全与卫生标准[S]. 2011.

〔8〕 耿广威. 析氯析氧催化电极的制备及其性能研究[D]. 郑州大学,2013.

〔9〕 吴蔚,张旻,曾新平,等. 酸性氧化电位水商用电极的性能及其制水杀菌效果[J]. 中国消毒学杂志,2013,30(2):99 - 102.

(收稿日期:2014 - 08 - 30)