(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101426734 B
(45)授权公告日 2012.07.04

(21)申请号 200780013878.7

(22)申请日 2007.02.14

(30)优先权数据
102006007931.0 2006.02.17 DE
102006043267.3 2006.09.11 DE

(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.10.17

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2007/001265 2007.02.14

(87)PCT申请的公布数据
WO2007/093395 DE 2007.08.23

(73)专利权人 埃克蒂德斯有限责任公司
地址 德国阿布茨泰纳赫

(72)发明人 彼得·萨拉瑟 克里斯琴·费希尔 伯恩德·乔斯特 史蒂文·格罗斯 沃尔克马·施密特

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 张平元

(51)Int.Cl.
C02F 1/46(2006.01)
C02F 1/467(2006.01)
C02F 1/461(2006.01)
C25B 1/26(2006.01)

(56)对比文件
US 005427667 A,1995.06.27, 说明书第9栏第53-62行、图5、实施例2.
US 006655394 B1,2003.12.02, 说明书第5栏第59行至第6栏第32行、权利要求1,3,12-14.
US 20030185704 A1,2003.10.02, 说明书第48-68,81段、图1.
EP 0645141 B1,2001.11.14, 说明书第0017-0032段.
CN 86209776 U,1987.12.12, 说明书第1页第12行至第2页第4行.

审查员 宋欢

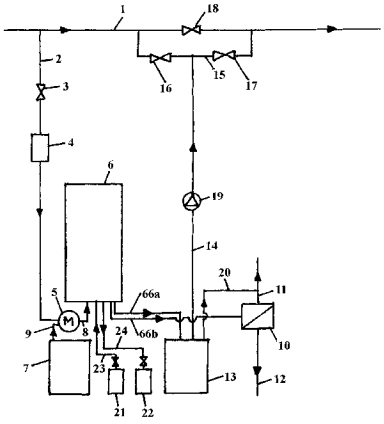
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 3 页

(54)发明名称

通过电化学活化水来制备消毒剂的方法，以此方法制备的消毒剂及其应用

(57)摘要

提出一个通过电化学活化(ECA)水而生产消毒剂的方法，通过将电解质溶液尤其是氯化钠或氯化钾溶液加入到要消毒的水中，并将负有电解质溶液的水以水/电解质稀溶液形式在电解反应器中经受电流，电解反应器有一有阴极的阴极室并且与阴极分隔的阳极室其具有阳极，通过在电极上施加电流以使水/电解质溶液成为适于消毒的亚稳态，为了保证电化学活化水的可靠的消毒作用，具有高的产率，本发明提出在电解反应器中的阳极室的水/电解质稀溶液的pH值控制在2.5-3.5之间的值，特别是3的范围值，以这种方式控制阳极氧化的电位(电位-控制的阳极氧化，PAO)。本发明还涉及以这种方式生产的消毒剂以及其用途。



CN 101426734 B

1. 通过电化学活化 (ECA) 水来制备消毒剂的方法，其中向水中加入电解质溶液，并在包括至少一个设有阴极 (62) 的阴极室和至少一个设有阳极 (61)、在空间上与阴极室隔开的阳极室的电解反应器 (6) 中，在电极 (61,62) 上施加直流电压，使加有电解质溶液的水 / 电解质稀溶液形式的水接受电流作用，使水 / 电解质稀溶液处于适合消毒的亚稳态，其中，将阳极室中水 / 电解质稀溶液的 pH 值控制在 2.7-3.5 之间的值，并将阳极室中水 / 电解质稀溶液的氧化还原电位控制在 1240mV 和 1360mV 之间的值，其中

(a) 在预定的电解反应器 (6) 中水 / 电解质溶液的滞留时间 (Tv) 和 / 或在预定的水 / 电解质溶液通过电解反应器 (6) 的体积流量 (V') 的情况下，将随待消毒水的各自组分而变的电极 (61,62) 间的静态应有电流 ($I_{soll,stat}$) 按下列线性方程式作为水电导率 (κ) 和 / 或硬度 (H) 的函数来求得

$I_{soll,stat} = K_1 \cdot \kappa + K_2$

和 / 或

$I_{soll,stat} = K_3 \cdot H + K_4$

式中 K_1、K_2、K_3 和 K_4 是反应器的特性常数；并且

(b) 在预定的电解反应器 (6) 中电极 (61,62) 间静态应有电流 ($I_{soll,stat}$) 的情况下，按下列线性方程式求出随电解反应器中水 / 电解质溶液各自滞留时间 (Tv) 和 / 或水 / 电解质溶液流经电解反应器 (6) 的各自体积流量而变的动态应有电流 ($I_{soll,dyn}$)

$I_{soll,dyn} = K_5 \cdot Tv + K_6$

和 / 或

$I_{soll,dyn} = K_7 \cdot V' + K_8$

其中，K_5、K_6、K_7 和 K_8 是反应器特性常数，并且

(c) 在电解反应器 (6) 的电极 (61,62) 上通以总应有电流 ($I_{soll,ges}$)，其为静态应有电流 ($I_{soll,stat}$) 和动态应有电流 ($I_{soll,dyn}$) 的总和：

$I_{soll,ges} = I_{soll,stat} + I_{soll,dyn}$。

2. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，向水中加入氯化钠和 / 或氯化钾溶液。

3. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，电解反应器 (6) 的阴极室藉助隔膜或透膜与其阳极室隔开。

4. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将阳极室中水 / 电解质稀溶液的 pH 控制在 2.7-3.3 之间的值。

5. 权利要求 4 所述的方法，其特征在于，将阳极室中水 / 电解质稀溶液的 pH 控制在 2.8-3.2 之间的值。

6. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将阳极室中水 / 电解质稀溶液的氧化还原电位控制在 1280mV 和 1360mV 之间的值。

7. 权利要求 6 中所述的方法，其特征在于，将阳极室中水 / 电解质稀溶液的氧化还原电位控制在 1320mV 和 1360mV 之间的值。

8. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，通过控制加入电解质溶液的相应量来控制阳极室中水 / 电解质稀溶液的 pH 值。

9. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，通过控制电极 (61,62) 间所流过的电流来控制阳极室中水 / 电解质稀溶液的 pH 值。

10. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，阳极室中水 / 电解质稀溶液的 pH 值通过控制其在电解反应器 (6) 中或流通电解反应器 (6) 的滞留时间 (Tv) 和 / 或体积流量 (V') 来控制。

11. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，为在预定的电解反应器 (6) 中电极 (61,62) 间应有电流的情况下控制电解反应器 (6) 的阳极室中水 / 电解质稀溶液的 pH 值到 2.7-3.5 之间的 pH 值，求出随待消毒水的各自组成而变的反应器中滞留时间 (Tv) 和 / 或随水的各自组成而变的在电解反应器 (6) 中或流过电解反应器 (6) 的水 / 电解质稀溶液的体积流量 (V')。

12. 权利要求 11 所述的方法，其特征在于，将电解反应器 (6) 中或流经电解反应器 (6) 的滞留时间 (Tv) 和 / 或体积流量 (V') 作为水的电导率 (k) 和 / 或水的硬度 (H) 的函数来求得。

13. 权利要求 11 或 12 所述的方法，其特征在于，滞留时间 (Tv) 和 / 或体积流量 (V') 按下列线性方程式求出

$Tv = k_1 \cdot \kappa + k_2$

和 / 或

$V' = k_3 \cdot H + k_4$

式中 k_1、k_2、k_3 和 k_4 是反应器特性常数。

14. 权利要求 11 或 12 所述的方法，其特征在于，将投配的电解质溶液的量基本保持恒定。

15. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将加入电解反应器 (10) 的水 / 电解质稀溶液的电解质浓度，控制在最高为 20g/1 的值。

16. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在添加电解质溶液之前，将待电化学活化水的比导电率调节到最高 350 μ S/cm 的值。

17. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，通过控制向待电化学活化的水中所加的电解质溶液的量来控制向电解反应器 (10) 加入的水 / 电解质稀溶液的电解质浓度。

18. 权利要求 17 所述的方法，其特征在于，通过控制向待电化学活化的水中所加的电解质溶液的量来控制向电解反应器 (10) 加入的水 / 碱金属氯化物稀溶液的碱金属氯化物的浓度。

19. 权利要求 17 或 18 所述的方法，其特征在于，将向电解反应器 (10) 所加水 / 碱金属氯化稀溶液的碱金属氯化物浓度作为向电解反应器 (10) 所加水 / 碱金属氯化物溶液的相应比电导率的函数来控制，同时对每次所用待电化学活化的水预先求出碱金属氯化物浓度对加到电解反应器 (10) 的水 / 碱金属氯化物稀溶液的比电导率的函数关系。

20. 权利要求 19 所述的方法，其特征在于，碱金属氯化物浓度对加到电解反应器 (10) 中的水 / 碱金属氯化物稀溶液的比电导率函数关系按下式线性校正线求出

$\kappa_{ges} = \kappa_w + d\kappa / d[MeCl] \cdot [MeCl]$

式中 k_{ges} 是向电解反应器所加水 / 碱金属氯化物稀溶液的比电导率，κ_w 是各次所用待消毒水的比电导率，[MeCl] 是水 / 碱金属氯化物稀溶液的碱金属氯化物浓度，而 $d\kappa / d[MeCl]$ 是线性校正线的水比电导率的斜率。

21. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将阳极室中产生的电化学活化后的水 / 电解

质稀溶液专用作消毒剂。

22. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，其用于消毒水。

23. 权利要求 22 所述的方法，其特征在于，从待消毒的水中分出一股分流，对该分流进行电化学活化，并至少将阳极室中经电化学活化的分流作为消毒剂加到待消毒的水中。

24. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将该消毒剂用于消毒饮用水和生活用水、雨水、游泳池水、工业用水及工业废水。

25. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将该消毒剂用于消毒食物。

26. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将该消毒剂用于消毒粮食、调味品、水果、蔬菜、冰淇淋和动物产品。

27. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将该消毒剂用于消毒种子。

28. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将该消毒剂用于消毒包装容器和包装材料。

29. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将该消毒剂用于消毒卫生产品，包括食物、药品和消毒物品。

30. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将该消毒剂用作水溶性染料、清漆和颜料的添加剂。

31. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将该消毒剂用作冷却剂和润滑剂的添加剂。

32. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将该消毒剂用作动力燃料和燃料添加剂。

33. 权利要求 32 所述的方法，其特征在于，将该消毒剂用作燃油、汽油和煤油的添加剂。

通过电化学活化水来制备消毒剂的方法，以此方法制备的消毒剂及其应用

[0001] 本发明涉及经电化学活化 (ECA) 水来制备消毒剂的方法，其中，往水中加入电解质溶液，特别是氯化钠和 / 或氯化钾溶液并且加有电解质溶液的水以水 / 电解质稀溶液形式在电解反应器中通过对阴阳极施加直流电压使之经受电流作用，以使水 / 电解质稀溶液处于适合消毒的亚稳态，该反应器包括至少一个设有阴极的阴极室和至少一个在空间上特别通过隔膜或透膜分开并设有阳极的阳极室。本发明还涉及以此方法制备的消毒剂及其应用。

[0002] 电化学活化或处理的方法特别是对水的消毒是已知的。在此情况下，使电解质，特别是中性盐，诸如氯化钠 (NaCl) 或食盐、氯化钾 (KCl) 或其类似物的稀溶液，在电解反应器中经在阴阳极上施加电压，转变成适用于消毒的活化态，其通常具亚稳态性质，并因水的种类及所调节的工艺参数而异，可持续长时间。电解反应器具有一个设有一个或多个阴极的阴极室及一个设有一个或多个阳极的阳极室，其中阳极室和阴极室藉助于一个导电的（特别是导离子的）隔膜或藉助一种具有所述性质的透膜相互在空间上分隔，以防止在两室中存在的水 / 电解质溶液的混合。在使用高浓度的电解质溶液时，在电解时一般力求基本上完全转化所加入的反应物（在加入氯化钠溶液时转化为氯气和苛性钠 (NaOH)，在加入氯化钾溶液时转化成氯气和苛性钾 (KOH)），以使氯气产率达到最大，与此相反，水 / 电解质溶液在电化学活化时要以明显稀释方式，通常浓度最大为 20g/l，优选最大为 10g/l，输入电解反应器并且仅转化极小部分，以使溶液的物理和化学性质以有利的方式变化，并且特别使加有电解质的水的氧化还原电位提高，从而得到消毒的作用。相对而言，电化学活化时的反应条件诸如压力，温度，电流等比氯 - 碱电解时通常选择较缓和的条件。这种电化学处理，本申请范围内称之为“电化学活化”，其优点在于，电化学活化时产生的各种浓度的物质特别具有良好的卫生兼容性和环保兼容性，也达到德国饮用水规定。

[0003] 正如电解时一样，电化学活化时，在阳极（即荷正电的电极）上发生氧化作用，而在阴极（即荷负电的电极）上发生还原作用。在使用稀的诸如氯化钠 溶液的中性盐溶液时，阴极上按以下反应平衡式 (1) 主要产生氢气：

[0004] $2H_2O+2e^- \rightarrow H_2+2OH^-$ (1)

[0005] 其自溶液排出气体后，例如由反应器的阳极室排出。此外，在电解反应器的阴极室中的水 / 电解质稀溶液经形成氢氧离子而呈碱性。

[0006] 阳极上按下列反应平衡式 (2) 和 (3) 尤其产生化学氧化剂氧 (O_2) 及 (Cl_2)，它们已知是对水的消毒有效。另外须注意，由于形成 H_3O^+ 离子，电解反应器阳极室中的水 / 电解质稀溶液呈酸性：

[0007] $6H_2O \rightarrow O_2+4H_3O^++4e^-$ (2)

[0008] $2Cl^- \rightarrow Cl_2+2e^-$ (3)

[0009] 氯又按以下平衡反应 (4) 在水中离解成次氯酸根离子 (OCl^-) 和氯离子 (Cl^-)，它们又能与来自电解质的合适的阳离子如 Na^+ 或与质子或 H_3O^+- 离子反应成相应的（钠）盐或相应的酸，即次氯酸 (HClO) 和氯化氢或稀盐酸 (HCl)：

[0010] $Cl_2+3H_2O<=>2H_3O^++OCl^-+Cl^-$ (4)

[0011] 此外，由上述在阳极上形成的物质经二次反应产生另外的物质，其同样已知对水的消毒有效。这些特别涉及过氧化氢（H_2O_2，反应式（5））、臭氧（反应式（6））、二氧化氯（ClO_2 反应式（7））、氯酸根（ClO_3^- 反应式（8））以及不同的原子团（反应式（9）和（10））

[0012] $4H_2O \rightarrow H_2O_2+2H_3O^++2e^-$ (5)

[0013] $O_2+3H_2O \rightarrow O_3+2H_3O^++2e^-$ (6)

[0014] $Cl^-+4OH^- \rightarrow ClO_2+2H_2O+5e^-$ (7)

[0015] $3OCl^- \rightarrow ClO_3+2Cl^-$ (8)

[0016] $5H_2O \rightarrow HO_2\bullet+3H_3O^++3e^-$ (9)

[0017] $H_2O_2+H_2O \rightarrow HO_2\bullet+H_3O^++e^-$ (10)

[0018] 电化学活化法的缺点尤其是缺乏质量控制，因为对水的足够的消毒所必要的参数大多是经验确定的方法，诸如所加入电解质溶液的量，调节的电压或电流以及类似参数，不仅取决于所用的电解反应器，诸如反应体积，其阳极面积及阴极面积，反应器中待消毒的水的滞留时间，而且也特别取决于要消毒的水的各自组成，特别是其导电率及其氧化还原电位。在此情况下，对某种水－通常凭经验－确定的工艺参数，这些参数能对这种水导致满意的消毒作用，而在另一种水时仅能导致有很不充分的消毒作用。

[0019] 此外，特别要指出，按现有技术藉助于电化学活化制造的溶液一般（在 显著程度上）杂有不希望的产物，其中往往按上述反应式（3）只产生氯气（Cl_2），其在通常的电化学过程中虽然是要求的，但在电化学活化以产生消毒剂恰恰是不希望的，因为其引起电化学活化溶液有一种刺激的气味。此外，由于其依赖的上述参数强烈波动的电化学活化溶液的组分没有可靠性的说明，有关电化学活化溶液的耐久性或储存性，因此实际上首先考虑仅产物本身，在实际上至今该方法－尤其由于其差的使用性或不充分的可保证足够的消毒－在市场中不可实施。

[0020] 藉助于电化学活化制造消毒剂的方法例如由 DE 202005008695U1 已知。

[0021] 因此，本发明的目的是进一步发展本说明书开头所述类型的方法，即通过电化学活化（ECA）水来制备消毒剂的方法，该方法基本上保持消毒剂的高消毒作用不变或确保对待消毒水的高消毒作用不变，其特别也满足德国饮用水规定。本发明的目的还涉及藉助于这种方法制备的消毒剂及其应用。

[0022] 在工艺技术上看，这个目的在上述类型的方法的情况下，通过将电解反应器阳极室中水／电解质稀溶液的 pH- 值调节到 2.5-3.5 之间来解决。关于消毒剂本身，解决本发明主要存在的问题是藉助于这种方法制造的消毒剂，其形式为电化学活化的阳极上水／电解质稀溶液，其中，消毒剂的 pH- 值在 2.5-3.5 之间。

[0023] 惊人地发现，在调节电解反应器阳极室中水／电解质稀溶液即其中混入电解质如氯化钠或氯化钾溶液的待消毒水的 pH 值到约 2.5- 约 3.5 之间，优选为约 2.7- 约 3.3 之间的值，尤其约 2.8- 约 3.2，例如在约 2.9- 约 3.1 之间的值，如在约 3.0 的值，不仅表明实际上仍保持其对具有实际上任意组成的饮用水和生活用水的消毒作用，而且有足够的储存作用，其不再需要进一步的消毒步骤，而且尤其在骤加负载的情况下能持续保持。按本发明控制电解反应器阳极室中水／电解质稀溶液的 pH 值导致电位控制的阳极氧化（PAO），其中特别优选调节氧化还原电位到约 1240mV 和约 1360mV 之间，优选为约 1280mV- 约 1360mV 之

间，尤其约 1320mV- 约 1360mV 之间。研究不仅指出，作为试验细菌使用的大肠杆菌、绿脓杆菌以及屎链球菌 (Enterococcus faecium)，在按本发明方法经在电位控制的阳极氧化下通过电化学活化制备的阴极上水 / 电解质稀溶液在稀释到的 1 ： 400 时在约 30 秒钟内可降低高于 4 个数量级，而且已受目视可见的生物膜或菌苔侵袭的旧管道， 在 2 到 4 周内实际上完全解脱菌苔。因此，1 ： 400 的稀释度是适合用于饮用水和生活用水或游泳池水的消毒的，是最有效的稀释度。正如下面还要更详细地说明的那样，当然也可能，将按照本发明方法进行过电化学活化的阳极上的水 / 电解质稀溶液，以浓的方式使用于许多其它应用目的。另外，也当然可以，在消毒水时，例如仅在有限的时间间隔内，将更高浓度的或更小稀释度的阳极水 / 电解质溶液加到待消毒的水中，以在管道系统出现的灾害情况下确保进行有效的紧急处理，这种稀释可例如约 1 ： 100- 约 1 ： 200，其中稀释度原则上取决于各种应用情况。

[0024] 此外还发现，将电解反应器阳极上的水 / 电解质稀溶液形式的消毒剂的 pH 值调节到本发明的 pH 值范围，不会引起待消毒水的 pH 值持续地下降，这可能会由于 pH 值呈酸性而对许多潜在的电化学活化的应用，例如电化学活化饮用水，是不利的。这一方面是因为对水消毒必需的消毒剂的剂量是很小的 (例如其稀释度约 1 ： 300-1 ： 500)，其按水的缓冲容量而定，并在很软化的水中会造成 pH 值下降至多约 -0.2，另一方面是因为在一段时间后 pH 值上升，这估计是在电化学活化之际的亚稳性物质如臭氧、不同的原子团等的分解 (参阅上述反应平衡式)。但仍然如上所述达到卓越的消毒作用。

