

連續式無隔膜電解水設備研發與操作條件探討

康世緯, 鍾佩如, 方焯

國立台灣大學生物產業機電工程所

摘要

電解水近年來因其具有高效殺菌消毒效力、經濟製造成本與低環境殘留的優勢，深為學界及產業矚目。本研究所開發的無隔膜電解水設備以飽和鹽(NaCl)水溶液為原料在流量 60 mL/min 下，單次流經電解瓶後可生成餘氯濃度 11,000ppm 之電解水，具有構造簡單、價格低廉，且能夠在短時間內產生大量具有殺菌力之電解水等優勢，未來可望導入食品加工、農牧設施、醫療院所等須大量使用消毒劑之作業場所使用，構築本島環境品質與安全衛生之新防線。

關鍵詞：電解水、抑菌、無隔膜

1. 緒論

傳統在環境滅菌上都使用消毒劑來抑制微生物的生長，這些消毒劑雖然可以有效的殺滅病菌，但多為化學藥品，在儲存與使用上都受到一些限制 (Al-Haq, et al., 2005)，例如會灼傷皮膚粘膜、對組織具有腐蝕性、致癌等。一旦使用的劑量不對，也可能對人類及畜禽、作物造成傷害，再者排放的廢液亦會對環境造成污染。且價格昂貴、殺菌效果有限等等的諸多問題，使得這些消毒劑在使用上受到了限制。

近年來也有許多學者研究電解水對微生物的抑制效力，證明電解水確實能有效的抑制微生物生長 (Al-Haq, et al., 2005)，對人體或動物也不會造成影響 (吳, 2002)。且操作成本便宜。因此電解水應用於醫療衛生、食品衛生、空氣滅菌、農、漁、牧產業等的研究正方興未艾。電解水滅菌原理主要有三：

氧化還原電位高：在微生物中，一般好氧菌，適合生存的氧化還原電位範圍約在 +200 mV 到 +800 mV 之間，厭氧菌則適合生長在 -700 mV ~ +400 mV 之間。不管是酸性電解水，

還是鹼性電解水都遠超過微生物可容忍的範圍。具有高氧化還原電位之電解水，也可以減緩細胞內新陳代謝之速率 (metabolic Flux)，且減緩 ATP 的產生 (Huang, 2008)。

酸鹼值低：大多數細菌適合生存在 pH = 3~10 的環境中，若酸鹼值降低 (pH < 3)，則對細菌的生長將會造成一定的威脅。酸鹼度較低的環境，也會讓細菌的外膜 (outer membrane) 變得較敏感。如此更利於電解水進入到細菌的細胞中 (McPherson, 1993)。

高濃度的自由氯：自由氯 (Free Available Chlorine, FAC 或) 包括了 Cl_2 , HOCl , OCl^- 等成分。其中又以 HOCl 的殺菌力最高。根據 Barrette, et al. (1989) 的研究，次氯酸會阻斷細菌中半乳糖苷酶 (β -galactosidase) 的生成，此酵素主要是用來催化半乳糖水解成細胞可以吸收的單糖，使得細菌無法取得養分，而抑制細菌的生長。後來又發現微生物暴露於次氯酸溶液中也會破壞其三磷酸腺苷 (ATP) 的形成，使得細菌無法獲得能量而死亡。

由於上述原因使得電解水具有很好的殺菌效果，但儘管電解水應用在滅菌之相關領域研究已行之有年，研究卻大多是以具隔膜的電

解設備，製造出酸性的電解水為主。雖然酸性電解水的殺菌效果優於其他種類的化學消毒藥劑（陳等，2006），但由於其酸性較強，容易腐蝕容器及管路，其酸性的特質也會使其保存不容易。原因在於含有氯的強酸水，自由氯會以氯氣形式保存，容易受到溫度、光照、搖晃等因素而散失。另外，氯氣的味道對於操作人員也是有生理上的危害（Al-Haq et al., 2005），再加上其設備昂貴，一般生物產業或是農業上推廣較為不易。

