

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.06.023

不同操作条件对连续生成微酸性电生功能水的影响*

李法德¹ 侯亚涛¹ 刘海杰² 王丽军¹ 李里特² 张业民¹

(1. 山东农业大学机械与电子工程学院, 泰安 271018; 2. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

【摘要】 利用复极连续式电生功能水生成系统,研究了不同操作条件(电压、盐酸溶液供给量、原水 pH 值和盐酸溶液质量分数)对电生功能水中有效氯浓度、pH 值及电导率的影响。实验结果表明,微酸性电生功能水中的有效氯浓度随电压(3~5 V)的增大而增大($P < 0.01$),但 pH 值和电导率的变化不显著($P > 0.05$);随着盐酸溶液供给量增加,微酸性电生功能水中的有效氯浓度和电导率也随之增加,而 pH 值随之降低($P < 0.01$);随着原水的 pH 值升高,微酸性电生功能水的 pH 值升高而电导率减小($P < 0.01$),有效氯浓度变化不显著($P > 0.05$);微酸性电生功能水随盐酸溶液质量分数的增加,有效氯浓度和电导率随之增加,而 pH 值随之降低($P < 0.01$)。

关键词: 微酸性电生功能水 有效氯浓度 pH 值 电导率

中图分类号: S237 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2012)06-0122-06

Effects of Different Operation Conditions on Continuous Generation of Slightly Acidic Electrolyzed Functional Water

Li Fade¹ Hou Yatao¹ Liu Haijie² Wang Lijun¹ Li Lite² Zhang Yemin¹

(1. Mechanical & Electronic Engineering College, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China

2. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract

The effects of the different operation conditions such as the voltage supplied to the electrodes, the flux of the hydrochloric acid solution, the pH value of the raw water and hydrochloric acid solution concentration on the available chlorine content, the pH value and the electrical conductivity of the slightly acidic electrolyzed functional water (SAEFW) were investigated with a continuous electrolyzed functional water generating system which was independently developed. The results showed that the available chlorine concentration of the SAEFW increased significantly with the increase in the voltage in the range of 3~5 V ($P < 0.01$), but the influences of the voltage on the pH value and the electrical conductivity of the SAEFW were not noticeable ($P > 0.05$). It was also found that the available chlorine and the electrical conductivity of the SAEFW also increased significantly with the increase in the flux of the hydrochloric acid solution, but the pH value of the SAEFW decreased obviously when the flux of the hydrochloric acid solution increased ($P < 0.01$). In addition, as the pH value of the raw water rose, the pH value and the electrical conductivity of the SAEFW increased and decreased significantly, respectively ($P < 0.01$). However, the effect of the pH value of the raw water on the available chlorine of the SAEFW was not significantly different ($P > 0.05$). At last, the available chlorine concentration and electrical conductivity of the SAEFW increased with the increase of the hydrochloric acid solution concentration, on the contrary, the pH value decreased ($P < 0.01$).

Key words Slightly acidic electrolyzed functional water, Available chlorine concentration, pH value, Electrical conductivity

收稿日期: 2011-09-18 修回日期: 2011-09-29

* 农业部引进国际先进农业科学技术计划(948 计划)资助项目(2009-Z38)

作者简介: 李法德, 教授, 博士生导师, 主要从事农业装备、农产品加工机械研究, E-mail: li_fade@yahoo.com.cn

引言

电生功能水(electrolyzed functional water)是指在特殊电解装置中将含氯电解质稀溶液经电场处理,使溶液的pH值、氧化还原电位、有效氯浓度及电导率等指标发生改变而产生的具有特殊功能的酸性离子水和碱性离子水的总称。酸性离子水又称为酸性氧化电位水或酸性电生功能水,根据其pH值的不同分为强酸性电生功能水(pH值为2.3~3.0)、弱酸性电生功能水(pH值为3.0~5.0)和微酸性电生功能水(pH值为5.0~6.5)。目前电生功能水的生成装置按电解室结构的不同分为隔膜式和无隔膜式,按工作方式的不同分为间歇式和连续式^[1]。在国内已有关于间歇隔膜式、连续隔膜式和无隔膜间歇式装置的研究,但是关于连续式无隔膜的电解水装置的研究还很少^[2-4]。