[0025] 此外，出人意料的是，按上述反应式 (3) 以最小限度产生氯气，使这种消毒剂呈电化学活化的、阳极的水 / 电解质稀溶液最多有一种很弱的氯气味，而这种溶液以适当稀释度加入的消毒产品如水完全没有氯的典型气味。随着电位控制的阳极氧化尤其产生次氯酸盐，如次氯酸钠 (NaClO) 以及次氯酸 (HClO)、亚稳态自由基的化合物，以及以较少量的氯化氢代替氯气 (Cl_2)，即上述反应式 (4) 的平衡经本发明方法引导明显地按右移动。

[0026] 在阳极室中产生高效的、电化学活化的水 / 电解质稀溶液的消毒用途，基于阳极室与阴极室在空间上的分离，防止在阳极的电化学活化产生的产物与在阴极室产生的产物的混合，并因此防止形成对水消毒不太合适的物质。这可以例如藉助于隔膜、透膜或类似物，通过电解反应室中的阳极室和阴极室分离而发生，其中将隔膜、透膜或类似物制成一种导电的、但基本上为液体密封的。在这方面例如有由多孔性氧化锆 (ZnO_2) 和或多孔性氧化铝 (Al_2O_3) 制成的一种隔膜 / 透膜是合适的。

[0027] 此外通常在本发明思想中“调节 pH 值到 2.5-3.5 的范围”，是指从电解反应器阳极室 (其经具有电导能力的隔膜 / 透膜与阴极室分离) 溢出的溶液 - 或电化学活化的、阳极的水 / 电解质稀溶液具有这样的 pH 值，即这样调节 pH 值使阳极室中的反应器端部调节为该 pH 值。相应地“控制水 / 电解质稀溶液的氧化还原电位”到 1240mV 和 1360mV 之间的值，其这样进行，由电解反应器的阳极室流出的溶液或电化学活化的、阳极的、水 / 电解质稀溶液具有这种还原氧化电位，即这样控制的还原氧化电位在该阳极室的反应器端部调节为这个值。该氧化还原电位装有标准电极 (NHE) 或标准氢电极 (SHE)。“调节”既是一种合适的或多或少 (minder) 静态的预调节的任意方法参数，也是一种在反应器操作时的一种动态调节的方法参数。

[0028] 在阳极室的水 / 电解质稀溶液的 pH 值原则上可以不同的方法进行调节。对此例

如原则上除了电解质外，可以向待消毒的水中加入适量的酸，如无机酸或有机酸，在优选实施方式中，将 pH 值调节到本发明的范围值，而不投配（另外的）酸。由上述，在阳极发生的反应平衡是明显的，这时在阳极进行的氧化反应产生多倍的质子或 H_3O^+ 离子，使 pH 值随着降低。由此可能的是，使 pH 值单独通过其在阳极进行的反应调节到本发明范围内，其中在电化学活化时提高在阳极得到的转化，在阳极得到更多的质子并因此产生更低的 pH 值。由于电化学活化获得的转化可通过以下方式在预定的反应器几何图形 (Reaktorgeometrie) 再次得到提高：其中通过调节得到电极间更高的电流或通过在电极上施加更高的电压（这使电极间的电流更高），通过提高水 / 电解质稀溶液在反应器中的滞留时间（或者即使预定连续或半连续的方法进行 - 通过减缓经反应器的水 / 电解质稀溶液的体积流量），和 / 或通过投配更多的电解质溶液，如更多的氯化钠溶液 / 氯化钾溶液，也可加入更高的反应物量。正如开始提及的，氯化钠 / 氯化钾的总浓度总是不超过 20g/l。

[0029] 另一方面，由于水 / 电解质稀溶液的 pH 值依赖于反应器的阳极室中电解质的转化，也可以直接或间接测量 pH 值，以通过该方式获得 Ist 值，例如，藉助于惯用的控制技术设备，如藉助于 PID 控制器能将该值调节到按本发明额定值。按本发明的一个优选的实施方案可以这样安排，直接用 pH 计测量水 / 电解质稀溶液的 pH 值。可以代替的或补充的方法是水 / 电解质稀溶液的 pH 值间接地经电极间流过的电流测定（例如通过必须在电极上施加必要电压以达到这种电流）和 / 或间接地通过水 / 电解质稀溶液在电解反应器中的滞留时间或者 - 在一种（半）连续方法运行中 - 通过水 / 电解质稀溶液本身经电解质反应器的体积流量来测量水 / 电解质稀溶液的 pH。

[0030] 已很明显，由本发明方法的优选实施方案可见，电解反应器的阳极室中水 / 电解质稀溶液的 pH 值是通过控制添加相应量的电解质溶液进行控制，即，必须降低 pH- 值以控制在本发明范围内时，则加入更多的电解质溶液，即更多的反应物；而当必须提高 pH 值以控制在本发明范围内时，则加入较少量电解质溶液即较少的反应物。电解质溶液例如氯化钠 / 氯化钾溶液的相应量的计量可例如藉助于计量泵，其中在进入电解反应器之前的所得水 / 电解质溶液优选尽可能混合均匀，以使电解反应器均匀运行。作为合适的混合设备，特别是一种球形混合器是可靠的，在其中经一种球形搅拌器导入水 / 电解质稀溶液。

[0031] 在优选实施方案中可安排代替方法或补充方法，阳极室的水 / 电解质稀溶液的 pH 值可通过控制电极间流动的电流进行控制，通过例如在电解反应器电极上施加合适的电压，以保证达到本发明 pH 范围所必要的电流。此外，代替方法或补充方法可以是通过控制水 / 电解质稀溶液在电解反应器中或流过电解反应器的滞留时间和 / 或其本身的体积流量控制在阳极的水 / 电解质稀溶液的 pH 值。在各种情况下，将一种或多种参数基本上保持恒定值或调节到恒定值。

[0032] 为了根据待消毒的水对预定反应器几何形状的电解反应器进行校正，即为了调节将水 / 电解质稀溶液的 pH 值控制在本发明值范围内所需的工艺参数，进行一种有利的工艺安排，以调节电解反应器阳极室中水 / 电解质稀溶液的 pH 值到 2.5-3.5 之间的值，尤其是 2.7-3.3 之间的值，在电解反应器的电极间的应有电流给定时，确定水 / 电解质稀溶液在电解反应器中或流经电解反应器的取决于待消毒水各自组成的滞留时间 (Tv) 和 / 或取决于要消毒水各自组成的液流体积 (V')。因而本发明有利的实施方式是，确定在电解反应器中或流过电解反应器的滞留时间 (Tv) 和 / 或液流体积 (V') 对水的电导率 (k) 和 / 或水的

硬度的函数。因为特别是水的电导率对要达到本发明 pH 值所需的水 / 电解质稀溶液在反应器中的停留时间或 - 在（半）连续方法运行的情况下 - 对通过反应器的相应液流体积有相当大的影响，下列方法也可以的：首先对各要消毒的水确定合适的滞留时间 / 液流体积，其中为了确定这种依赖关系，在反应器的电极上施加合适的电流，例如，可以经验确定并优选地 - 如同电解质溶液的投配量 - 保持恒定。因而可以将滞留时间或液流体积不是作为要消毒水的电导率的函数，而是作为代表水的电导率的水硬度的函数 来确定，也就是不是由与水中所含离子的总浓度成比例的水的电导率，而是仅由其钙离子和镁离子的浓度所引起的。

[0033] 一个优选实施方案可在这种关系中看到，滞留时间 (Tv) 和 / 或液流体积 (V') 按以下线性关系式确定：

[0034] $Tv = k_1 \cdot \kappa + k_2$

[0035] 和 / 或

[0036] $(V') = k_3 \cdot H + k_4$

[0037] 其中 k_1、k_2、k_3 和 k_4 是反应器特性常数，所述线性关系式例如可以简单方式确定，其中，具有不同导电率的水在一定的在反应器中的滞留时间或具有流过反应器的一定的液流体积下并在一定的（尤其是恒定的）投配的电解质并在电解反应器中的电极间的一定的（尤其是恒定的）电流下进行电化学活化，并因而调节 pH 值到本发明的范围内，由此得到对不同水的必要的滞留时间或液流体积与水的电导率的关系，并且反应器以一种相应的液流体积（或滞留时间）进行运行。

[0038] 在本发明方法的另一优选实施方案中，提出在电解反应器中的水 / 电解质溶液的给定的滞留时间和 / 或在水 / 电解质溶液流经电解反应器的给定液流体积下，将电解反应器阳极室中水 / 电解质稀溶液的 pH 值调节到 2.5 和 3.5 之间的 pH 值，尤其是 2.7-3.3 之间的值，确定了依赖于待消毒水各组成的电极间的静态应有电流 ($I_{soll,stat}$)。在这情况下的优点是，确定了静态应有电流 ($I_{soll,stat}$) 与水的电导率 (k) 和 / 或与水的硬度的函数关系。此外，再优选地可提出，静态应有电流 $I_{soll,stat}$ 可按下线性关系求得，

[0039] $I_{soll,stat} = K_1 \cdot \kappa + K_2$

[0040] 和 / 或 $I_{soll,stat} = K_3 \cdot H + K_4$

[0041] 其中 K_1、K_2、K_3 和 K_4 是反应器特性常数。

[0042] 除了或多或少地静态控制上述类型电解反应器的阳极电位之外，为保证动态调节作为可能随时间变化的实际参数的函数来进行，在本发明方法的一个特别优选的实施方式中提出，在预定的电解反应器的电极间的静态应有电流 ($I_{soll,stat}$) 下为调节电解反应器阳极室中水 / 电解质稀溶液的 pH 值到 2.5 和 3.5 之间，尤其是 2.7-3.3 之间，求出取决于电解反应器中水 / 电解质溶液的各自滞留时间和 / 或水 / 电解质溶液流经电解反应器的液流体积的动态应有电流 ($I_{soll,dyn}$)，因此可以现场控制反应器以保持电化学活化阳极上水 / 电解质溶液因所测实际参数如滞留时间或液流体积而异的 pH 值在约 3 的范围。