無隔膜電解設備只需要在水溶液中加入電解質，例如：氯化鈉、氯化鉀、氯化鈣、氯化鎂等，搭配上不同的電極材料，例如石墨電極或白金電極等材料作為電子性導體與水溶液中離子性導體的傳導介面，再改變不同的電解電壓、電解時間、電解電流，電極距離等電解條件，即可製備出各種不同條件的電解水（王，2008）。徐（2005）也指出無隔膜電解水可抑制香蕉炭疽病與柑橘青黴病菌孢子的滋長且殺菌效果優於強酸水。次氯酸水因酸鹼度適當，或許未來可適用於栽培過程的消毒、殺菌與灌溉，在降低農藥使用量與在有機栽培的應用上應該極具發展潛力。

除上述外，無隔膜電解水亦有許多優於有隔膜電解水的地方，例如由於不需要隔膜，設備成本低廉。電解完的電解水其 pH 值介於中性到弱鹼之間，不會有酸性電解水容易腐蝕容器及管路、保存不容易、氯氣易散失對操作人員有生理上危害等缺點。在電解的過程當中因 pH 值介於中性有利於次氯酸的產生與保存，不會以氯氣的形態溢散，因此可以具有比酸性電解水更高的自由氯濃度，在需大面積消毒的場所，應用上更為方便。

本研究的首要目的在於自行開發一套無隔膜電解水設備。該設備需具備構造簡單、造價低廉，且能夠在短時間內產生大量具有殺菌力之電解水等優勢。並在不同操作條件下，評估其自由氯的生產效率，找出最適之操作條件，

以供應農、畜牧、醫療、食品衛生等產業大面積消毒應用。

2. 實驗設備與方法

2.1 實驗設備

本研究設備中的電解瓶電壓由一個 5V 的電源供應器所供應，並以一直流電流計顯示電解電流。由於本實驗設備採用的是連續流過式的電解方式，當流速改變時會影響電解完成後溶液中有效殺菌成份(FAC)濃度的改變。故本研究使用定量幫浦提供穩定的電解流速，也可依照所需 FAC 濃度不同來調整流速。現階段各類文獻與商售產品作為微生物活性抑制之 FAC 濃度大都介於 50~200 ppm，目前設備產製之電解水原液 FAC 濃度均遠高於此，故可經由定比稀釋器稀釋後使用。自由氯則是透過餘氯與總餘氯量測儀進行量測。

2.2 連續式無隔膜電解瓶設計

圖 1 電解瓶

本研究所自行開發的電解槽如圖 1 所示，電極主要是由一對白金電極組成（200 × 100 × 20 mm）。當飽和鹽由定量幫浦以固定流速送入電解槽時，因其內置有一包含電極的管道，限制了水的流向，鹽水由入水孔往上流動。當

鹽水進入入水孔流經電極電解，而後流出電解瓶，即轉變為含 FAC 的電解水。此一方式與批次生產技術不同的是，當開始電解時，可馬上得到所需電解水，而不用先等待第一次的批次電解，另外也可精準控制電解水的產量，增加控制的方便性。

2.3 無隔膜電解水產製設備之整合設計

圖 2 連續式無隔膜電解水產製設備架構

本研究設計之連續式無隔膜電解水產製設備進一步與周邊裝置及元件整合，方構成完整產製系統。

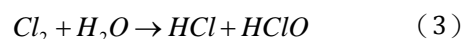
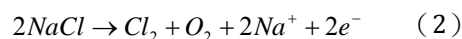
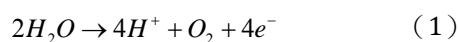
為了提高電解效率與操作方便性，本研究設備主要是以飽和食鹽水 (NaCl) 為原料。整體設備流程如圖 2 所示，由一個定量幫浦以固定流速抽取飽和食鹽水，送入濾水瓶中過濾水中的雜質，再經由電解槽電解，電解完成後由電解水桶儲存電解水原液。電解水儲存桶中有兩個水位開關來控制水位上下限，當電解水高於上水位時，定量幫浦及電解槽電壓即停止作動，電解水生產即中斷；當水位低於下水位開關時，定量幫浦及電解槽電壓即開始作動，電解水開始生產，藉以判定電解水製造時機。當使用者需使用電解水時，打開加壓幫浦抽取自來水，使之流經一定比稀釋器，定比稀釋器即會依照使用者所設定的稀釋比例，依比例抽取自來水與電解水原液進行稀釋。產生的電解水可依照使用者所需的自由氯濃度需求調整稀釋比例，增加操作彈性，便於應用於多種滅菌