微酸性电生功能水是一种高效、低毒的新型消毒杀菌剂,对多种细菌和霉菌均有良好的杀灭效果^[5-6]。微酸性电生功能水经急性口投毒性实验和细胞毒性实验、染色体异常实验均表现出较高的安全性,且其中的有效成分极易分解、残留极低、对环境几乎没有污染^[7-8],所以微酸性电生功能水可应用于果蔬和水果的保鲜^[9-10]。目前我国和日本利用酸性电解水对食品加工材料和鱼池进行消毒,同时在防治农作物病虫害方面也进行了研究,并取得了一定的效果^[11-16]。由此可见,微酸性电解水的应用领域十分广泛^[17]。所以,研究出适用于农用和民用的电解水装置的问题亟待解决。

目前虽然有很多电生功能水杀菌方面的报道,但对于电生功能水设备研究的报道还很少,本文利用复极连续式无隔膜电生功能水生成系统,研究电解电压、盐酸供给量、盐酸溶液的质量分数和原水pH值对微酸性电生功能水指标的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验材料:自来水,取自山东农业大学(pH值7.33,总硬度439.0 mg/L)。

实验试剂:硫代硫酸钠(分析纯),天津市凯通化学试剂有限公司;碘化钾(分析纯),天津市凯通化学试剂有限公司;可溶性淀粉(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;浓盐酸(分析纯),莱阳市康德化工有限公司。

1.2 仪器与设备

实验仪器:JA5003A型电子天平(上海精天电子仪器有限公司);550A型pH电导率测量仪(Orion

Research, Inc.)。

复极连续式微酸性电生功能水生成系统^[18]主要由电源、盐酸计量泵、原水计量泵、电解槽、在线测氯计组成,如图1所示。

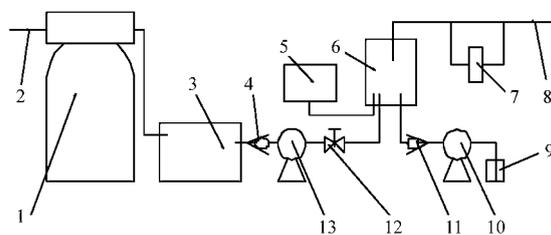


图1 实验装置结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of experimental apparatus

1. 软水器 2,8. 管路 3. 软化水储水箱 4,11. 止回阀 5. 直流电源 6. 混合槽 7. 测氯计 9. 聚乙烯盐酸水储水罐 10. 盐酸计量泵 12. 截止阀 13. 原水计量泵

微酸性电生功能水生成原理如图2所示。在电解室最外层极板上加上电压后,在电解室中产生电场。在电场的作用下阴离子(氯离子)向阳极移动,在阳极板上阴离子(氯离子)失去电子生成氯气。在电场的作用下阳离子(氢离子)向阴极移动,在阴极板上阳离子(氢离子)得到电子生成氢气,此时生成高浓度的酸性电生功能水。高浓度的酸性电生功能水排出电解室,在混合槽中进行溶解和稀释,氯气分子充分溶于水生成次氯酸,由此生成低浓度的酸性电生功能水,然后排出、待用。

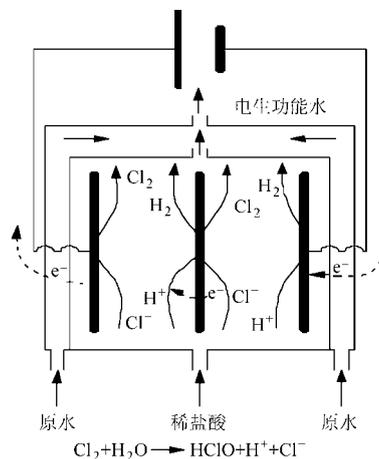


图2 生成原理图

Fig. 2 Schematic diagram of production

1.3 方法

将电生功能水装置的总电源连接380V交流电,打开盐酸计量泵电源开关,将电解室注满一定质量分数的盐酸溶液。打开原水计量泵电源开关将混合槽注满水,电解室完全被水浸没在混合室中。打开电解室的直流可调电源的开关和在线测氯计电源开关,复极连续式电生功能水生成系统开始工作。