[0043] 动态应有电流 ($I_{soll,dyn}$) 同样优选地按下式线性关系求得

[0044] $I_{soll,dyn} = K_5 \cdot Tv + K_6$

[0045] 和 / 或

[0046] $I_{soll,dyn} = K_7 \cdot V' + K_8$

[0047] 其中，K_5、K_6、K_7 和 K_8 是反应器特性常数。

[0048] 调控既包括因各次所用水而异的静态调节分量，又包括因实测参数而异的动态调节分量，调控时优选在电解反应器的电极上通以总应有电流（$I_{soll,ges}$），其为静态应有电流（$I_{soll,stat}$）和动态应有电流（$I_{soll,dyn}$）的总和：

[0049] $I_{soll,ges} = I_{soll,stat} + I_{soll,dyn}$

[0050] 正如已提及的那样，投配的电解质溶液的量不仅对反应器的预调而言，而且在运行期间，优选基本保持恒定，其中，反应器例如可始终以一定的水液流体积（或以水在反应器中的一定滞留时间）处于其最佳状态运行，并且例如在随着高要求的最大负荷和低要求的静止时间对水进行消毒时，则为了克服最大负荷，反应器一方面可时常关闭（例如，在静止时间），而另一方面预备一个用于所生产的阳极电化学活化的水/电解质稀溶液储存器。

[0051] 按照本发明控制动态调节分量的最佳优点在于，当水/电解质稀溶液在电解反应器中或流过电解反应器所测量的滞留时间和/或所测的液流体积下降时，在所测的这种滞留时间和/或液流体积降低的情况下，电极间流动的总电流（$I_{soll,ges}$）也会因动态分量（$I_{soll,dyn}$）下降而暂时地降低。现已发现，特别在电化学活化连续进行的情况下会产生小气泡，特别是从待消毒水中放出的氧气以及氯气，因而减小电化学活化时所得的转化率并随后升高 pH-值，并因而可检测到流经反应器的液流体积地减小。为了抵消这种作用，在电解反应器的电极间流动的电流的短暂降低证明是有利的，短暂降低电流可以通过应有电流的动态部分来进行。为消除因某种不稳平衡所致的小气泡在电解反应器中形成，并再回到适于完全令人满意的电化学活化消毒水的操作，这种动态调控或调节措施也可适合于不受本发明所规定水/电介溶液 pH 值作为水电导率或硬度的函数来进行静态控制的影响。

[0052] 按照本发明方法的一个有利实施方式，电解质溶液可以基本上纯的碱金属氯化物形式，尤其以氯化钠（NaCl）和/或氯化钾溶液（KCl）形式加入。在 优选的实施方式中，电解质溶液原则上以饱和的碱金属氯化物溶液加入。为了保证高再现性，碱金属氯化物以高纯度加入，即其应当基本不含其他卤化物离子，也就是不含溴离子（Br^-）、氟离子（F^-）和碘离子，不含氧卤离子，如次氯酸根（ClO^-）、亚氯酸根（ClO_2^-）、氯酸根（ClO_3^-）、过氯酸根（ClO_4^-）、溴酸根（BrO_3^-）等。另外其基本上不含重金属，特别是来自锑（Sb）、砷（As）、铅（Pb）、镉（Cd）、铬（Cr）、镍（Ni）、汞（Hg）、硒（Se）、铁（Fe）和锰（Mn）的这种金属，并优选基本上不含造成硬水的碱土金属，特别是钙（Ca）和镁（Mg）。

[0053] 电解质溶液（在将其投配到电化学活化水之前）的比电导率可优选调节到约 $1.5 \cdot 10^5$ μS/cm 和约 $3.5 \cdot 10^5$ μS/cm 之间的值，特别在约 $1.8 \cdot 10^5$ μS/cm 和约 $2.8 \cdot 10^5$ μS/cm 之间的值，最好约 $2.0 \cdot 10^5$ μS/cm 和约 $2.5 \cdot 10^5$ μS/cm 之间。

[0054] 向电解反应器中所加入的水/电解质稀溶液（即投配到电化学活化水中之后）的电解质浓度，特别是水/碱金属氯化物溶液的电解质浓度，特别是碱金属氯化物的浓度，应如上所述，基本上不超过约 20g/l 的值。在有利的方案中，其值应调节到约 0.1g/l 和约 10g/l 之间，特别是约 0.1g/l- 约 5g/l 之间，优选约 0.1g/l 约 3g/l 之间（各为电解质或碱金属氯化物的每升克数）。这种浓度被证明适合电化学活化的水/电解质溶液或水/碱金属氯化物溶液的最佳消毒作用和储存作用，并且还可调节电解反应器出口的电化学活化阳极水/电解质稀溶液的适宜 pH 值到约 3 的范围，以及对 SHE（标准氢电极）的氧化还原电位为约 1340mV 的范围。

[0055] 本发明方法的一种进一步发展，其实质是不控制电解反应器阳极室中水 / 电解质稀溶液的 pH 值就导致水的电化学活化显著改进，该进一步发展规定，在添加电解质溶液之前，将待电解活化水的比电导率调节到最高为 350μS/cm 的值。现已惊人地发现，通过在加入电解质溶液之前这样调节所用水或原水的比电导率至最高约 350μS/cm，优选在约 0.055μS/cm 和约 150μS/cm 之间的值，并尤其在 0.055μS/cm 和约 100μS/cm 之间（在各种情况下所用水的导电率一般都提高多倍），保证了本发明方法关于阳极电化学活化的水 / 电解质稀溶液形式的消毒剂的消毒作用和储存作用的甚至更佳的重现性。而且实际上不受所用水的影响。所用原水的这样一种“标准化”不仅可以十分简单地调节工艺参数，如电压或电流、水 / 电解质稀溶液在电解反应器中的滞留时间、所投配电解质溶液的量等，而且允许以简单方法 使用实际上任意组成的水而不损害所得的消毒剂，由此保证了最可靠的电位控制的电解反应器阳极室中水 / 电解质稀溶液的阳极氧化。

[0056] 此外，还能将待电化学活化水中可能含有的、即使浓度小时也会在电化学活化过程中转化成有害健康的物质的某些离子至少基本除去。以溴离子为例，其正如在用臭氧经常处理饮用水时那样，可被氧化成高浓度时具致癌作用的溴酸根。在实践中，这可对供入电解反应器投配电解质溶液的上游的过程水作为水特征的函数来检查，需要时或者持续地藉助优选连续操作电导率测量池或电极按比电导率来去离子化或去矿物质化，这在下面还要详细解释。

[0057] 水或水 / 电解质稀溶液的“比电导率”在本发明中是指特定的离子导电率，其是基于溶解其中的可移动离子引起的水或水 / 电解质溶液的导电率。

[0058] 按照优选的发展，在加入电解质溶液之前将待电化学活化水的硬度调节到在约 0- 约 12° dH 之间，特别在约 0- 约 4° dH，优选在 0- 约 2° dH，例如约 1° dH 和 2° dH。就此而论，“硬度”意指二价碱土金属离子即钙 (Ca)，镁 (Mg)，锶 (Sr) 和钡 (Ba) 的浓度，后二种实际上不起作用。1° dH 相当于 0.179mmol/l 的碱土金属离子的浓度，2° dH 的浓度为 0.358mmol/l，依此类推。这种预进行的方式特别适合于较硬的含钙和 / 或镁的水，这是为了提高电解反应器的使用寿命或延长维修间隔时间。当在导电性很强的水，即具有高的总离子浓度的水时要特别担心，水不易于经离子交换软化，因为每一个二价的碱土金属离子要经二个单价的碱金属离子替代而进行离子交换，并且因此电导率总计是高的。由于这种原因，适宜的是，将水首先软化并使电导率下降至本发明范围之内。

[0059] 此外，特别在有机负载的或富营养化的水时，可有利地将待电化学活化水的总有机碳部分 (TOC，总有机碳) 调节到最高约 25ppb(十亿分之一)，尤其最高约 20ppb，优选最高约 15ppb。相应地可涉及关于需氧量 (COD，需氧量)，其在有利的方式是调节 COD 值最高约 7mgO_2/l，尤其是最高约 5mgO_2/l，优选最高约 4mgO_2/l。

[0060] 为调节或降低待电化学活化水的比电导率和 / 或硬度，使用例如透膜方法如反渗透、微过滤、纳米过滤、超滤或相似方法已被证明是适宜的，但显然也可使用适宜的其他方法。为调节或减少待电化学活化水的总有机碳含量 (TOC) 和 / 或化学需氧量，例如可以提及氧化方法，尤其是通过在紫外线 范围的电磁辐照 (UV- 辐照) 或其它已知方法。

[0061] 控制向电解反应器加入的水 / 电解质稀溶液，尤其是水 / 碱金属氯化物溶液的电解质浓度，特别是碱金属氯化物浓度，优选通过控制向待电化学活化水所加入的电解质溶液的量，例如藉助于一种计量泵。为了使其是一种均匀的浓度分布，待电化学活化的水在电

解质溶液计量加入后适当进行充分混合。

[0062] 按优选的实施方式，可将向电解反应器加入的水 / 碱金属氯化物稀溶液的碱金属氯化物浓度以相应的加到电解反应器的水 / 碱金属氯化物稀水溶液比电导率的函数来控制，其中首先对每次所加待电化学活化水，确定电解反应器中所加水 / 碱金属氯化物稀溶液的碱金属氯化物浓度对比电导率的依从关系。在以校正曲线方式确定这种关系之后，只须测量对水 / 碱金属氯化物稀溶液的碱金属氯化物浓度有代表性的导电率，并藉助于换算成碱金属浓度的校正曲线进行转换。在得知其提供现有碱金属氯化物溶液的浓度因而可配制每次必要的量，以达到所要求的浓度，合适的是藉助于电子数据处理元件进行，其一方面具有导电率测量电池或电极，另一方面组合有相应的计量机构。

[0063] 如果碱金属氯化物浓度对电解反应器中所加水 / 碱金属氯化物稀溶液的比电导率的依从关系是按以下线性校正线 (Kalibriergeraden) 求得，则已被证明是特别适宜的