需求上。整體設備的順序流程是由 PLC 控制。

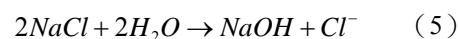
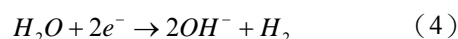
2.4 電解效率評估

以電解氯化鈉為例，式 (1) ~ (5) 分別為陽極和陰極的反應式。電解的過程當中，陽極會吸附 Cl^- 離子，在陽極上生成氯氣 (Cl_2)，而生成的氯氣溶於水就形成次氯酸 (3)。也會把水氧化成氧氣 (O_2) 和 H^+ 。陰極會吸付 Na^+ 離子，生成金屬鈉，鈉金屬會馬上和水反應生成氫氣 (H_2) 和 OH^- 離子。把水還原成氫氣 (H_2) 和 OH^- 離子。

陽極：



陰極：



一些學者認為電解水的殺菌效力主要來自於自由氯濃度 (Al-Haq, et al., 2005)。因此評估電解水生成的自由氯濃度，變得相當重要。而電流效率的計算，可推測出電流轉換成自由氯的程度。由法拉第定率可知，在電解過程中自由氯生成重量的理論值為式 (6)，而實驗得出的自由氯重量除以理論值即為電流效率 (7)，藉此來評估設備的效能。

$$W = \frac{I \times t \times M}{Z \times F} \quad (6)$$

W：反應產物重量 (g/min)

I：電解電流 (A)

t：電解時間 (60 s)

M：反應物分子量 (71)

Z：電子交換數 (2)

F：法拉第常數 (96500)

$$EF = \frac{W_e}{W_t} \quad (7)$$

EF：電流效率 (%)

W_e ：自由氯重量實驗值 (g/min)

W_t ：自由氯重量理論值 (g/min)

2.5 電解流速與自由氯濃度關係

電解流速的不同會影響 FAC 的生成濃度，也會影響鹽 (NaCl) 的利用效率。因此實驗改變設備中定量幫浦的流速，在不同流速下量測產出電解水原液的自由氯濃度，同時記錄電解電流值，計算出對應的電流效率。

2.6 電解瓶串聯數與自由氯濃度關係

為了提高鹽的利用效率，實驗中以串聯電解瓶的方式，如圖 3 所示為串聯三個電解瓶。鹽水會依序通過電解瓶 1、2、3，延長鹽水進行電解反應之時間，提高電解水原液的 FAC 濃度，並改變設備中定量幫浦的流速，在不同串聯數與不同流速下量測產出電解水原液的自由氯濃度，同時記錄電解電流值，計算出對應的電流效率。

圖 3 電解瓶串聯示意圖

3. 結果與討論

3.1 電解流速、電解瓶串聯數與自由氯濃度關係

在改變電解流速與電解瓶串聯數條件下，記錄其出口電解水 FAC 濃度、電解電流如(表 1 所示)。圖 4 為流速與電解水原液 FAC 濃度關係曲線，在一瓶與串聯兩瓶電解瓶的曲線可看出不論是流速變慢或電解瓶串聯數增加，只要增加鹽水被電解知時間，FAC 濃度都有提

高的趨勢。因此減低流速和增加電解瓶的串聯數都可以有效的提高鹽水的利用效率。為了測試設備極限，串聯三瓶的電解瓶多了兩個流速分別是每分鐘 60 mL 與 31 mL。在流速每分鐘 60 mL 到 441 mL 中也可發現減低流速與串聯數增加，FAC 濃度亦有增加的趨勢，但在流速 31 mL 時 FAC 濃度卻降低了 1934 ppm，此點將會在下一段做詳細的討論。