1.3.1 电压对微酸性电生功能水指标的影响

盐酸溶液的质量分数为 1.12%, 原水供给量为 120 L/h, 盐酸溶液供给量为 0.741 L/h, 选取 4 组电解电压(3.00、4.00、5.00、5.85 V)进行实验。

1.3.2 盐酸溶液供给量对微酸性电生功能水指标的影响

盐酸溶液的质量分数为 1.12%, 原水供给量为 120 L/h, 选取电解电压为 5.00 V, 将盐酸溶液供给量调至 0.240、0.741、1.021、1.338 L/h 进行实验。

1.3.3 原水 pH 值对微酸性电生功能水指标的影响

盐酸溶液的质量分数为 1.12%, 选取电解电压 5.00 V, 原水供给量 120 L/h, 盐酸溶液供给量为 0.741 L/h。原水 pH 值通过向自来水中加浓盐酸来调节, 原水 pH 值分别调至 7.330、6.858、6.564、6.124 进行实验。

1.3.4 盐酸溶液的质量分数对微酸性电生功能水指标的影响

原水供给量 120 L/h, 盐酸溶液供给量为 0.741 L/h, 电解电压 5.00 V, 盐酸溶液的质量分数为 0.74%、1.12%、1.50%、1.88% 进行实验。

所有实验都是在设定条件保持不变并在系统正常工作后, 每隔 5 min 取样 1 次, 连续取样 8 次, 分别测量生成微酸性电生功能水的有效氯浓度、电导率和 pH 值。微酸性电生功能水中有效氯浓度检测采用碘量法^[19], 微酸性电生功能水 pH 值和电导率的测定用 pH 电导率测量仪, 并取平均值, 对所得数据采用 One-Way ANOVA, Means Comparison using Tukey Test 进行方差分析与显著性检验分析。

2 结果与分析

2.1 电压对微酸性电生功能水指标影响

2.1.1 有效氯浓度

图 3 为电解电压对微酸性电生功能水有效氯浓度的影响。从图 3 可以看出, 微酸性电生功能水中的有效氯浓度, 随着电解电压的增大呈上升趋势, 并且在电解电压小于 5.00 V 时, 上升趋势明显 ($P < 0.01$); 当电解电压大于 5.00 V 时上升趋势减缓 ($P < 0.05$)。这是因为: 当电解电压增大时, 两极板间电场强度增大, 在阴极板上氢离子得到电子的数量增大, 生成的氢气量增大; 同时在阳极板上氯离子失去电子的数量增大, 生成的氯气量增大, 同时氯气溶于水生成次氯酸, 因此有效氯浓度增大。随着电解电压增大, 电解溶液中自由移动离子会逐渐变少, 当自由移动离子仅维持此时的电流时, 电压不能再增大, 本实验条件下电压极限值为 5.85 V, 同时氯气的产生量也达到一个极限值。

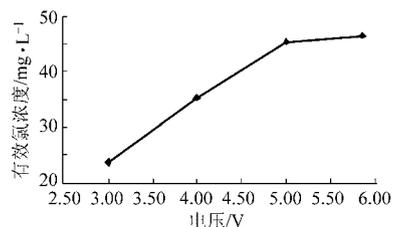


图 3 电压和有效氯浓度的关系曲线

Fig. 3 Relationship between voltage and available chlorine concentration

2.1.2 电导率

图 4 为电解电压对微酸性电生功能水电导率的影响。从图 4 可以看出, 微酸性电生功能水电导率与电解电压二者呈负相关。当电压小于 4.00 V 时, 随着电压的增大电导率减小趋势明显; 当电压大于 4.00 V 时, 随着电压的增大电导率减小趋势减缓, 电导率随着电压的增大而减小 ($P < 0.01$)。这是因为: 当工作电压增大时, 生成的氯气和氢气量相应增大, 此时生成的氯气溶于水, 而生成的氢气释放出去, 从而氢离子数量减少使电导率下降。

