



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679080 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 200880011868.4

C02F 1/28(2006.01)

(22) 申请日 2008.04.14

C02F 1/42(2006.01)

C02F 1/467(2006.01)

(30) 优先权数据

102007017502.9 2007.04.13 DE

(56) 对比文件

JP 特开 2005-329331 A, 2005.12.02, 实施例、图 2-4.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009.10.13

US 5620587 A, 1997.04.15, 权利要求 1-13.

CN 86209776 U, 1987.12.12, 实施举例、图

1-3.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2008/002950 2008.04.14

JP 特开 2005-329331 A, 2005.12.02, 权利

要求 5、图 2-4.

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/125324 DE 2008.10.23

CN 1015704 B, 1992.03.04, 实施例、图 1.

(73) 专利权人 AQUA 集团股份有限公司

地址 德国雷根斯堡

审查员 卢士燕

(72) 发明人 M·思泽科 A·菲利普斯

M·萨伊弗扣

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

C02F 1/461(2006.01)

C02F 1/76(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

电化学处理的水,其制取方法和装置以及其作为消毒剂的应用

(57) 摘要

本发明涉及电化学处理的水,它通过一种以下列步骤为特征的方法得到:a)将水电解和b)降低在步骤a)中所产生氧化剂的浓度。这样得到的电化学处理的水对细菌、细菌孢子、真菌、真菌孢子、病毒、蛋白质感染粒子或这些的混合物具有消毒作用。本发明还涉及,对细菌、细菌孢子、真菌、真菌孢子、病毒、蛋白质感染粒子或它们的混合物具有消毒作用的水,它除了属于消毒剂的氧化剂以外基本上没有其它消毒剂,它的氧化剂总浓度小于20ppm。

1. 消毒剂浓缩物,它通过以如下步骤为特征的方法得到:

a) 将水电解,和

b) 降低在步骤 a) 中所产生的阳极电解液中氧化剂的浓度到小于 180ppm,

其特征还在于对细菌、细菌孢子、真菌、真菌孢子、病毒、蛋白质感染粒子或这些的混合物的消毒作用,该浓缩物具有的 pH- 值为 4 至 9,在步骤 b) 中通过适宜的吸附剂去除氧化剂,所述的吸附剂选自活性炭、氧化铝、氧化硅、离子交换剂、沸石或它们的混合物,其中水分子位于一个簇状结构中,通过弱电解使水分子放电,所产生的带电粒子在簇状结构中通过不断的交换而稳定,从而放过电的水起消毒作用。

2. 如权利要求 1 的消毒剂浓缩物,其特征在于在 a) 中所产生氧化剂的总浓度小于 180ppm。

3. 如权利要求 1 的消毒剂浓缩物,其特征在于在 a) 中所产生氧化剂的总浓度小于 100ppm。

4. 如权利要求 1 的消毒剂浓缩物,其特征在于在 a) 中所产生氧化剂的总浓度小于 50ppm。

5. 如权利要求 4 的消毒剂浓缩物,其特征在于,将含氯的氧化剂、过氧化物和臭氧的含量降低到小于 20ppm。

6. 如权利要求 4 的消毒剂浓缩物,其特征在于,通过稀释将含氯的氧化剂、过氧化物和臭氧的含量都降低到小于 2ppm。

7. 消毒溶液,其特征在于,通过稀释消毒剂浓缩物将含氯的氧化剂、过氧化物和臭氧的含量都降低到小于 0.2ppm,所述的消毒剂浓缩物用下列步骤为特征的方法得到:a) 将水电解,和 b) 降低在步骤 a) 中所产生阳极电解液中氧化剂的浓度到小于 180ppm,其特征还在于对细菌、细菌孢子、真菌、真菌孢子、病毒、蛋白质感染粒子或这些的混合物具有消毒作用,该浓缩物具有的 pH- 值为 4 至 9,其中水分子位于一个簇状结构中,通过弱电解使水分子放电,所产生的带电粒子在簇状结构中通过不断的交换而稳定,从而放过电的水起消毒作用。