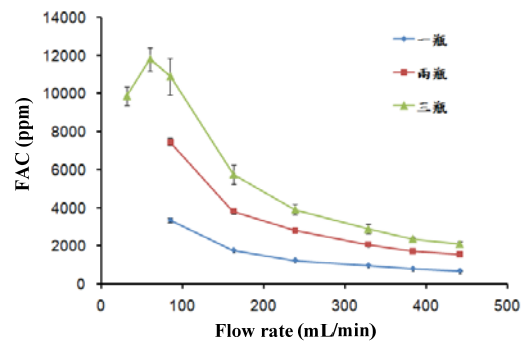
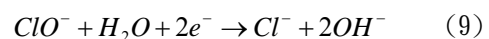
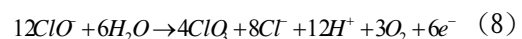


圖 4 流速與 FAC 濃度關係曲線

由量測出的流速、FAC 濃度、電解電流，計算出 W_e 與 W_t 帶入式(7)中即可求出電流效率。如圖 5 所示為電解水 FAC 濃度與電流效率關係曲線，當 FAC 濃度在 10,000 ppm 以下時，FAC 濃度增加電流效率有緩慢變小的趨勢，這是由於以下兩點原因。其一為當 FAC 濃度增加會使得副反應，如式(8)、式(9)進行的速度也跟著增加，消耗掉產生出的 FAC，電流效率因而降低。另一原因是在流速減慢與電解瓶串聯的條件下，會使得電解的熱量累積在電解水中，溶液溫度慢慢提高(流速由 441 mL 降至 31 mL 時，溫度由 28.3 °C 提升至 53.5 °C)，使得副反應生成的過電壓降低，促使了反應進行。



在串聯三瓶電解瓶的曲線中，當流速為每分鐘 31 mL 時 FAC 濃度反而比流速為每分鐘 60 mL 更低，電流效率也降至 20 %。這說明

了副反應的生成速度已經大於 FAC 的生成速度，因此在流速減低的條件下 FAC 濃度反而下降。由於上述兩點原因可知：雖然流速減低與串聯數增加可提高鹽水的利用效率，但也會加速副反應進行，使得電流效率下降，因此下一節將以操作成本來考量最適之操作條件。

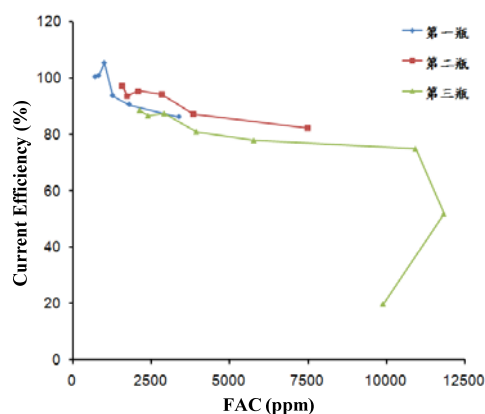


圖 5 電流效率與 FAC 濃度曲線

3.2 操作成本分析

以礁溪農會粗鹽一包 50 kg 販售 240 元、電費一度 5 元來計算串聯三瓶電解瓶之無隔膜電解水設備產生 1 g FAC 所需的操作成本。如圖 6 所示即為 FAC 濃度與操作成本曲線。在低濃度的部分，因流速過快，鹽的成本高出電費許多。隨著流速減慢鹽成本降低，操作成本隨之下降。此階段操作成本主要由流速控制。當 FAC 濃度在 11,000 ppm 以上時，操作成本反而因流速減低而增加，這是由於副反應生成

劇烈，造成電流效率下降，此階段操作成本由電流效率來控制。因此由圖 6 可知最佳操作條件為設定流速在每分鐘 60 mL、電解水產出濃度大概在 11,000 ppm 左右，如此產生每克的自由氯成本只需台幣 0.16 元。如稀釋至 50ppm 每分鐘可產生 18.6L 之電解水，為最符合操作成本與電解水產能考量。