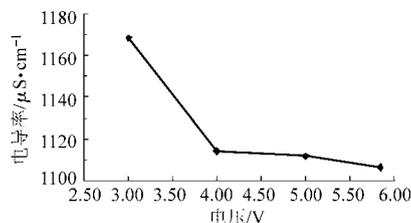


图 4 电压和电导率的关系曲线

Fig. 4 Relationship between voltage and electrical conductivity

2.1.3 pH 值

图 5 为电解电压对微酸性电生功能水 pH 值的影响。从图 5 可以看出, 微酸性电生功能水的 pH 值, 随着电解电压的增大有轻微的波动, 差异不显著 ($P > 0.05$)。这是因为: 随着电解电压的增大, 氢气产生量相应地增大, 电解室中氢离子的量远远大于生成的氢气量, 氢离子的总量不会有太大的变化, 所以随着电压的增大微酸性电生功能水的 pH 值变化不大。

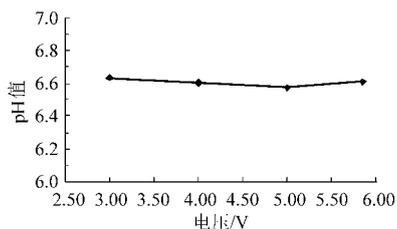


图 5 电压和 pH 值的关系曲线

Fig. 5 Relationship between voltage and pH value

2.2 盐酸溶液供给量对微酸性电生功能水指标影响

2.2.1 有效氯浓度

图 6 为盐酸溶液供给量对微酸性电生功能水有

效氯浓度的影响。从图6可以看出,微酸性电生功能水中有效氯的浓度,随着盐酸供给量的增大呈上升趋势。当盐酸供给量在0.240~1.021 L/h之间,有效氯浓度上升趋势明显($P < 0.01$);当盐酸供给量在1.021~1.338 L/h之间,有效氯浓度增长减缓($P < 0.05$)。这是因为:在一定电场强度下,随着盐酸供给量的增大,电解室内极板表面单位面积的氯离子浓度增大,于是产生氯气的量增大,氯气溶于水生成次氯酸,因此有效氯浓度增大。当极板表面单位面积的氯离子达到饱和之后,氯离子浓度再增大但氯气的产生量变化不大,所以有效氯浓度上升的趋势逐渐变缓,最终趋于一个固定值,此时产生的有效氯浓度便是最大值。

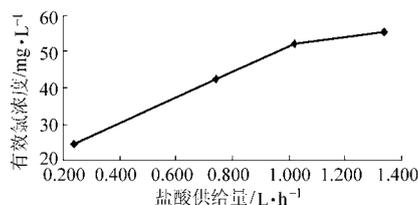


图6 盐酸溶液供给量和有效氯浓度的关系曲线

Fig. 6 Relationship between hydrochloric acid solution flux and available chlorine concentration

2.2.2 电导率

图7为盐酸溶液供给量对微酸性电生功能水电导率的影响。从图7可以看出,微酸性电生功能水的电导率,随着盐酸供给量的增大上升趋势极显著($P < 0.01$)。这是因为:随着盐酸溶液供给量的增大,虽然产生氯气和氢气量增大,但是溶液中氯离子和氢离子浓度增大的速度远远大于产生氢气和氯气增加量的速度,因此微酸性电生功能水的电导率呈直线上升趋势。

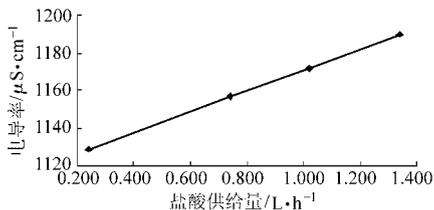


图7 盐酸溶液供给量和电导率的关系曲线

Fig. 7 Relationship between hydrochloric acid solution flux and electrical conductivity

2.2.3 pH值

图8为盐酸溶液供给量对微酸性电生功能水pH值的影响。从图8可以看出,微酸性电生功能水的pH值,随着盐酸溶液供给量的增大下降趋势极显著($P < 0.01$)。这是因为:随着盐酸溶液供给量的增大,氢离子的浓度也随之增大,尽管产生氢气量也增大,但是氢离子浓度增大的速度远远大于产生氢气增加量的速度,因此微酸性电生功能水的pH