[0064] $\kappa_{ges} = \kappa_w + d\kappa / d[MeCl] \cdot [MeCl]$

[0065] 式中 κ_{ges} 是向电解反应器所加入水 / 碱金属氯化物稀溶液的比电导率，κ_w 是每次所加特定待消毒水的比电导率，(加入电解质溶液直接测量的，优选最高 350 μ S/cm)，[MeCl] 是向电解反应器输入的水 / 碱金属氯化物稀溶液的碱金属氯化物浓度，而 $d\kappa / d[NaMe]$ 是线性校正线的水的特性的斜率，即常数 $d\kappa / d[MeCl]$ 依从于所用水的内含物及其投配到电解质溶液时的比电导率，正如已提及的那样，可已调节到最高约 350 μ S/cm 的值。为进行这种校正，例如可以对确定的已知浓度的储备液在已知 (例如测量的) 待电化学活化水的导电率 (κ_w) 下向水中投配碱金属氯化物溶液，测量水 / 碱金属氯化物稀溶液在加入不同量的碱金属氯化物溶液时的总电导率 κ_{ges}。在纵座标上引入水 / 碱金属氯化物稀溶液的总电导率 κ_{ges} 的测量值，而在横座标上引入水 / 碱金属氯化物稀溶液的碱金属氯化物浓度 [MeCl]。这样获得线性校正线，其中 $d\kappa / d[MeCl]$ 因子代表着直线斜率，与 κ_w 值代表直线的横座标交点，已提及，[MeCl] 优选为例如 [NaCl] 和 / 或 [KCl]。

[0066] 正如已说明的，不仅关于本发明消毒剂的制备，也关于在消毒水的情况下使用这种消毒剂，它可有利地专门使用阳极室中所生产的电化学活化的水 / 电解质稀溶液，并可废弃阴极室中所产不太适于消毒的水 / 电解质稀溶液。

[0067] 为消毒水或其它任何介质，以基本纯的形式使用消毒剂或以 1 ： 500，尤其是 1 ： 400 份稀释剂，尤其是水的稀释液形式来使用是合宜的。

[0068] 本发明方法除了制备纯消毒剂本身外，特别可用于消毒水，如饮用水和生活用水，雨水，游泳池水，工业用水和工业废水及其类似物。在这方面例如在工艺技术方面是有利的，当由此分出一股分流来消毒水，该分流是经过电化学活化的并至少 (或专门的) 将在阳极室电化学活化的分流作为消毒剂加入待消毒水中，并将这种消毒剂 (如已提及的) 每次按使用情况以适宜稀释再加入待消毒水中。

[0069] 最后，本发明方法特别适于连续或半连续进行，其中待消毒水或者按本发明经电化学活化生产消毒剂的分流连续地或半连续地流过电解反应器。

[0070] 本发明还涉及一种消毒剂，其呈一种按本发明方法制造的、电化学活化的阳极的水 / 电解质稀溶液 (阳极电解液) 形式，其 pH 值在约 2.5- 约 3.5 之间，优选约 2.7 和约 3.3 之间，特别在约 2.8 至 3.2 之间，且其氧化还原电位在优选的实施方案中为约 1240mV 和约 1360mV 之间，优选在约 1280mV 和约 1360mV 之间，尤其在约 1320mV 和约 1360mV 之间。

[0071] 按本发明方法制造的电化学活化的、阳极的水 / 电解质稀溶液可达到用作消毒剂如可用于所有需要无缺点消毒水的场合，其特别是必须遵守饮用水规定，如地区供水的消毒，或医院、学校、养育院、中小型工商企业、旅馆或其它饮食业企业以及运动员协会的供水消毒（例如，在公共卫生设施的水中配制）、火车站、机场、大厨房的供水消毒，游泳池水或雨水的消毒（例如在雨水处理中添加）或在任何种类的水储存罐中添加，用于除盐设备，如在航行或在内陆的海水除盐设备用于防止织物洗涤机水中霉的传播，用于染坊水的脱色，用于实际上任意的工业废水，如混入冷却水（例如用于旋转机床铣机、钻机、切削机或其它工具机械）用于气候或空气润湿系统，用于渗透设备，作为水的添加物以搅拌混凝土和水泥，在制造电子建筑构件和电路时作为水的添加剂，作为切削花的水的添加剂，配制饲养牲畜企业和屠宰场的饮用水和废水或用于消毒这种公用设施的消毒，如孵化机，挤奶机及其类似物。在各种情况下用于急迫的消毒或当正常企业要达到可靠的消毒时，以及阻止不受欢迎的藻类和 / 或泥浆形成。这种消毒剂或可以基本纯的形式或者尤其在水处理时以一种达到约 1 ： 500，优选达到 1 ： 400 稀释度形式，加入稀释剂部分如水，其中在水处理的情况下，例如在许多情况下稀释范围在约 1 ： 400 证明是合适的。

[0072] 呈本发明电化学活化的阳极的水 / 电解质溶液方式的消毒剂可因此同样以纯的或尤其是以一种适宜稀释的形式进行消毒食物，如粮食、面粉、调味品、水果、蔬菜、冰淇淋和作为冷却剂用的冰块，例如为运输和销售贮存时的肉类、鱼、和海鲜品，牲畜产品及其类似物，其中可无可指摘地消灭霉，如腐败菌等，并因此可达到较长存储稳定性的良好的卫生规定性。

[0073] 另外本发明制备的消毒剂的一种用途是适于消毒种子，其中在种子和谷物在贮仓贮存时可用作青贮剂或储存剂。

[0074] 另一个使用范围是这种消毒剂用于消毒包装容器和包装，特别是卫生产品，如食物、药品、消毒物件（如注射器，操作餐具等）以及其类似物。

[0075] 此外这种消毒剂的使用可适于反应介质以进行溶解剂作用和乳化聚合作用，其中加入可减少对此所必要的乳化剂并且聚合度可急剧增加，正如在制备二乙烯苯乙烯橡胶的实验例示。

[0076] 另一个优选使用范围是这种消毒剂可作为用于尤其水溶性染料 (Farbe)、清漆 (Lack)、颜料 (Pigment) 的添加剂，其具有抗微生物剂的作用，以及作为冷却剂和润滑剂的添加剂，如用于工业冷却循环系统或用于水基、油基或脂肪基的工业润滑剂。

[0077] 最后，这种消毒剂也可用作燃料和燃油的添加剂，如燃油、汽油、煤油和诸如此类。

[0078] 在所有情况下，这种消毒剂在适当储存时（尤其在基本上隔绝氧的条件下）呈本发明方法的电化学活化的，阳极的水 / 电解质溶液状态，其在储存保存约 6 个月是没有问题的。

[0079] 下面将在参阅附图下藉助于处理或消毒饮用水的实施例进行详细说明。下面，指出实施制备呈纯净的或另一方面稀释形式的电化学活化的阳极的水 / 电解质稀溶液是在相同的电解反应器中进行的，在下示附图中

[0080] 1. 是用于经电化学活化 (ECA) 消毒水的本发明方法的第一个实施方式的示意流程图。

[0081] 2. 按图 1 电解反应器的截面示意详图。

[0082] 3. 按图 1 混合器的截面示意详图。

[0083] 4. 用于经电化学活化 (ECA) 消毒水的本发明方法的第二个实施方式的示意流程图，其不同于图 1 实施方式，特别是通过使用一种串联纯净水设备的电解反应器。

[0084] 图 1 示意图表明，用于连续或半连续实施本发明方法的合适的设备，该设备通过在电位控制的阳极氧化 (PAO) 的电化学活化 (ECA) 消毒水，其包括一个主水管道 1，其中供给要消毒的水，主水管道 1 可以是例如一种医院、中小型工商企业、旅馆或其它饮食行业企业的供水进水管、游泳池可转换的管道，或类似制造的。在主水管道 1 上连结有支管 2，其有阀门 3，尤其呈控制阀，以及装有滤器 4，特别是呈孔径为例如 80-100 μ m 的细滤器，并通过一个在附图 3 中详细说明的混合器 5，再往下通到一个图 2 详细描述的电解反应器 6。因此通过支管 2 藉助于控制阀 3 可控制供水的主水管道 1 中的部分液流可流经电解反应器 6，其中例如其在主水管道 1 供水的部分液流以 1/200 数量级分岔通过支管 2。

[0085] 混合器 5 在输入侧一方面与支管 2、另一方面与容纳电解质溶液（这里基本上是氯化钠饱和溶液）的贮存器 7 相连，溶液在混合器 5 中可均匀地相互混合并通过一个共同的混合器 5 的出口侧的导管 8 到达电解反应器 6，从贮存器 7 通向混合器 5 的导管 9 还与图 1 未示的计量泵连结以在支管 2 提供的水中加入定量的电解质溶液。特别由图 3 可看到本发明实施例的混合器 5 是球形混合器构成其保持恒定地均匀混合水和电解质。其基本上包括一个约柱状容器 51，在其相对端连结入口 2、9 或出口 8 并其中在图 3 示例性指出的填料是排列的球 52 或其它颗粒料。水和电解质溶液流经这些填料，同时球 52 是振动活动的，并因而保证了水和加入的电解质溶液十分均匀地混合。

[0086] 如图 2 得知，电解反应器 6 包括阳极 61，其在本实施例中例如是由钛构成的空心圆柱，其涂有有催化作用的二氧化钌 (RuO_2) 并在其端侧通过一外螺纹 61a 可连结一个未示的电源的阳极，或配有另外的或补充的加到氧化钌的例如也是一个基于二氧化铱 (IrO_2) 或是一种两种 (RuO_2/IrO_2) 的混合物或其 它氧化物如二氧化钛 (TiO_2)、二氧化铅 (PbO_2) 和 / 或二氧化锰 (MnO_2)。电解反应器 6 还包括一个阴极 62，其适宜地由不锈钢或类似材料如镍 (Ni)、铂 (Pt) 等制成，并在本实施例中由与阳极 61 同轴地放置的空心圆柱体构成。阴极 62 藉助于其外侧围住的夹具（未示出）可连结到未示出电源的负极，对阳极 61 和阴极 62 是同轴的并且在其间的是一个藉助于紧密圈 63 进行密封、安置有管形的隔膜 64，其隔开位于阳极 61 和阴极 62 之间的在阳极室的环状反应室和在阴极室的环状反应室。这隔膜 64 阻止了位于阳极室和阴极室中的液体混合，并表示其特别是对离子迁移的流动没有大的阻力。隔膜 64 在本实施例中，例如由导电性或导离子性的，或基本上液体密封的，多孔性二氧化锆 (ZrO_2) 构成，另一种具有比较小的阻力的材料如氧化铝 (Al_2O_3)，离子交换膜、特别是那种基于塑料的材料同样可以使用。

