

# 酸性氧化电位水的有效氯与制备参数之间的关系\*

唐文伟<sup>1</sup>, 苏兴治<sup>1</sup>, 曾新平<sup>2</sup>, 倪亚明<sup>2</sup>

(1. 同济大学化学系, 上海 200092;  
2. 同济大学生命科学与技术学院, 上海 200092)

**摘要:** 为精确控制 EOW 的出水水质, 以商用的 CTRO-60A 型电解槽进行动态制水, 考察电解质浓度  $c(\text{NaCl})$ 、电压  $U$  和电解时间  $t$  对出水关键指标 ACC 的影响。结果表明, 在  $c(\text{NaCl}) = 5.0 \sim 9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $U = 3.0 \sim 8.0 \text{ V}$  及  $t = 2.0 \sim 6.0 \text{ s}$ , 出水 ACC 与  $c(\text{NaCl})$  和  $t$  线性相关, 与  $U$  指数相关。并依此建立模型, 为:  $\text{ACC} = 2.753e^{0.1888U} c(\text{NaCl}) t - 36.82te^{-0.2152U} - 37.23 c(\text{NaCl}) e^{-0.5124U} + 87.24e^{-0.05856U}$  ( $R^2 = 0.9945$ ,  $\alpha < 0.001$ )。该模型对 ACC 的预测值与实测值的平均相对误差仅为 2.45%。可用于 EOW 的自控系统, 能精确控制出水水质。同时由于没有这类模型的相关报道, 因此该模型可以为同类模型的建立提供参考。

**关键词:** 酸性氧化电位水; 制备参数; 有效氯; 数学模型

中图分类号: X131.2 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2012) 01-0067-05

## Relationship between Available Chlorine Concentration and Preparation Parameters on the Generation of Electrolyzed Oxidizing Water

TANG Wenwei<sup>1</sup>, SU Xingzhi<sup>1</sup>, ZENG Xinping<sup>2</sup>, NI Yaming<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. School of Life Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** To control the quality of electrolyzed oxidizing water (EOW), the effects of electrolyte concentration ( $c(\text{NaCl})$ ), voltage ( $U$ ) and electrolytic time ( $t$ ) on available chlorine concentration (ACC) of electrolyzed oxidizing water were investigated. The results showed that when  $c(\text{NaCl})$ ,  $U$  and  $t$  were in the range of  $5.0 \sim 9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $3.0 \text{ V} \sim 8.0 \text{ V}$  and  $2.0 \sim 6.0 \text{ s}$ , respectively, ACC had linear correlation with  $c(\text{NaCl})$  and  $t$ , and exponential correlation with  $U$ . The mathematic model was built up by these relations. It was  $\text{ACC} = 2.753e^{0.1888U} c(\text{NaCl}) t - 36.82te^{-0.2152U} - 37.23 c(\text{NaCl}) e^{-0.5124U} + 87.24e^{-0.05856U}$  ( $R^2 = 0.9945$ ,  $\alpha < 0.001$ ). This mathematic model could estimate the ACC with average relative error of 2.45%. It was useful for EOW automatic control system and the control of water quality.

**Key words:** electrolyzed oxidizing water; preparation parameters; available chlorine concentration; mathematic model

酸性氧化电位水 (electrolyzed oxidizing water, EOW) 是一种具有高氧化还原电位 (ORP)、低 pH 值、含较高浓度的有效氯 ( $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{ClO}^-$  等) 和活性氧 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_3$  等) 的电解水<sup>[1]</sup>, 可强力快速地杀灭病原菌, 无任何有害残留, 是一种新型绿色环保消毒剂, 广泛应用于医疗

卫生、食品、畜产等领域, 国内外市场已投入整机商品化生产<sup>[2-5]</sup>。

商用 EOW 制水机的核心部件是电解槽, 包括电极和离子隔膜, 同时配置倒极系统和自动控制系统等。在自动化配套上, 新开发出了自动溶盐技术, 电解槽故障显示、报警与自动洗净技术, 自动

\* 收稿日期: 2011-09-21

基金项目: 上海市科委自然科学基金资助项目 (10ZR1432500)

作者简介: 唐文伟 (1968 年生), 男, 副教授; 通讯作者: 曾新平; E-mail: zengxp@tongji.edu.cn

控制生成量、浓度及 pH 值等。目前, 商用 EOW 制水机的自控系统一般只能控制部分操作参数, 出水水质存在较大偏差。有关 EOW 制备的数学模型报导较少。Khamtorn 等<sup>[6]</sup>研究了用低脉冲直流电电解循环流动的盐水溶液制备有效氯的动力学模型。但总的来说, EOW 水质与相关制备参数间还没有建立有效的数学模型。