值呈直线下降趋势。

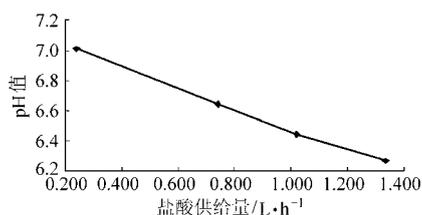


图8 盐酸溶液供给量和pH值的关系曲线

Fig. 8 Relationship between hydrochloric acid solution flux and pH value

2.3 原水pH值对微酸性电生功能水指标影响

2.3.1 有效氯浓度

图9为原水pH值对微酸性电生功能水有效氯浓度的影响。从图9可以看出,随着原水pH值的增大微酸性电生功能水的有效氯浓度有轻微的波动,差异不显著($P > 0.05$)。这是因为:当原水pH值增大时,微酸性电生功能水中的氢离子浓度减小,但当微酸性电生功能水的pH值在微酸性环境(pH值5.0~6.5)范围内变化时,对氯气的溶解平衡影响很小,因此微酸性电生功能水中有效氯浓度的变化不明显。

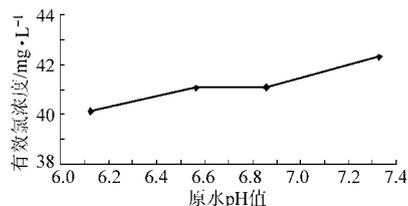


图9 原水pH值和有效氯浓度关系曲线

Fig. 9 Relationship between raw water pH value and available chlorine concentration

2.3.2 电导率

图10为原水pH值对微酸性电生功能水电导率的影响,从图10可以看出,随着原水pH值的增大,微酸性电生功能水的电导率减小趋势极显著($P < 0.01$)。这是因为:当原水pH值增大时,微酸性电生功能水中氯离子和氢离子浓度减小,因此微酸性电生功能水的电导率呈减小趋势。

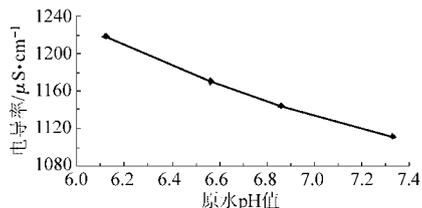


图10 原水pH值和电导率的关系曲线

Fig. 10 Relationship between the raw water pH value and electrical conductivity

2.3.3 pH值

图11为原水pH值对微酸性电生功能水pH值

的影响。由图 11 可以看出,随着原水的 pH 值的增大,微酸性电生功能水的 pH 值,增大的趋势明显 ($P < 0.01$)。这是因为:当原水 pH 值升高时,氢离子的浓度减小,所以微酸性电生功能水的 pH 值呈上升趋势。

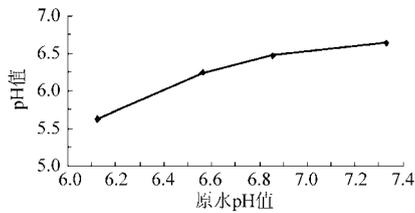


图 11 原水 pH 值和微酸性电生功能水 pH 值的关系曲线

Fig. 11 Relationship between the raw water pH value and slightly acidic electrolyzed water pH value

2.4 盐酸溶液质量分数对微酸性电生功能水指标的影响

2.4.1 有效氯浓度

图 12 为盐酸溶液的质量分数对微酸性电生功能水有效氯浓度的影响。从图 12 可以看出,随着盐酸溶液质量分数的增大,微酸性电生功能水中的有效氯浓度呈明显的上升趋势 ($P < 0.01$)。这是因为:在一定的电压和盐酸溶液供给量的状态下,盐酸溶液的质量分数的增大,使得电解室中极板表面单位体积的氢离子和氯离子浓度增大,得到和失去电子的数量增大,生成氢气和氯气的量增大,有效氯的浓度增大,所以有效氯的浓度随着盐酸溶液质量分数的增大而增大。

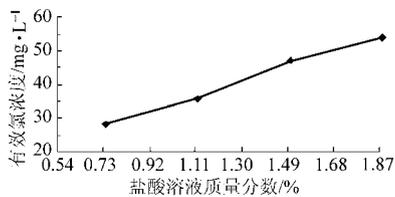


图 12 盐酸溶液质量分数和有效氯浓度的关系曲线

Fig. 12 Relationship between hydrochloric acid solution concentration and available chlorine concentration