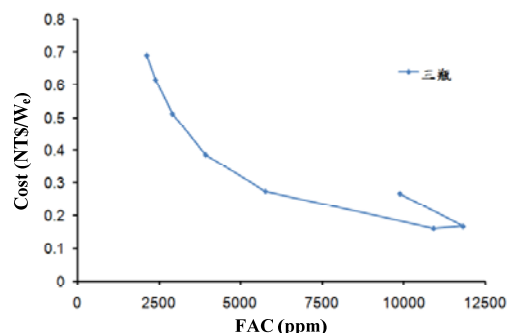


圖 6 操作成本與 FAC 濃度曲線

4. 結論

本研究所開發的無隔膜電解水設備具有構造簡單、價格低廉，且能夠在短時間內產生大量具有殺菌力之電解水等優勢。而操作條件測試結果顯示，不論是流速變慢或電解瓶串聯數增加，只要增加了鹽水與電極接觸時間，FAC 濃度都有提高的趨勢。而在串聯三瓶電解瓶條件下，流速設定為每分鐘 60 mL，最符合操作成本與電解水產能考量。

表 1 電解流速、電解瓶串聯數與自由氯濃度關係

流速 (mL)	一瓶			兩瓶		三瓶			耗功率 (W)
	電流 (A)	FAC (ppm)	電流 (A)	FAC (ppm)	電流 (A)	FAC (ppm)	溫度 (°C)		
441±15.3	14	703±19.5	32	1557±93	48	2123±130	28.3	311	
384±4.8	14	813±8.7	32	1722±41	48	2390±49	28.5	313	
329±12	14	990±4.3	32.5	2082±19	49.5	2903±235	29.8	317	
239±11.9	14.5	1257±4	32.5	2830±87	52.5	3927±277	31.4	325	
162±2.1	14.5	1783±23	32.5	3843±151	54.5	5760±501	34.1	347	
85±2.3	15	3363±110	35	7483±183	56	10917±968	39.0	360	
60±0.5	N/A	N/A	N/A	N/A	62	11817±611	43.3	410	
31±0.3	N/A	N/A	N/A	N/A	70	9883±490	53.5	460	

文獻

1. 王奕程。2008。自製無隔膜電解水應用於抑制蝴蝶蘭主要病原菌。碩士論文。臺北：國立臺灣大學生物產業機電工程學研究所。
2. 吳得聖。2002。電解水對蔬菜清洗品質及效果之評估。碩士論文。屏東：屏東科技大學食品科學系。
3. 陳為民，徐顯幹，肖賢明。2006。酸性電位水與含氯消毒劑及二氧化氯消毒能力的對比研究。中國衛生工程學 15 (6):324-328。
4. 徐菁興。2005。製備電解強酸水及電解次氯酸水與其殺菌效果之探討。碩士論文。臺北：國立臺灣大學生物產業機電所。
5. Albrich, J. M., C. A. McCarthy, and J. K. Hurst. 1981. Biological reactivity of hypochlorous acid-implications for microbicidal mechanisms of leukocyte myeloperoxidase. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Biological Sciences 78 (1):210-214.
6. Al-Haq, M.I., J. Sugiyama and S. Isobe. 2005. Applications of Electrolyzed Water in Agriculture & Food Industries. Food Sci. Technol. Res., 11 (2): 135-150.
7. Barrette, W. C. J., D. M. Hannum, W. D. Wheeler, and J. K. Hurst. 1989. General mechanism for the bacterial toxicity of hypochlorous acid abolition of ATP production. Biochemistry 28 (23):9172-9178.
8. Huang, Y., Y. Hung, S. Hsu, Y. Huang, and D. Hwang. 2008. Application of electrolyzed water in the food industry. Food Control 19 (4):329-345.
9. Hurst, J. K., W. C. Barrette, B. R. Michel, and H. Rosen. 1991. Hypochlorous acid and myeloperoxidase-catalyzed oxidation of iron-sulfur clusters in bacterial respiratory dehydrogenases. European Journal of Biochemistry 202 (3):1275-1282.
10. McPherson, L. 1993. Understanding ORP's role in the disinfection process. Water engineering & management 140 (11):29-31.