8. 如权利要求 7 的消毒溶液,其特征在于,通过稀释将含氯的氧化剂、过氧化物和臭氧的含量都降低到小于 0.02ppm。

9. 如权利要求 7 至 8 之一所述的消毒溶液,其特征在于,它没有氧化剂。

10. 如权利要求 1 至 6 之一所述的消毒剂浓缩物,其特征在于,借助于电隔膜分解在步骤 a) 中电解,并将阴极室的溶液分离和屏弃,其中电隔膜分解的作用方式使得水分子放电,所产生的带电粒子在簇状结构中变稳定,从而能使细胞结构变性。

11. 如权利要求 1 至 6 之一所述的消毒剂浓缩物,其特征在于,为了提高导电性,给在步骤 a) 中要电解的原料水中添加由碱金属阳离子与含卤阴离子、含硫阴离子、含磷阴离子、羧酸根、碳酸根和这些阴离子混合物构成的盐。

12. 如权利要求 11 所述的消毒剂浓缩物,其特征在于,在步骤 a) 中电解的原料水含有氯化钠。

13. 如权利要求 1 至 6 之一所述的消毒剂浓缩物,其特征在于,该方法是连续进行。

14. 权利要求 1 至 6 之一所述的消毒剂浓缩物或权利要求 7 至 8 之一所述的消毒溶液在消毒、杀菌、减少细菌、防腐和 / 或除臭方面的应用。

15. 权利要求 14 所述的应用,它用于鱼塘或鱼加工中、啤酒厂管道消毒、食品工业或食

品中、普通表面消毒或医疗设备中。

16. 权利要求 1 至 6 之一所述的消毒剂浓缩物或权利要求 7 - 8 之一所述的消毒溶液, 其特征在于, 它用于治疗 and / 或预防处理。

17. 权利要求 16 所述的消毒剂浓缩物, 其特征在于, 用于治疗 and / 或预防处理皮肤病、黏膜、伤口和 / 或身体溃烂处。

18. 制备权利要求 1 至 6 之一所述消毒剂浓缩物的方法, 其特征在于它通过下列步骤:

a) 将水电解,

b) 抽取阳极电解液, 和

c) 减少在步骤 a) 中所产生的阳极电解液中氧化剂的浓度。

19. 如权利要求 18 所述的方法, 其特征在于, 借助于电隔膜分解在步骤 a) 中电解, 将阴极室的溶液分离和屏弃。

20. 如权利要求 18 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 a) 中要电解的原料水含有碱金属阳离子和含卤族的阴离子, 含硫的阴离子, 含磷的阴离子, 羧酸根, 碳酸根, 和它们的混合物。

21. 如权利要求 18 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 a) 中要电解的原料水含有氯化钠。

22. 如权利要求 18 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 a) 中的电解连续地进行。

23. 依照权利要求 18-22 中任一项所述的方法得到的水, 其特征在于, 它对细菌、细菌孢子、真菌、真菌孢子、病毒、藻类、蛋白质感染粒子或它们的混合物具有消毒作用; 其特征还在于, 除了属于消毒剂的氧化剂以外没有其它消毒剂; 其特征还在于, 它的氧化剂总浓度小于 20ppm。

24. 按照权利要求 23 所述的水, 其特征在于氧化剂的总浓度小于 2ppm。

25. 按照权利要求 23 或 24 所述的水, 其特征在于氧化剂总浓度小于 0.2ppm。

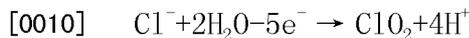
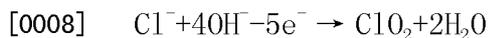
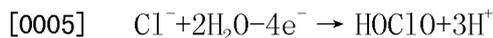
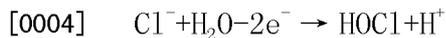
26. 如权利要求 23 或 24 所述的水, 其特征在于, 含氯的氧化物、过氧化剂和臭氧的含量各小于 0.02ppm。

27. 如权利要求 23 或 24 所述的水, 其特征在于, 它没有氧化剂以及用在医疗器械杀菌领域、食品工业管道杀菌领域, 减少在食品中和上的细菌, 在啤酒厂杀菌和在鱼塘灭菌。