2.4.2 电导率

图 13 为盐酸溶液质量分数对微酸性电生功能水有效氯浓度的影响。从图 13 可以看出,随着盐酸溶液质量分数的增大,微酸性电生功能水的电导率呈明显的上升趋势 ($P < 0.01$)。这是因为:随着盐酸溶液质量分数的增大,尽管生成氯气和氢气量也增大,但是溶液中氯离子和氢离子浓度增大的速度

远远大于产生氢气和氯气增加量的速度,因此微酸性电生功能水的电导率呈直线上升趋势。

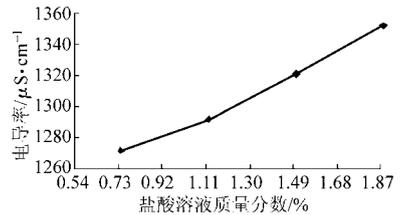


图 13 盐酸溶液质量分数和电导率的关系曲线

Fig. 13 Relationship between hydrochloric acid solution concentration and electrical conductivity

2.4.3 pH 值

图 14 为盐酸溶液质量分数对微酸性电生功能水有效氯浓度的影响。从图 14 可以看出,随着盐酸溶液质量分数的增大,微酸性电生功能水的 pH 值呈明显的减小趋势 ($P < 0.01$)。这是因为:随着盐酸溶液质量分数的增大,单位体积内氢离子的浓度也随之增大,尽管产生氢气的量也增大,但是氢离子浓度增大的速度远远大于产生氢气增加量的速度,因此微酸性电生功能水的 pH 值呈直线减小趋势。

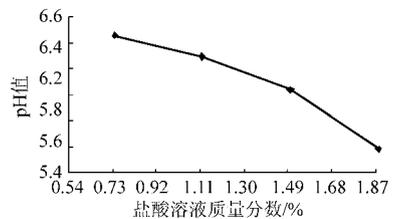


图 14 盐酸溶液质量分数和 pH 值的关系曲线

Fig. 14 Relationship between hydrochloric acid solution concentration and pH value

3 结束语

研究了电压、盐酸溶液供给量、盐酸溶液质量分数和原水 pH 值对微酸性电生功能水各项指标的影响。根据实验结果得出最佳工艺参数为:盐酸溶液质量分数 1.12%、电解槽电解电压 5.00 V、盐酸供给量 1.021 L/h、原水供给量 120 L/h。在此条件下生成的微酸性电生功能水的各项指标为:有效氯浓度 (39 ± 2) mg/L、电导率 1 171 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、pH 值 6.4 ± 0.1 、微酸性电生功能水生产量 120 L/h。利用复极连续式电生功能水生成系统可以根据需要调整盐酸溶液的质量分数、电解槽工作电压、盐酸溶液的供给量、原水供给量得到不同指标和不同产量的电生功能水。

参 考 文 献

- 张学辉,马军,邓桦,等. 酸性氧化电位水技术研究现状与展望[J]. 医疗卫生装备, 2010, 31(8): 45~47, 52.
Zhang Xuehui, Ma Jun, Deng Hua, et al. Present research situation and prospects on electrolyzed oxidizing water technology [J]. Chinese Medical Equipment Journal, 2010, 31(8): 45~47, 52. (in Chinese)