鉴于有效氯 (Available Chlorine Concentration, ACC) 是影响 EOW 水质和杀菌效果最关键的因素, 本文采用商用电解槽进行动态制水, 系统地考察电解质浓度  $c(\text{NaCl})$ 、电压  $U$  和电解时间  $t$  对出水 ACC 的影响, 寻找 ACC 与各操作参数的规律, 建立出水 ACC 和操作参数的数学模型, 以期在较高电解效率下精确控制出水水质, 为完善制水自控系统提供应用依据并降低制造成本。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

动态电解槽采用 CTRO-60A 型电解槽, 内部结构为两个并联的两槽隔膜式电解槽, 阴阳电极均为含 Ru、Ir、Pt 的涂层钛电极, 结构参数如下: 电极面积  $100 \text{ mm} \times 74 \text{ mm}$ , 膜面积  $92 \text{ mm} \times 64 \text{ mm}$  的 2 块, 共有两套电解室, 每个电解室中阴阳极极间距为  $5 \text{ mm}$ , 中间隔有阳离子交换膜, 电解槽体积为  $128 \text{ mm} \times 74 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 4 = 37.9 \text{ cm}^3$ , NaCl 溶液从下方由蠕动泵打入电解槽, 在两个并联的隔膜式电解槽中分别电解, 在阳极室生成酸性氧化电位水。由电源控制器控制电压, 由蠕动泵流量控制电解时间。

### 1.2 实验操作参数的确定

制备酸性氧化电位水的影响因素很多, 由于原料、设备、环境等因素的差异, EOW 的电解体系及其效率都不同, 应根据实际工艺需求调整制备参数, 优化制备条件, 以提高电解体系的电解效率。实验室从动态实验考察了电解质浓度、电压和电解时间三因素对出水水质的影响, 分析水质指标在不同操作参数下的变化趋势, 确定了电解体系适宜的制水操作参数为<sup>[7]</sup>:  $t = 2.0 \sim 6.0 \text{ s}$ ,  $c(\text{NaCl}) = 5.0 \sim 9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $U = 3.0 \sim 8.0 \text{ V}$ 。

### 1.3 有效氯的测定

用碘量法测定 EOW 的有效氯<sup>[8]</sup>。

## 2 结果与讨论

表 1 为操作参数范围内制备 EOW 的 ACC 值。先进行单因素分析, 寻找 ACC 在不同操作参数下

的变化规律, 在此基础上建立操作参数与出水 ACC 之间的数学模型。

### 2.1 电解质浓度对 ACC 的影响

在电化学反应中, 有如下关系式<sup>[9]</sup>

$$i_a = zFK_a^0 c_R \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \varphi_e^\theta\right) \quad (1)$$

式中:  $i_a$  为电流密度, 表征电极反应速度;  $\varphi_e^\theta$  为电极电压;  $c_R$  为电解质浓度 ( $c(\text{NaCl})$ );  $K_a^0$  为常数。上式可简化为

$$i = Kc_R \exp(k\varphi) \quad (2)$$

由式 (2) 可知, 理论上电极反应速度与电解质浓度呈线性关系。当电解时间固定时, 阳极的生成物 (ACC) 应与电解质浓度呈线性关系。图 1 所示的实验结果 (表 1 中  $t = 5 \text{ s}$  的 EOW) ACC 与  $c(\text{NaCl})$  的关系与理论分析相符。不妨取表 1 中  $c(\text{NaCl}) = 5.0 \sim 9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $U = 6.0 \text{ V}$ 、 $t = 3.5 \text{ s}$  的 EOW 进一步分析, ACC 与  $c(\text{NaCl})$  线性拟合于图 2。

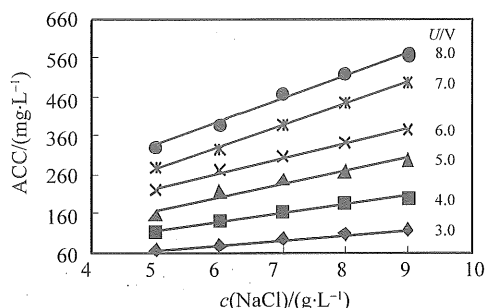


图 1 ACC 与  $c(\text{NaCl})$  的关系 ( $t = 5 \text{ s}$ )