[0087] 电解反应器 6 有二个入口 65a、65b，通过这二个入口从在管道 8 上的混合器 5 流出的水 / 电解质溶液进入反应器 6 的反应室，即供入该阳极室，并从这里通过隔膜 64 供入间隔分开的阴极室。为此配有一个例如约 T- 形的支管，这在图 1 中未示出。再从图 3 及此外从图 1 很明显，电解反应器 6 还有二个出口 66a、66b。通过该出口在反应器 6 中电化学活化后的水 / 电解质溶液由该出口排出。当出口 66a 用于从反应器 6 的阳极室排放电化学活化的水 / 电解质溶液，即排放所谓的“阳极电解液”，出口 66b 用于由阴极室排放即排放所谓的阴极电解液。另外，可规定，在通过规定时间间隔进行启动电解反应器 6 时可以废弃阳极电

解液“即电化学活化的阳极的水 / 电解质溶液”，以除去开始的质量恶化，只要电解反应器 6 仍达不到所要求的运行状态。

[0088] 下面是本发明所使用的电解反应器 6，以所列的几何测量给出 ：

[0089] 阴极室长度 ：18.5cm

[0090] 阴极室体积 ：10ml

[0091] 阴极表面 ：92.4cm^2

[0092] 阳极室长度 ：21.0cm

[0093] 阳极室体积 ：7ml

[0094] 阳极表面 ：52.7cm^2

[0095] 阴极和阳极的间距 ：约 3mm（包括隔膜）

[0096] 电解反应器 6 是例如具有 60-140l/h 的水通过能力，当然可以有更大的通过量，其中可装入更大的反应器和 / 或多个，平行串联的反应器。优选的电 解反应器 6 始终在全负荷下，同时，需要时可以关闭并通过下一个详细说明用于电化学活化的阳极的水 / 电解质稀溶液的储罐截获最大负荷。

[0097] 再从图 1 可见出口 66b 由电解反应器 6 的阴极室输入气体分离器 10，废气从分离器通过适宜配置的排气管 11 而排放，而阴极电解液本身，即由电解反应器 6 的阴极室排出的水 / 电解质溶液通过管道 12，例如在地区性的排水系统的管道系统排放。出口 66a 从电解反应器 6 的阳极室通入储罐 13，阳极电解液从 13 出来，可通过导管 14 加入到主水管 1，在本发明实施例中是通过支管 15 进行的，其有时通过支管 15 中的导管 14 的连结点，藉助于控制阀 16，17 可上下控制其顺流或逆流。另一个控制阀 18 安置在由支管 15 桥接的主水管 1 的那段上。连结储罐 13 到主水管 1 的支管 15 的管 14 另外配置计量泵 19，其用于调节阳极电解液由储罐 13 的配制入主水管 1。废气管 20 由储罐 20 流入气体分离器 10 的排气管 11。支管 15 的功能是加入消毒剂，在正常运行中在主水管 1 流动的全部水液流通过支管 15 进行并可与消毒剂一起供入。为了维护和装配支管 15 通过阀门 16，17 而从主水管中分离。

[0098] 电解反应器 6 还配有图 1 中未能详细示出的可控制的电压源，在阳极 61 和阴极 62 之间以控制所要的电流，该电流由安培计（未示出）测量。在出口 66a 还有一个用于阳极电解液的 pH 计（同样未示出），其另外也可配置在例如储罐 13 中。一个（例如）在反应器 6 中集成的可控制的泵（同样未示出）用于流经电解反应器的水 / 电解质稀溶液的可调节供应，泵调节在反应器 6 中的水 / 电解质溶液的液流体积从而调节其滞留时间。同样没有详细说明的控制设备，例如以电子数据处理单元的方式，被设置以调节控制所述参数，为了将从反应器 2 的阳极室流出通过出口 66a 排放的阳极电解液的 pH 值正好保持在为 2.5-3.5 之间，优选在约 3.0 的范围，例如藉助于 PID- 控制器进行。

[0099] 为了洗涤电解反应室 6，还配置一个储器 21 以容纳洗涤液体，如乙酸或类似物，以及任选地一个储器 22 用于容纳用过的洗涤液体，同时储罐 21 通向反应器 6 的导管 23 与反应器 6 入口 65a，65b（视图 2）耦联，以及一个由反应器 6 流入贮器 22 的排水管 24 与反应器出口 66a，66b（视图 2）根据需要可相耦联，这样来清洗反应室 6，即其阴极室和尤其是其阳极室。作为选择的，清洗溶液特别是乙酸的情下也可直接供入例如部分排水系统。

[0100] 为了提高电解反应器 6 的使用寿命或者延长维护间隔时间还可预接一 个图 1 中

未示出的软化装置，其保持水的硬度例如最高达 4°（参阅本文，以及按图 4 描述的实施例）。

[0101] 下面简要说明通过在电位控制下的阳极氧化的电化学活化 (ECA) 的消毒水的工业化设备。

[0102] 电解反应器 6 首先依赖于电导率或在本实施例中是依赖于要消毒水的代表性硬度（其 pH 值原则上在中性范围，即约 6-8）进行校正为了使反应器 6 的阳极室中的 pH 值达到约 3 而得到在电极间流动的电流适宜额定值以及通过反应器的液流体积或水 / 电解质溶液在反应器 6 中滞留时间特别在阳极室，其中制造有效的阳极电解液以消毒水。基本上随着要消毒的水的硬度（或电导率）升高，需要提供以更高的电流和 / 或更小的液流体积，为了调节 pH 值在 3 的范围，适当变换有关其电化学活化的水 / 电解质稀溶液，校正时首先调节通过反应器 6 的液流体积，这基本相当于通过反应器 6 的液流体积德预先设定 - 更精确地，相当于通过支管 2 流入反应器 6 的液流体积，例如这里相当于流经主水管 1 液流的约 1/200，其基于在主水管 1 提供的量经管道 14 返回到主水管 1 的阳极电解液（例如这里进入主水管 1 流动的液流的 1/400，而约这种液流的 1/400 以阴极电解液时被弃去），被用来消毒水。另外调节液流，其通过由存储器 7 适当配制电解质溶液以电化学活化方式使水 / 电解质稀溶液的 pH 值在 3 的范围。在校正具有不同硬度的不同水之后，在本发明实施例中得到下列用于静态应有电流 ($I_{soll,stat}$) 或用于通过反应器 6 的液流体积的线性校正线：

[0103] (I) $I_{soll,stat}$ = 0.418A，硬度 [°]+0.953A

[0104] (II) V' soll = -0.951/h，硬度 [°]+43.801/h

[0105] 在建立上述线性校正线之后，在电解反应器 6 的阳极 61 和阴极 62 之间流动的电流各根据其要消毒水的硬度调节到相应的额定值。同样也适用于流经反应器 6 的水 / 电解质稀溶液的液流体积。

[0106] 在运行期间控制要消毒水所使用的阳极电解液的 pH 值要这样进行，使阳极电解液的 pH 值是在 pH3 的范围，特别是通过另外控制总共在电解反应器 6 的电极 61,62 上设置的总应有电流 ($I_{soll,ges}$) 的动态部分 (Isoll dyn)，要考虑到实际上测量的经反应器 6 的液流体积：

[0107] (III) $I_{soll,ges} = I_{soll,stat} + I_{soll,dyn}$

[0108] 其中 $I_{soll,dyn} = k_7 \cdot V' + k_8$。因此在电极 61,62 设置的电流依赖于所测的 pH 值，当 pH 值超过 3（即当所测的液流体积 V' 增高或有关电化学活化所得的转化降低），电流增高；而 pH 值低于 3（即当测量的液流体积 V'- 例如由于在反应室中形成气泡而降低或当电化学活化得到的转化增高），电流则降低；和 / 或当 pH 值高于 3 时通过反应器的液流体积 V' 减少；当 pH 值降到低于 3 液流体积提高。当要配制的电解质溶液的量优选保持基本恒定时，也可有另外的或补充的设定，，当 pH 值超过 3（即在电化学活化得到的转化降低）由贮器 7 配制更多的电解质溶液，当 pH 值降到低于 3（即电化学活化得到的转化提高）配制较少的电解质溶液。根据本发明，非常可能使得三个所述参数电流（即在反应器 6 的电极间的电流）中的两个，通过反应器 6 流过的液流体积（即，水 / 电解质稀溶液的液流体积）以及要配制的电解质溶液的量保持恒定，并只通过第三个参数的控制保持 pH 值在本发明范围内。在本发明中调节 pH 值控制在 3 的范围时氧化还原电位，优选在约 1340mV ± 20mV。

[0109] 通过本发明的以电位控制的阳极氧化的控制的电化学活化所得的消毒液体（其

在贮罐 13 中暂存时呈阳极电解液形式），藉助于计量泵 19，特别以约 1 ： 400 的比例加入主水管 1，是为了使这里提供的全部水被可靠地消毒。因为电化学活化的阳极电解液，如已提及的，呈亚稳定状态，在其加入水中用于消毒之前，考虑到很大程度上不受保护的和可能的热储存，该阳极电解液以具有液体平面的相当大的自由表面贮存在其储罐 13 中，最高达约 14 天，优选最高约 48 小时。正如上面提及的，在进行上述方法制造的消毒剂本身储存可能最高达约 6 个月，同时应注意尽可能气密封封闭相应的储存罐并也优选地尽可能低的温度例如直到约 8℃。