电化学处理的水,其制取方法和装置以及其作为消毒剂的 应用

[0001] 本发明涉及电化学处理的水、一种制取电化学处理水的方法和装置及其处理水的应用以及水作为灭菌和消毒剂的应用。

[0002] 自 19 世纪末以来,电解氯化钠水溶液用于工业上大批量获取氢氧化钠溶液和氯气。这种称作为氯碱电解的方法优选地作为隔膜法进行,在该方法中用多孔、流体能通过的隔板(隔膜)将阳极室与阴极室隔开。通过只进行弱的电解和并连续驱动电解池,就有可能使氢氧化钠溶液或氯气的生产不处于重要位置,而使在阳极室形成部分氧化产物或在阴极室形成部分还原产物成为重要。就这样,维托尔特培克希尔(Vitold Bakhir)按照隔膜方法(也叫做电隔膜分解法)开发出了一种连续电解装置,(苏联知识产权证书 882944)。在氯化钠溶液流过阳极室时,就形成氧化物质,诸如氯(少量)、次氯酸盐、亚氯酸盐、二氧化氯、氯酸盐和其它氧化剂。食盐水溶液在阳极上的一些最重要的反应示出于下:



[0011] 如果在制作时使用自来水,则在电解前应该将存在的钙离子去除,因为通过石灰沉积它可以导致功能干扰,尤其是在隔膜上。这样一种软化自来水的方法由西门子公司公开在 EP 175 123 A 中。

[0012] 这些电化学处理过的水通过在其中所含有氧化产物的氧化能力可以在广泛的应用领域中用于消毒和杀菌。虽然它们很有效,但是由于存在各种各样氧化性化合物如含氯化物,它们在诸如渔业和食品工业的很多应用领域有负面作用。因此,本发明的任务是克服现有技术的这个缺点。

[0013] 本发明的概述

[0014] 这个任务通过以下令人意想不到的发现来解决,即在从用电隔膜分解处理过的氯化钠溶液中去除所有氧化性化合物之后本身使消毒作用不受影响。因此,本发明提供有消毒作用的电化学处理过的水,这种水基本上不含氧化剂。此外,本发明提供消毒剂浓缩物和稀释的消毒剂溶液。

[0015] 因为消毒作用也不是建立在诸如醛、醇、酚、卤族胺、次氯酸盐/氯、过酸、季胺化合物(QAC)和其它合成剂的基础上,本发明的水是特别环境友好,对高等生物无毒,因此也可应用在诸如食品以及医药等敏感的应用领域。

[0016] 本发明水的作用方式完全不同于迄今采用的传统电解或电隔膜分解产物的作用方式。迄今假设在这些方法中次氯酸钠和其它氧化剂对消毒作用负责,其中假设氧化剂在

应用时对周围作出氧化反应,例如对细菌的细胞膜起变性作用。

[0017] 因为去除了本发明水中的这些氧化性化合物,因此在本发明的水中必须有另一种作用机制。假设本发明水的作用是建立在水分子本身激励的基础上。水分子位于一个簇状结构 (clusterverbund) 中,通过弱电解使水分子放电,所产生的带电粒子在簇结构中通过不断的交换而稳定。因此,放过电的水起消毒作用,因为它能使细胞结构变性或能最终妨碍微生物的电子传输机制。这是微生物对本发明的水缺乏抵抗力的原因之一。

[0018] 由于弱电解中的水缺少分解,所以本发明的水可以优先用 pH 7 制取。这种水特别适用于诸如在养鱼和在食品上那样的对 pH- 敏感的应用。

[0019] 本发明的水对细菌、真菌、病毒和蛋白质感染粒子 (例如:金黄色葡萄球菌,绿脓假单胞菌,大肠杆菌,沙门氏菌,细菌孢子,乙肝病毒,脊髓灰质炎病毒,爱滋病毒,腺病毒,皮肤真菌,红茶军团菌) 具有全面的抵抗作用。各种藻类也肯定被杀灭。

[0020] 就这方面来说,它适用于许多用途。例如,本发明的水可以在广泛的应用领域用于消毒、杀菌、减少细菌、防腐或除臭。使用领域例如在医疗器械杀菌领域、食品工业管道杀菌领域,减少在食品中和上的细菌,在啤酒厂杀菌和在鱼塘灭菌。

[0021] 由于其良好的相容性、无嗅和无味,在人和动物疾病的预防和处理中利用本发明的水也是可能的。例如可以利用本发明的水处理表面细菌的和 / 或真菌性的皮肤病,处理身体溃烂处和伤口或作为漱口水用。