Fig. 1 Relationship between available chlorine concentration and electrolyte concentration ( $t = 5 \text{ s}$ )

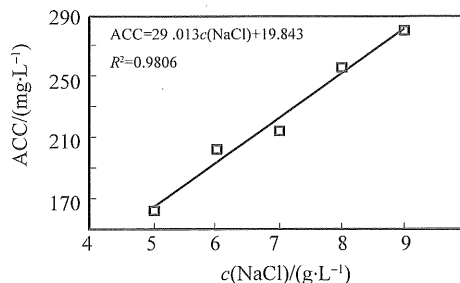


图 2 ACC 与  $c(\text{NaCl})$  的线性拟合 ( $U = 6.0 \text{ V}$ ,  $t = 3.5 \text{ s}$ )

Fig. 2 Linear fit of available chlorine concentration and electrolyte concentration ( $U = 6.0 \text{ V}$ ,  $t = 3.5 \text{ s}$ )

图 1 和图 2 表明, ACC 均随电解质浓度上升呈线性增高。这是因为增加 NaCl 浓度, 即增加了溶液中的反应物, 电极反应速度加快, 提高了生成物

表 1 不同 EOW 的 ACC  
Table 1 Available chlorine concentrations of different electrolyzed oxidizing water  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

U/V	c(NaCl)/(g · L <sup>-1</sup> )	电解时间/s								
		2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0
3.0	5	43.5	46.3	50.1	52.9	57.1	64.0	66.8	73.1	77.6
	6	45.2	50.1	54.3	59.8	61.6	73.4	76.5	81.1	96.4
	7	50.8	52.9	56.7	64.0	72.4	83.8	93.9	99.2	107
	8	54.3	58.1	69.9	74.5	79.7	92.2	109	115	120
	9	61.2	68.9	77.9	89.8	101	106	117	127	140
4.0	5	64.0	71.0	79.3	86.3	100	109	116	127	137
	6	83.2	85.2	88.0	100	111	128	143	143	152
	7	93.2	97.4	104	116	141	157	167	175	184
	8	105	112	123	139	159	176	189	198	211
	9	113	124	136	153	175	192	201	208	222
5.0	5	81.0	89.0	98.0	111	122	132	157	164	172
	6	104	119	136	157	173	195	215	222	231
	7	122	142	158	182	205	223	248	260	276
	8	134	149	166	193	218	240	268	283	300
	9	144	162	183	215	246	273	296	315	335
6.0	5	118	131	144	161	184	204	219	245	268
	6	141	155	180	202	223	238	270	273	293
	7	146	170	192	215	237	271	304	326	365
	8	174	197	221	256	291	319	343	374	406
	9	181	209	238	280	317	347	373	399	434
7.0	5	134	146	163	190	214	245	279	288	316
	6	164	182	196	241	281	298	325	330	367
	7	185	208	233	272	318	352	386	415	451
	8	208	232	262	308	353	403	447	468	498
	9	227	256	291	344	400	454	496	523	547
8.0	5	163	181	202	239	278	328	334	352	376
	6	191	206	241	273	312	371	387	414	456
	7	226	256	301	332	361	417	466	501	541
	8	248	291	342	372	390	440	517	558	595
	9	279	326	374	427	485	533	568	614	658

产量，ACC 增大。同时，离子浓度的增加使溶液导电能力增大，加快了反应速度，缩短 EOW 达标的时间。图 2 拟合方程如下

$$\text{ACC} = 29.013 c(\text{NaCl}) + 19.843, \quad R^2 = 0.9806, (\alpha < 0.01) \quad (3)$$

以此预测出水 ACC，与实测值的最大相对误差为 4.19%，平均相对误差为 2.43%，表明该式具有较好的预测功能。EOW 中有效氯过高会造成氯残留<sup>[10]</sup>，同时考虑原料实际消耗，一味增加浓度并不可取，应根据实际工艺选择合适的电解质浓度。

### 2.2 电压对 ACC 的影响

根据式 (2)，ACC 与  $\varphi$  (即  $U$ ) 应呈指数相关。图 3 所示 (表 1 中  $t = 3.5 \text{ s}$  的 EOW) ACC 与

$U$  的关系与理论分析基本相符。不妨取  $c(\text{NaCl}) = 5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $U = 3.0 \sim 8.0 \text{ V}$ 、 $t = 2.0 \text{ s}$  的 EOW 进一步分析，ACC 与  $U$  指数拟合于图 4。