[0110] 图 4 表示另一个设备的示意性方法流程图，该设备以连续或半连续实施本发明方法以通过电化学活化 (ECA) 方法消毒水。设备包括一个主水管道 101，其中供给要消毒的水，例如，以医院、中小型工商企业、旅馆或其它饮食行业企业的供水入口管道，游泳池转换管道的供水入口管道或类似的。在主水管 101 上连结支管 102，其配置有一个如控制阀的阀门 103，并由此支出一个滤器（未示出），特别是以一种细滤器的形式。

[0111] 支管 102 顺流流入阀门 103 进入软化器 104，其配有一个合适的离子交换树脂，并且其在水中经一价离子如钠替换排出二价的造成硬度的钙和镁离子。为了提高电解反应器 6 的使用寿命或为了延长维修的间隔，软化器 104 保持水的硬度例如在最高 4° dH（相当于碱土金属离子浓度 0.716mmol/l），优选最高 2° dH（相当于碱土金属离子浓度 0.358mmol/l）。软化器 104 的排水 105 流入一个设备 106 以降低水的比导电率或比导离子率，其特别由一个膜装置，如反渗透装置或一种微滤器，纳米滤器或超过滤装置构成，并且水的比电导率保持在最高 350μS/cm 的值，特别最高为 150μS/cm，优选最高 100μS/cm，在膜装置 106 的排水 107 设置一个导电率测量设备 108，如一个导电率测量单元、导电率测量电极或类似的，以监控水的各个比电导率遵守期望值。

[0112] 对此，可特别提出当要消毒的水具有比例高的有机碳含量时，则采取的措施是降低水的碳含量。这里例如配置一个连结 UV- 氧化装置（未示出）的混合器 109 其降低总的有机碳含量 (TOC) 和 / 或化学需氧量 (COD) 到最高 25ppb 的值，特别是最高 20ppb 或最高 $7mgO_2/l$，特别是最高 $5mgO_2/l$。为测量和 / 或控制 TOC 值或 COD 值或其它决定水中所含的有机碳的组合参数，如溶解的有机碳 (DOC，溶解的有机碳），可配置现有技术中已知的装置。在软化器 104 和膜装置 106 的结合时同样可料想到，电化学活化的水液流部分通过由主水管 101 分出的支管 102、仅按需要通过软化器 104、膜装置 106 或 UV- 氧化装置（即当各限值超过时），以及各装置藉助于支管（未示出）进行桥接。

[0113] 膜装置 106 的排水 107 流入混合器 109，其流入电解反应器 6。后者相当于在本文中在图 2 给出的实施例。通过支管 102，藉助于控制阀 103 可以调节的，主水管 101 提供的软化并去离子化的水的部分液流可流经电解反应器 6，其中主水管 101 提供的水的部分液流以 1/200 的数量级经支管 102 分流。混合器 109 的入口处一方面与膜装置 106 的排水 107 相连接（正如已提及的），另一方面与接纳贮器 111 连接以接纳电解质溶液，特别是以一种基本饱和的碱金属氯化钠溶液（在本文中是氯化钠溶液），其在混合器 109 中尽可能相互均匀混合并通过一个混合器 109 的共同的排放侧管道到达电解反应器 6。从储器 111 进入混合器 109 行进的导管 112 还配有一个计量泵 113，加入定量的氯化钠溶液以电化学活化水。混合器 109 可以例如是一种按图 3 构成的球形混合器。电解反应器 6 再以 60-1401/h 的水通量运行，同时参考附图 1 所述的原因，优选以满负荷进行，并必要时可关闭。

[0114] 从图 4 还明显得到，由电解反应器 6 的阴极室的出口 66b 接入气体分 离器 115，由这里的废气，特别是氢 (H_2) 通过任意配置的废气导管 116 排出，而阴极电解液本身，即由电解反应器 6 的阴极室流出的水 / 电解质稀溶液通过导管 117 例如进入地方性的排水体系的管道系统而排出。排气管 116 在本实施例中流入一个储存稀释空气的排气管 118，其装有一个避免爆炸的低压鼓风机 119。

[0115] 由电解反应器 6 的阴极室出口 66a 通过控制阀 120 和导管 121 进入储罐 122，阳极电解液由储罐 122 通过管道 123 可加到主水管 101。在本实施例中通过支管 124，该 124 通过导管 123 的岔线分为顺流或逆流，在支管 124 藉助于各个控制阀 125，126 而进行上下控制。另一个控制阀 127 配置在主水管 101 的支管 124 的桥接段。在储罐 122 与主水管 101 的支管 124 连结的管道 123 中还配置一个计量泵 128，其用于由储罐 122 控制计量加入阳极电解液于主水管 101 中。支管 129，特别是用于在阳极电解液中必要时放出氯气 (Cl_2)，由储罐 122 的气室通入气体分离器 130，该气室再与一个用于氯气的排气管相连。在气体分离器分离的液体，例如冷凝的水，可同样例如进入地方性的排放系统的管道体系而排放（未示出）。，其将以阳极电介解液形式，也就是在电解反应器阳极室电化学活化的水 / 氯化钠稀溶液的形式加入支管 124，其功能是，在正常运行时在主水管 101 流动的全部水液流通过支管 124 流动并与消毒剂一起进入。为了维修或装配，支管 124 在这时可通过阀门 125，126 而从主水管分离。

[0116] 另外，可规定，在起动时，电解反应器 110 通过一定的时间间隔可弃去“阳极电解液”，也就是电化学活化的、阳极的水 / 电解质溶液，为了将其排除，因只要电解反应器 110 运行仍然没有达到要求的运行状态，其开始的质量欠佳则就关闭。为此另一个管道 132 由阀门 120、平行于导向储罐 122 的管道 121 中进入地方性排水系统的管道系统中，（通过阀门 120 的开关）也可以消除阳极电解液。

[0117] 按图 4 的设备还包括一个控制 133，例如以电子数学处理单元方式，其一方面与控制阀 120 连结以需要时上下控制导管 121 或导管 132，另一方面通过电位控制 134 与电解反应器 6 连结，以在电解反应器 6 中，在阳极 61 和阴极 62 之间（图 2）以控制所要的例如以安培计测量（未示出）的电流。这由开始提及的技术原因，即在电化学活化阳极水 / 电解质稀溶液中调节 pH 值在约 3 的范围并为另外得到氧化还原电位在约 1340mV 的范围，本发明 以简单方式调节原水的比电导率最高为 350 μ S/cm 这实际上对具有任意内含物的所有水都是可以的。为此，其中由电解反应器 6 的阳极室出来的导管 66a 适宜地配置一个 pH 计（未示出），优选的还配置一个导电率测量单元，或导电率测量电极（同样未示出），其可以是控制 133，其通过泵 113 控制原水加入氯化钠溶液的量，得到所要求的过程参数。在这时在电解反应器 6 的入口 114 中的氯化钠总浓度应不超过约为 20g/l，优选不超过约 10g/l。控制 133 还可以是一个在反应器 6 中整合化可控制的泵（未示出）以控制水 / 电解质溶液经电解反应器 6 穿过的需要量，其中因此藉助于泵可调节水 / 电解质稀溶液经过或在反应器 6 中的液流体积或滞留时间。

[0118] 下面是用于经电化学活化 (ECA) 在电位控制阳极的氧化下消毒水的设备的操作方法的简述。

[0119] 由主水管 101 通过支管 102 的支管水 - 例如是在主水管 101 提供水的约 1 ： 200 的体积部分 - 首先进入软化管 104 进行软化到例如硬度为约 1° dH 的范围（相当于碱土

金属离子 Ca 和 Mg 的浓度 0.179mmol/l)。由此在膜装置 106 中,其比导电率降到例如约 50μS/cm,在有较高有机碳含量时例如大于约 25ppb 水还可以例如通过氧化分解而降低。

[0120] 制造用这种软化和去离子化以及必要时氧化处理的水制造一种校准方式,以得到有关藉助于计量泵 113 加入到水中的氯化钠的量和所得到的由所制造的水 / 氯化钠稀溶液的总比电导率之间的关系。氯化钠浓度对这种向电解反应器加入的,水 / 氯化钠稀溶液的比电导率的依赖性因而是特别可按下方式的线性校正线推断。

[0121] $\kappa_{ges} = \kappa_w + d_\kappa / d[NaCl] \cdot [NaCl]$

[0122] 其中 κ_{ges} 是向电解反应器加入的水 / 电解质稀溶液的比电导率, κ_w 是加入的要消毒的水 (在加入电解质前直接加入的,即在本情况下其比导电率为约 50μS/cm) 的比电导率,[NaCl] 是加入的水 / 电解质稀溶液的氯化钠浓度,而 $d_\kappa / d[NaCl]$ 是线性校正线的水比电率的斜率。

[0123] 然后反应器 6 为了对要消毒的水进行校正,要得到在电极 61,62 之间流过的电流的适宜的额定值以及通过反应器 6 的适合的液流体积或水 / 电解质稀溶液在反应器 6 特别是在阳极室中适合的滞留时间,其中在阳极室生产要消毒水的有效阳极电解液,以得到反应器 6 的阳极室中的 pH 值达到约 3。因而原则上具有提高的电导率则向要消毒的水提供较高的电流和 / 或较小 的液流体积 (或较高的滞留时间) 以达到调节 pH 值在 3 的范围以电化学活化合适的转化水 / 电解质稀溶液。

[0124] 运行时要消毒的水所用的阳极电解液是总要这样控制 pH 值使阳极电解液的 pH 值要在 pH3 的范围,特别是通过相应调节在电解反应器 6 的电极 61,62 所加的电流,同时考虑到水 / 氯化钠溶液通过反应器 6 的液流体积和 / 或通过藉助于计量泵 113 进行相应的氯化钠溶液的配制。在这样控制 pH 值在 3 的范围内氧化还原电位优选是约恒定的 1340mV±20mV SHE。

[0125] 按这种通过本发明控制的电化学活化方法以电位控制的阳极氧化所得的消毒液体形式,其以阳极电解液形式存于储罐 122 中储存的形式,是藉助于计量泵 128 例如以 1 ∶ 400 份额加入主水管 101,为了确保全部这方面提供的水的消毒。阴极电解液可通过管道 132 进行排放。