- 2 李里特,关东胜,张泽俊,等.一种制备强酸化水的装置:中国,96244992.X[P].1998-03-25.
- 3 叶清源.电解水装置的一种电解槽:中国,200420028723.4[P].2005-07-20.
- 4 耿庆仁.无离子隔膜电解技术制备酸性氧化电位水工艺:中国,200410021043.4[P].2004-12-29.
- 5 沈晓盛,刘长军,蔡友琼,等.电解海水的抑菌活性及对食品加工表面材料的消毒效果[J].微生物学通报,2008,35(11):1833~1839.
Shen Xiaosheng, Liu Changjun, Cai Youqiong, et al. Antibacterial effects of electrolyzed oxidizing seawater against food-borne pathogens in bacteria suspensions and on food processing surfaces[J]. Microbiology, 2008, 35(11):1833~1839. (in Chinese)
- 6 Cao W, Zhu Z W, Shi Z X, et al. Efficiency of slightly acidic electrolyzed water for inactivation of *Salmonella enteritidis* and its contaminated shell eggs [J]. International Journal of Food Microbiology, 2009, 130(2):88~93.
- 7 铃木铁也.电解水の食品分野での利用[J].食品と开发,1998,33(3):10~12.
- 8 伊藤喜久.电解水・オゾン水装置の開発动向[J].食品と开发,1997,32(3):20.
- 9 Abadias M, Usall J, Oliverira M, et al. Efficacy of neutral electrolyzed water (NEW) for reducing microbial contamination on minimally-processed vegetables [J]. International Journal of Food Microbiology, 2008, 123(1~2):151~158.
- 10 郝建雄,王愈,李里特.酸性电解水处理对草莓采后生理的影响[J].温室园艺,2006(5):36~38.
- 11 Ayebah B, Hung Y C. Electrolyzed water and its corrosiveness on various surface materials commonly found in food processing facilities [J]. Journal of Food Process Engineering, 2005, 28(3):247~264.
- 12 刘海杰,朱叶,乔支红,等.弱电解水对豆腐品质的影响[J].中国农业大学学报,2007,12(6):67~70.
Liu Haijie, Zhu Ye, Qiao Zhihong, et al. Effect of weakly electrolyzed water on quality of tofu [J]. Journal of China Agricultural University, 2007, 12(6):67~70. (in Chinese)
- 13 Hisae K, Mamoru Y. Disinfection of seawater from fishing ports by an electrolytic apparatus and its application to fisheries sanitation [J]. Nippon Suisan Gakkaishi, 2003, 69(6):955~959.
- 14 Huang Y R, Hug Y C, Hang D F. Application of electrolyzed water in the food industry [J]. Food Control, 2008, 19(4):329~345.
- 15 肖卫华,李里特,王慧敏,等.电生功能水防治黄瓜白粉病试验初报[J].植物保护,2003,29(4):50~51.
- 16 郝建雄,李里特,马占鸿,等.电生功能水防治小麦条锈病试验研究[J].中国植保导刊,2006,26(6):21~23.
Hao Jianxiong, Li Lite, Ma Zhanhong, et al. Study on electrolyzed functional water against wheat stripe rust [J]. China Plant Protection, 2006, 26(6):21~23. (in Chinese)
- 17 李里特.电生功能水在农业上的应用研究及展望[J].中国农业信息,2006(1):15~16.
- 18 李法德,李里特,刘海杰,等.浸没式电解混合装置:中国,201010556255.8[P].2011-04-13.
- 19 张铁垣.化验员手册[M].2版.北京:中国电力出版社,1996:133~350.

~~~~~

(上接第121页)

- 5 李先锋,朱伟兴,花小朋,等.融合形状和颜色特征的苹果等级检测[J].计算机工程与应用,2010,46(35):202~204.  
Li Xianfeng, Zhu Weixing, Hua Xiaopeng, et al. Apple grading detection based on fusion of shape and color features[J]. Computer Engineering and Applications, 2010, 46(35):202~204. (in Chinese)
- 6 Leemans V, Magein V, Destain M F. Defects segmentation on 'Golden Delicious' apples by using colour machine vision[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 1998, 20(1):117~130.
- 7 Zhu Bin, Jiang Lu, Luo Yaguang, et al. Gabor feature-based apple quality inspection using kernel principal component analysis[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 81(4):741~749.
- 8 Zou Xiaobo, Zhao Jiwen, Li Yanxiao, et al. In-line detection of apple defects using three color cameras system [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2010, 70(1):129~134.
- 9 GB/T 10651—2008 鲜苹果[S]. 2008.
- 10 Rafael C Gonzalez, Richard E Woods. 数字图像处理[M].2版.阮秋琦,阮宇智,译.北京:电子工业出版社,2007.
- 11 高惠璇.应用多元统计分析[M].北京:北京大学出版社,2005.
- 12 孙秀丽,殷勇.乳制品电子鼻分类中传感器阵列的一种优化方法[J].传感技术学报,2008,21(7):1124~1127.  
Sun Xiangli, Yin Yong. Optimization method of sensor array for dairy products identification by electronic nose[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2008, 21(7):1124~1127. (in Chinese)