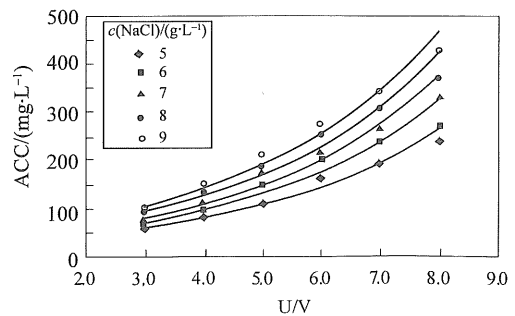


图 3 ACC 与  $U$  的关系 ( $t = 3.5 \text{ s}$ )  
Fig. 3 Relationship between available chlorine concentration and voltage ( $t = 3.5 \text{ s}$ )

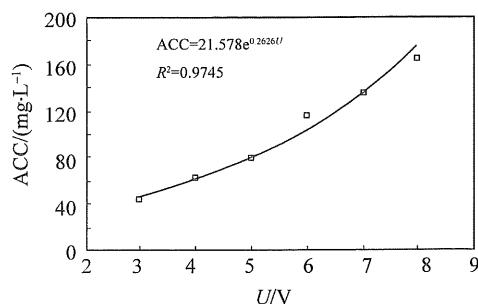
图 4 ACC 与  $U$  的指数拟合

Fig. 4 Exponential fit of available chlorine concentration and voltage ( $t=2.0$  s,  $c(\text{NaCl})=5.0$  g · L<sup>-1</sup>)

图 3 和图 4 表明, ACC 均随电压升高而呈指数增加。这是因为电压越高, 体系的电流就越大, 根据法拉第第一定律, 电流增大, Cl<sub>2</sub> 在阳极析出量增加, 因此 ACC 增大。在低电压下电流密度较小, 反应速度慢, 需较长的电解时间才能满足 EOW 的水质要求, 电压升高可显著缩短制备时间。图 4 拟合方程为

$$\text{ACC} = 21.578e^{0.2626U},$$

$$R^2 = 0.9745 (\alpha < 0.001) \quad (4)$$

以式 (4) 预测, 发现预测值与实测值的平均相对误差为 5.9%。误差较大的原因: 一是在实际电解中, 电解体系的内阻随着反应进行而减小, 从而引起电流密度上升, 促进析氯反应和析氧反应; 二是当电压过高时, 热效应明显, 实测 ACC 低于理论产生量。

### 2.3 电解时间对 ACC 的影响

图 5 (表 1 中  $U=6$  V 的 EOW) 显示 ACC 与  $t$  呈线性相关。不妨取表 1 中  $c(\text{NaCl})=7.0$  g · L<sup>-1</sup>、 $U=7.0$  V 及  $t=2.0 \sim 6.0$  s 的 EOW 进一步分析, 将 ACC 与  $t$  线性拟合于图 6。

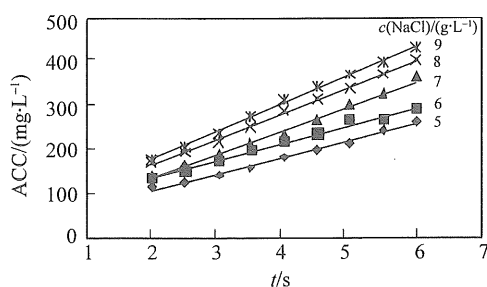
图 5 ACC 与  $t$  的关系 ( $U=6$  V)

Fig. 5 Relationship between available chlorine concentration and electrolytic time ( $U=6$  V)

实验表明, 电解时间越长, 电极反应进行得越彻底, 生成物产量也越多, 电解出水的 ACC 也越

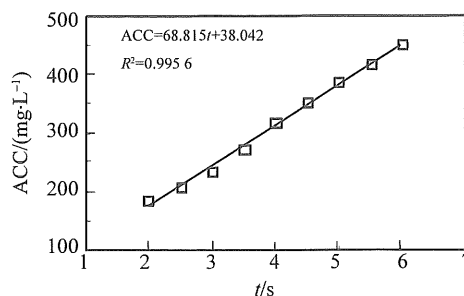
图 6 ACC 与  $t$  的线性拟合 ( $U=7.0$  V,  $c(\text{NaCl})=7.0$  g · L<sup>-1</sup>)

Fig. 6 Linear fit of available chlorine concentration and electrolytic time ( $U=7.0$  V,  $c(\text{NaCl})=7.0$  g · L<sup>-1</sup>)