[0022] 本发明的详细说明

[0023] 本发明的消毒剂浓缩物用下列步骤获得:

[0024] a) 将水电解,和

[0025] b) 降低在步骤 a) 中所产生氧化剂的浓度,其中浓缩物的 pH 值为 4 至 9。

[0026] 阳极电解液的概念说的是从阳极室得到的液体。按照本发明,只用阳极电解液去制取本发明的水,而将阴极电解液,即从阴极室得到的液体屏弃。因此,在下面所说的本发明的水只是以阳极电解液为基础。

[0027] 将“在步骤 a) 中所产生的氧化剂”概念理解为那些可以通过在活性炭上进行的吸附步骤从电解过的水中去除的氧化剂。将“氧化剂”理解为具有正标准电位的化合物或元素。

[0028] 在一个可选择的定义中,将“在步骤 a) 中产生的氧化剂”理解为那些通过水的电解产生的和有消毒作用的氧化产物,这些产物可以通过在活性炭上进行的吸附步骤从电解水中去除。

[0029] 在另一个可选择的定义中,将“在步骤 a) 中产生的氧化剂”理解为那些通过水的电解产生的和有消毒作用的氧化产物,这些产物是过氧化氢、臭氧和单态氧或那些除氢和氧外还由其它元素构成的产物。

[0030] “在步骤 a) 中所产生氧化剂”的例子是氯气、次氯酸盐、亚氯酸盐、二氧化氯、氯酸盐、溴、亚溴酸盐、次溴酸盐、二氧化溴、碘、亚碘酸盐、碘酸盐、高碘酸盐、过氧化氢和其它过氧化物、过碳酸、过碳酸盐、过硫酸盐、过硼酸盐和臭氧。

[0031] 在下面和在专利权利要求中,“在步骤 a) 中所产生氧化剂”和“氧化剂”的概念同义应用。

[0032] 本发明的消毒剂浓缩物对细菌、细菌孢子、真菌、真菌孢子、病毒、藻类、蛋白质感

染粒子或这些的混合物有消毒作用。优选的是在步骤 a) 中所产生的氧化剂的总浓度小于 180ppm, 更优选的是小于 100ppm, 更进一步优选的是小于 50ppm。含氯的氧化物、过氧化剂和臭氧的含量, 如有必要, 可以通过稀释降低到小于 20ppm, 优选的是小于 2ppm, 更优选的是小于 0.2ppm; 特别是它基本上不含氧化剂。

[0033] 本发明的另一个方面提供水, 其特征是

[0034] 1. 对细菌、细菌孢子、真菌、真菌孢子、病毒、藻类、蛋白质感染粒子或这些的混合物的消毒作用,

[0035] 2. 优选的是除了属于消毒剂的氧化剂以外基本上没有其它消毒剂,

[0036] 3. 优选的是氧化剂的总浓度小于 180ppm, 和

[0037] 4. 具有 4 至 9 范围内的 pH 值。

[0038] “属于消毒剂的氧化剂”的概念理解为一些具有消毒、灭菌、抑制生菌、杀菌、抑菌、杀真菌、杀孢子 (sporozide)、抗病毒、抗蛋白质感染粒子的作用或类似作用的氧化剂。这些氧化剂的例子是氯、次氯酸盐、亚氯酸盐、二氧化氯、氯酸盐、溴、亚溴酸盐、次溴酸盐、二氧化溴、碘、亚碘酸盐、碘酸盐、高碘酸盐、过氧化氢和其它过氧化物、过碳酸、过碳酸盐、过硫酸盐、过硼酸盐和臭氧以及类似物。

[0039] “基本上没有消毒剂”的概念理解为消毒剂的浓度如此之小, 以至于没有消毒、灭菌、抑制生菌、杀菌、抑菌、杀真菌、杀孢子、抗病毒、抗溶藻、抗蛋白质感染粒子作用或类似的作用。优选的是, 将“基本上没有消毒剂”的概念理解为那些消毒剂的浓度小于 180ppm, 更优选的是小于 20ppm, 还更优选的是小于 2ppm, 最优选的是小于 0.2ppm。

[0040] 消毒剂的例子包括醛、醇、酚、卤族胺、季胺化合物 (QAC) 和类似的。

[0041] 氧化剂在电化学处理之后通过适当的吸附剂去除, 优选的是使用活性炭, 但其它的吸附剂也可适用, 如氧化铝、氧化硅或沸石或它们的组合。

[0042] 如此得到的水可以作为浓缩物用于制作消毒剂, 氧化剂的含量就在小于 180ppm 的范围, 优选的是小于 100ppm 和特别是小于 50ppm。通过浓缩物的稀释可以将氧化剂的浓度减少到小于 20ppm, 优选的是小于 2ppm, 更优选的是小于 0.2ppm, 最优选的是小于 0.02ppm。如此可达到的消毒剂的 pH 值在 4 至 9 的范围, 优选的是在 5 与 8 之间, 特别优选的是在 6 与 8 之间, 尤其是 pH 为 7。

[0043] 去除在电解时产生氧化剂所需要吸附剂的数量, 取决于电化学的处理, 取决于所期望的剩余氧化剂的最终浓度, 取决于通过吸附介质的流动速度和吸附介质的吸附质量, 它可以由专家适当地选择。

[0044] 活性炭的吸附质量可以通过所谓的半值线段标志。吸附物质在给定的流速下将其含量减少一半所必须走过的线段称为半值线段。在流速例如为 10 米 / 小时时, 适宜的活性炭具有的半值线段在 10 至 0.05 厘米范围内, 优选的是在 5 至 0.1 厘米范围内。半值线段在这个范围中的活性炭例如是由椰子壳制作的活性炭。也有其它活性炭是适用的, 例如由石煤、褐煤或泥煤制作的。

[0045] 电解优选在应用隔膜的情况下进行 (电隔膜分解)。例如硫化的聚四氟乙烯 (PTFE) 适合作为隔膜。

[0046] 电解条件的选择不受特别限制, 可以由专家通过选择适当的参数进行。可调的参数具体包括: 电能消耗、电解质流量比率、电解质含盐量、过程水流量和反应器电压。

[0047] 优选的是在电流密度为 0.5-10W/cm² 时进行的弱电解,更优选的是在 0.8 至 7W/cm² 时进行,最优选的是在 1 至 5W/cm² 时进行。

[0048] 为了能在所要求的电流密度下进行电解,电化学处理的水优选地含有碱金属阳离子与含卤族的阴离子、含硫的阴离子、含磷的阴离子、羧酸根,碳酸根、它们的混合物以及其它有可能使电流通过的盐类。碱土金属离子的盐类原则上也适用,然而不是优选,因为碱土金属离子可以妨碍电解,尤其是由于要沉积在隔膜上。特别优选的是使用基本上没有钙离子的食盐溶液。

[0049] 制取本发明的水的装置包括 a) 用于进行电隔膜分解的装置,和串接的 b) 用于吸附氧化剂的装置。

[0050] 在最简单的情况,氧化剂的吸附通过在活性炭上过滤完成。所产生的电解液可以根据活性炭类型优化的流速(如 10 米/小时)通过。过滤压力和流速可以控制和用泵调节。滤液的纯度可以在线检验,过滤可以按照预先给定的参数调节。

[0051] 如有必要,可以预接去除钙离子的离子交换器。

[0052] 比较例 1

[0053] 由软化的饮用水(0° dH)和符合 EN973 的食盐制取饱和食盐溶液。将饱和食盐溶液用电子控制的泵输送给过程水(软化的(0° dH)饮用水),以便产生有规定导电性的电解液。该电解液在电化学反应器中进行弱电解(电隔膜分解),然后抽取装置的阳极电解液。

[0054] 制备例 1

[0055] 除了将从装置中抽取的阳性电解液在由椰壳制作的活性炭上接着进行第二过滤步骤外,按在比较例 1 中那样进行。

[0056] 检测

[0057] 阳极电解液用软化的和经过活性炭过滤的饮用水(0° dH)稀释到 10%,随后分析氯、次氯酸盐、亚氯酸盐、二氧化氯、氯酸盐、臭氧和 H₂O₂ 的存在和进行微生物检测(金黄色葡萄球菌用 log₅ 的最初菌化(Verkeimung)。结果示于下面的表 1 中。