高。但过长的电解时间会促使水温明显升高, 导致有效氯的逸出损失和阳极极化<sup>[11]</sup>, 降低产水量。图 6 拟合方程为

$$\text{ACC} = 68.815t + 38.042,$$

$$R^2 = 0.9956 (\alpha < 0.001) \quad (5)$$

以此预测, 发现预测值与实测值的最大相对误差为 5.26%, 平均相对误差只有 1.92%。

### 2.4 制水模型的建立及预测评价

建模数据来源于表 1。建模时剔除  $c(\text{NaCl})=7.0$  g · L<sup>-1</sup>,  $U=6.0$  V,  $t=2.0 \sim 6.0$  s 的数据组, 以该组数据作为检测组来评价所建模型预测 ACC 的精确性。

2.4.1 模型建立步骤 前述分析表明: ACC 与  $c(\text{NaCl})$ 、 $t$  呈线性关系, 与  $U$  呈指数关系。以电解时间  $t$  作为自变量, 对不同  $t$ 、 $c(\text{NaCl})$  下制备的 EOW 的 ACC 进行线性分析, 建立模型

$$\text{ACC} = a_{i,j}t_k + b_{i,j} \quad (6)$$

其中,  $a_{i,j}$ 、 $b_{i,j}$  为参数;  $i$  为电压参数 ( $i=3, 4, 5, 6, 7, 8$ );  $j$  为 NaCl 浓度参数 ( $j=5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0$ )。

按电压不同对  $a$ 、 $b$  分组, 可得到 6 组数据 ( $a_{3,j}$ 、 $b_{3,j}$ )、( $a_{4,j}$ 、 $b_{4,j}$ )、( $a_{5,j}$ 、 $b_{5,j}$ )、( $a_{6,j}$ 、 $b_{6,j}$ )、( $a_{7,j}$ 、 $b_{7,j}$ )、( $a_{8,j}$ 、 $b_{8,j}$ ), 分别对每组  $a_{i,j}$ 、 $b_{i,j}$  值以  $c(\text{NaCl})$  作为自变量进行线性分析, 得

$$a_{i,j} = c_i c(\text{NaCl}) + d_i \quad (7)$$

$$b_{i,j} = e_i c(\text{NaCl}) + f_i \quad (8)$$

其中,  $c(\text{NaCl})$  为电解质浓度, g · L<sup>-1</sup>;  $c_i$ 、 $d_i$ 、 $e_i$ 、 $f_i$  为参数;  $i$  为电压参数;  $j$  为 NaCl 浓度参数。

可以得到 5 组  $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$  值, 对这 4 个参数分别以  $U$  作为自变量进行指数分析, 得

$$c_i = ge^{hU} \quad (9)$$

$$d_i = me^{nU} \quad (10)$$

$$e_i = pe^{qU} \quad (11)$$

$$f_i = re^{sU} \quad (12)$$

其中,  $U$  为电压,  $V$ ;  $g, h, m, n, p, q, r, s$  为参数。

将式 9、10、11、12 分别代入式 7、8, 得

$$a_{i,j} = ge^{hU}C + me^{nU} \quad (13)$$

$$b_{i,j} = pe^{qU}C + re^{sU} \quad (14)$$

将式 13、14 代入式 6, 得

$$ACC = (ge^{hU}C + me^{nU})t + (pe^{qU}C + re^{sU}) \quad (15)$$

分解多项式, 可得:

$$ACC = ge^{hU}Ct + me^{nU}t + pe^{qU}C + re^{sU} \quad (16)$$

2.4.2 参数求解 采用 1stOpt 软件进行参数求解。以麦夸特法 (Levenberg-Marquardt) 加上通用全局优化法作为优化算法, 收敛判断指标为  $1.0 \times 10^{-10}$ 。迭代结果如下

$$ACC = 2.753e^{0.1888}Uc(\text{NaCl})t - 36.82te^{-0.2152}U - 37.23c(\text{NaCl})e^{-0.5124}U + 87.24e^{-0.05856}U \quad (17)$$

均方差 (RMSE) 为 9.745; 残差平方和 (SSE) 为 24 786; 相关系数 ( $R$ ) 为 0.997 2; ( $R^2$ ) 为 0.994 5; 决定系数 (DC) 为 0.994 5; 卡方系数 (Chi-Square) 为 60.481 9;  $F$  统计 ( $F$ -Statistic) 为 46 368。