[0058] 表 1

[0059]

	比较例 1	制备例 1
氧化剂的浓度	25ppm	0.02ppm
KBE/ml	0	0

[0060] 从表 1 中可以看出,尽管去除了诸如氯、次氯酸盐、亚氯酸盐、二氧化氯、氯酸盐、臭氧和 H₂O₂ 之类具有消毒作用的氧化剂,仍有一个可与含有氧化剂的传统阳极电解液相比拟的消毒作用。

[0061] 体外(In-vitro)-毒性

[0062] 为了评估本发明的水对人的毒性学的潜力和潜在的废水危害,进行体外-生物检测。提出有下列检验方法:

[0063] 按照 DIN EN ISO 11384-2(1998),用毒性物质费氏弧菌(Vibrio fischeri)(对光

辐射的抑制作用) 进行的急性发光细菌检测去评估废水、渗漏 - 表面 - 和毛孔水的有毒潜能

[0064] 按照 DIN EN ISO 38412-37(1999), 用毒性物质费氏弧菌 (*Vibrio fischeri*) (对生长的抑制作用) 进行的慢性发光细菌检测

[0065] 按照 MACHEREY NAGEL, 用不发光的毒性物质费氏弧菌 (*Vibriofischeri*) 的突变菌株 M169 进行的基因毒性 / 诱变性 (Mutagenitaet) 检测

[0066] 按照 DIN EN 30993-5(1994), 为了生物评估医药产品, 用中性红方法 (Neutrarot-Methode) 在鼠科纤维组织母细胞 (L929- 细胞, ATCC CCL 1) 上进行的急性细胞毒性

[0067] 按照 DIN EN 30993-5(1994), 为了生物评估医药产品, 用中性红方法 (Neutrarot-Methode) 在人类的氨基细胞 (FL- 细胞, ATCC CC 62) 上进行的急性细胞毒性

[0068] 按照 DIN EN 30993-5(1994), 为了生物评估医药产品, 用中性红方法 (Neutrarot-Methode) 在人类的氨基细胞 (FL- 细胞, ATCC CC 62) 上进行的慢性细胞毒性

[0069] 移植术中大鼠腹膜组织上进行的急性组织毒性

[0070] 移植术中大鼠腹膜组织上进行的慢性组织毒性

[0071] 按照 ISO TC 147/SC 5N(草案 2001), 浮萍 (*Lemna minor*) 上进行的植物毒性试验

[0072] 急性毒性

[0073] 老鼠的细胞 (鼠科纤维组织母细胞) 能以 100% 的活力忍受制备例中制备的浓度为 10% 的水 60 分钟时间, 而且在 180 分钟后还保持 80% 以上的活力。在短时间内, 也就是在 10 分钟, 容忍 25% 的浓度。

[0074] 人的羊膜细胞容忍 10% 的浓度 10 分钟和 2% 的浓度 180 分钟。视征候和影响情况而定, 借助这些参照数据确定最大的浓度。

[0075] 慢性毒性

[0076] 慢性毒性上的检测数据 (作用时间 24 小时) 可得出对制备例 1 中制备的 2% 水溶液的忍受度。

[0077] 诱变性

[0078] 没有制备例 1 中制备的水的诱变性证据。它不是诱变的。

[0079] 植物毒性

[0080] 从发光细菌检测和浮萍 *Lemna minor* 上的检测, 可得出制备例 1 制备的水在浓度 < 2% 时的相容性。

[0081] 基于研究真核细胞的结果, 可以将本发明的水在浓度 < 2% 时既在短时间也在 24 小时作为相容良好分级使用。虽然组织移植检测的结果指明, 接近实际的条件下直至 10% 的较高浓度可以不用担心适用。然而, 由于给他们显示的最高敏感性, 对于分级有最终决定意义的是人类细胞上取得的结果。基因毒性检测的结果没有表明本发明的水的诱变性潜能。然而, 在浓度为 2% 以下的良好耐受性以及稀释为 1 : 105 时抗微生物的活性本身说明在这个浓度范围的可应用性。从发光细菌检测和植物毒性检测, 可以得出浓度在 < 0.1% 时本发明的水的生态安全可靠。