模型的求解结果表明, 其总体的拟合程度较好, ACC 的决定系数为  $R^2 = 0.994 5$ 。在显著性水平  $\alpha = 0.001$  下, 进行  $F$  检验:  $F = 46 368 > F_{0.001}(3, 266) (5.581)$ , 拟合方程显著相关。

2.4.3 预测 以式 (17) 对在  $c(\text{NaCl}) = 7.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $U = 6.0 \text{ V}$ ,  $t = 2.0 \sim 6.0 \text{ s}$  条件下所制的 EOW 水质指标预测, 与实测值的比较如表 2 所示。

表 2 表明: ACC 的最大相对误差为 4.59%,

表 2 出水 ACC 值的预测和相对误差  
( $c(\text{NaCl}) = 7.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $U = 6.0 \text{ V}$ )

Table 2 Estimating and relative errors of the effluent ACC

$t/s$	ACC/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )		相对误差/%
	实测值	预测值	
2.0	146	149	1.80
2.5	170	174	2.05
3.0	192	198	3.53
3.5	215	223	3.86
4.0	237	248	4.59
4.5	271	273	0.73
5.0	304	298	2.15
5.5	326	323	1.11
6.0	365	373	2.22
最大相对误差/%			4.59
平均相对误差/%			2.45

平均相对误差为 2.45%。用该模型来预报 ACC 的相对误差较小, 一般小于 5% 就能满足应用要求, 应用于 EOW 的自控系统, 能精确控制出水水质, 可省去在线检测仪, 显著降低制造成本, 对生产实践具有指导意义。

### 3 结 论

1) 在电解操作参数  $c(\text{NaCl}) = 5.0 \sim 9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $U = 3.0 \sim 8.0 \text{ V}$  及  $t = 2.0 \sim 6.0 \text{ s}$  范围内, 出水 ACC 随  $c(\text{NaCl})$  和  $t$  的增加呈线性升高, 随  $U$  增加呈指数升高。

2) 建立了 EOW 的 ACC 与操作参数关联的数学模型:  $ACC = 2.753e^{0.1888}Uc(\text{NaCl})t - 36.82te^{-0.2152}U - 37.23c(\text{NaCl})e^{-0.5124}U + 87.24e^{-0.05856}U$  ( $R^2 = 0.994 5$ ,  $\alpha < 0.001$ ), 总体拟合程度较好, 预测值与实测值的平均相对误差为 2.45%, 应用于 EOW 制水机的自控系统, 能精确控制出水水质。

#### 参考文献:

- [1] 杨敏, 龚泰石, 柯跃华. 酸性氧化还原电位水制备优化研究[J]. 中国卫生工程学, 2006, 5(1): 6-9.
- [2] DING T, RAHMAN S, PUREV U, et al. Modelling of *Escherichia coli* O157:H7 growth at various storage temperatures on beef treated with electrolyzed oxidizing water [J]. J Food Engineering, 2010, 97(4): 497-503.
- [3] ZHANG C L, LU Z H, LI Y Y, et al. Reduction of *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella enteritidis* on mung bean and sprouts by slightly acidic electrolyzed water [J]. Food Control, 2011, 22(5): 792-796.
- [4] ZENG X P, TANG W W, YE G Q, et al. Studies on disinfection mechanism of electrolyzed oxidizing water on *E. coli* and *Staphylococcus aureus* [J]. J Food Sci, 2010, 75(5): M253-M260.
- [5] RAHMAN S M E, DING T, OH D H. Inactivation effect of newly developed low concentration electrolyzed water and other sanitizers against microorganisms on spinach [J]. Food Control, 2010, 21(10): 1383-1387.
- [6] KHAMTORN P, IL S S, WOO S J, et al. Kinetic modeling of active chlorine generation by low-amperage pulsating direct current in a circulating brine solution [J]. J Food Eng, 2009, 92(4): 461-466.
- [7] 曾新平. 酸性氧化电位水的研制及其消毒灭菌机理研究[D]. 上海: 同济大学, 2008.
- [8] 全国化学标准化技术委员会. GB19106-2003 次氯酸钠溶液[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [9] 贾梦秋, 杨文胜. 应用电化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [10] HSU S Y. Effects of flow rate, temperature and salt concentration on chemical and physical properties of electrolyzed oxidizing water [J]. J Food Eng, 2005, 66(2): 171-176.
- [11] KELSALL G H. Hypochlorite electro-generation. I. A parametric study of a parallel plate electrode cell [J]. J Appl Electrochem, 1984, 14(2): 177-186.