[0126] 比较例

[0127] 藉助于图 4(A) 所示设备制备电化学活化的阳极水 / 电解质稀溶液 (阳极液) 与用同样设备但连接了用以降低所用水的导电率的反向渗透装置 106,以及连接了离子交换器 (104)(B) 所制备的阳极液进行比较。

[0128] 所使用的原水

[0129] 导电率 (κ_w) :543μS/cm ;

[0130] 总硬度 :14.3° dH(包括 10.7° dH 碳酸盐在内)

[0131] pH 值 :7.63。

[0132] 在降低电导率后的原水 (A) :

[0133] 电导率 (k_w) :89μS/cm ;

[0134] pH 值 :7.25。

[0135] 由 (A) 出来的阳极液

[0136] 导电率 :9820μS/cm ;

[0137] 游离氯：50.6mg/l（波动的）；

[0138] 总氯：56.6mg/l（波动的）；

[0139] 结合氯：6.00mg/l（波动的）；

[0140] pH 值：4.00（波动的）。

[0141] 由 (B) 出来的阳极电解液：

[0142] 电导率：3950μS/cm；

[0143] 游离氯：19.9mg/l；

[0144] 总氯：19.9mg/l；

[0145] 结合氯：＜ 0.05mg/l；

[0146] pH 值：3.10。

[0147] 实验表明，在不降低电导率时，处理本文的比电率约 550μS/cm 且硬度为 14.3° dH（相当于碱土金属离子 2.560mmol/l）的原水时，实际上甚至投配较高量的氯化钠溶液时，也不能精确调节 pH 值在 3 的范围。同样也适用氧化还原电位在 1340mV 范围（对 SHE）。与方法 (A) 相反，在 (B) 的情况下再生产性较差，并且氯值急骤升高，以致于存在不再满足德国饮用水规定 (TrinkwV) 的危险。因此不能绝对可靠地预言阳极液的消毒作用。

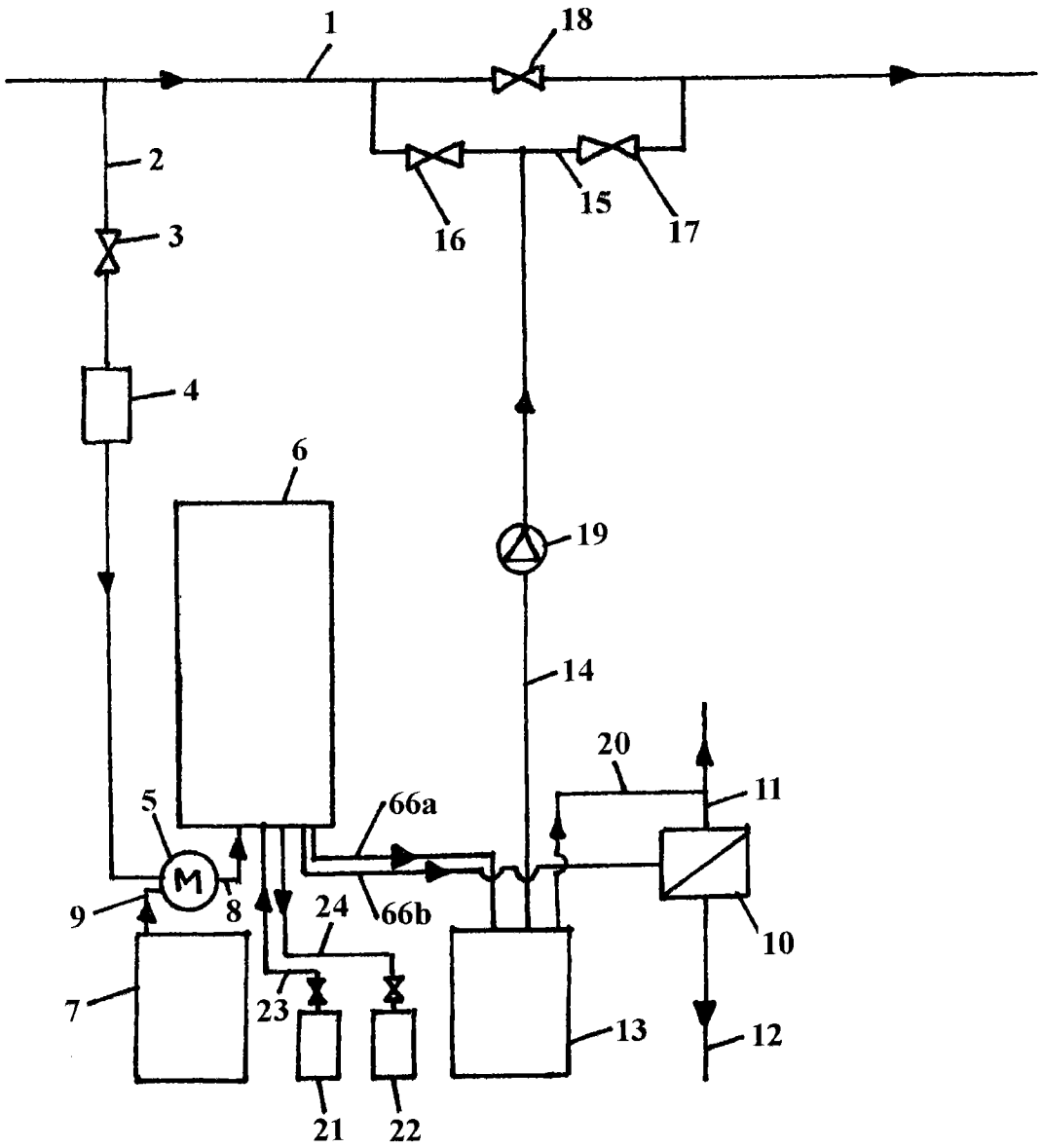


图 1

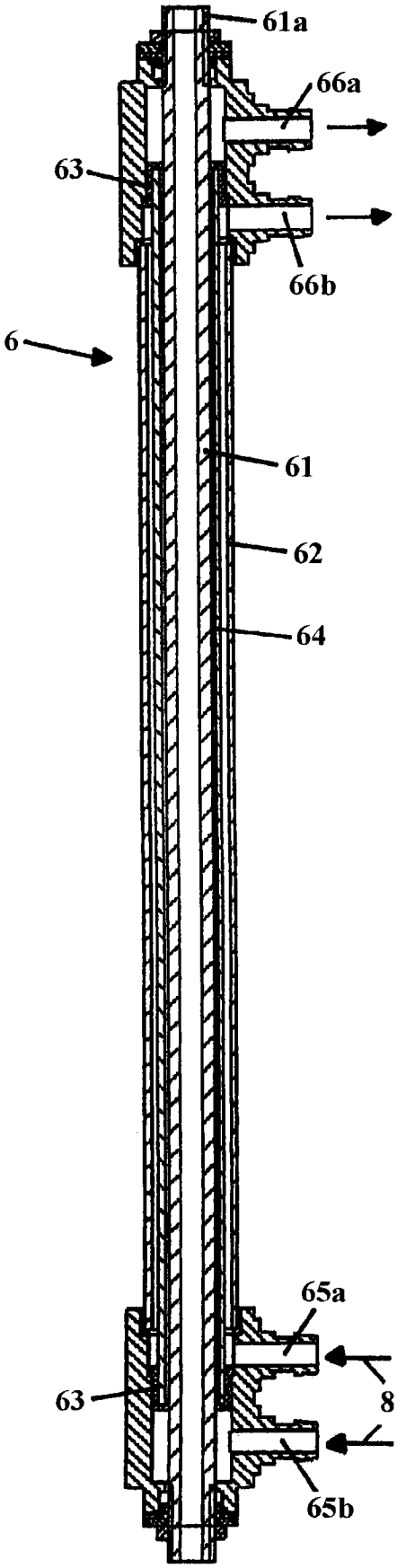


图 2

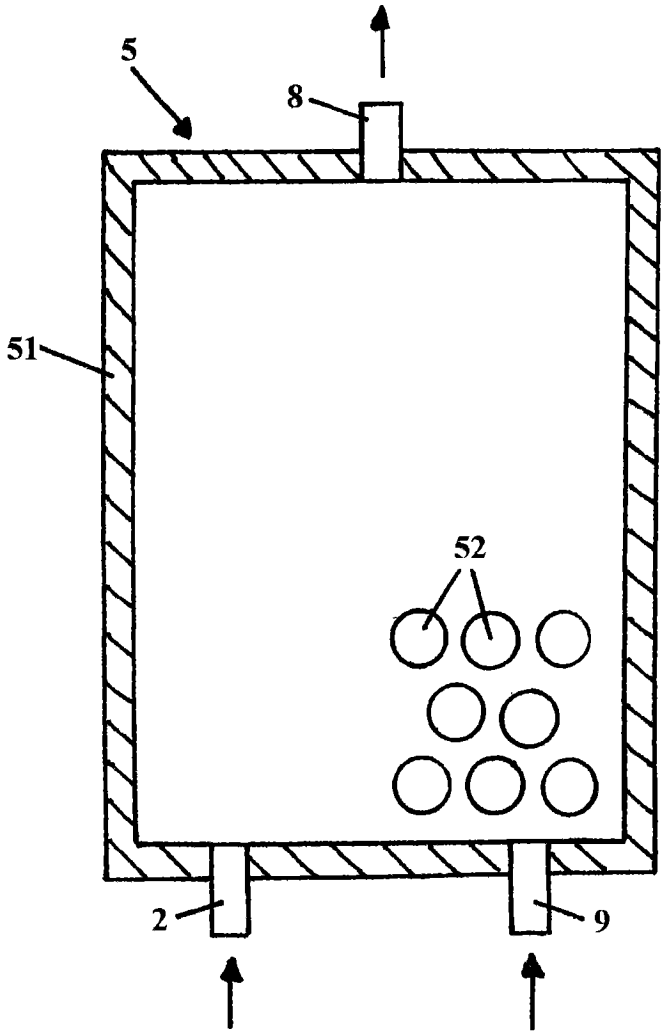


图 3

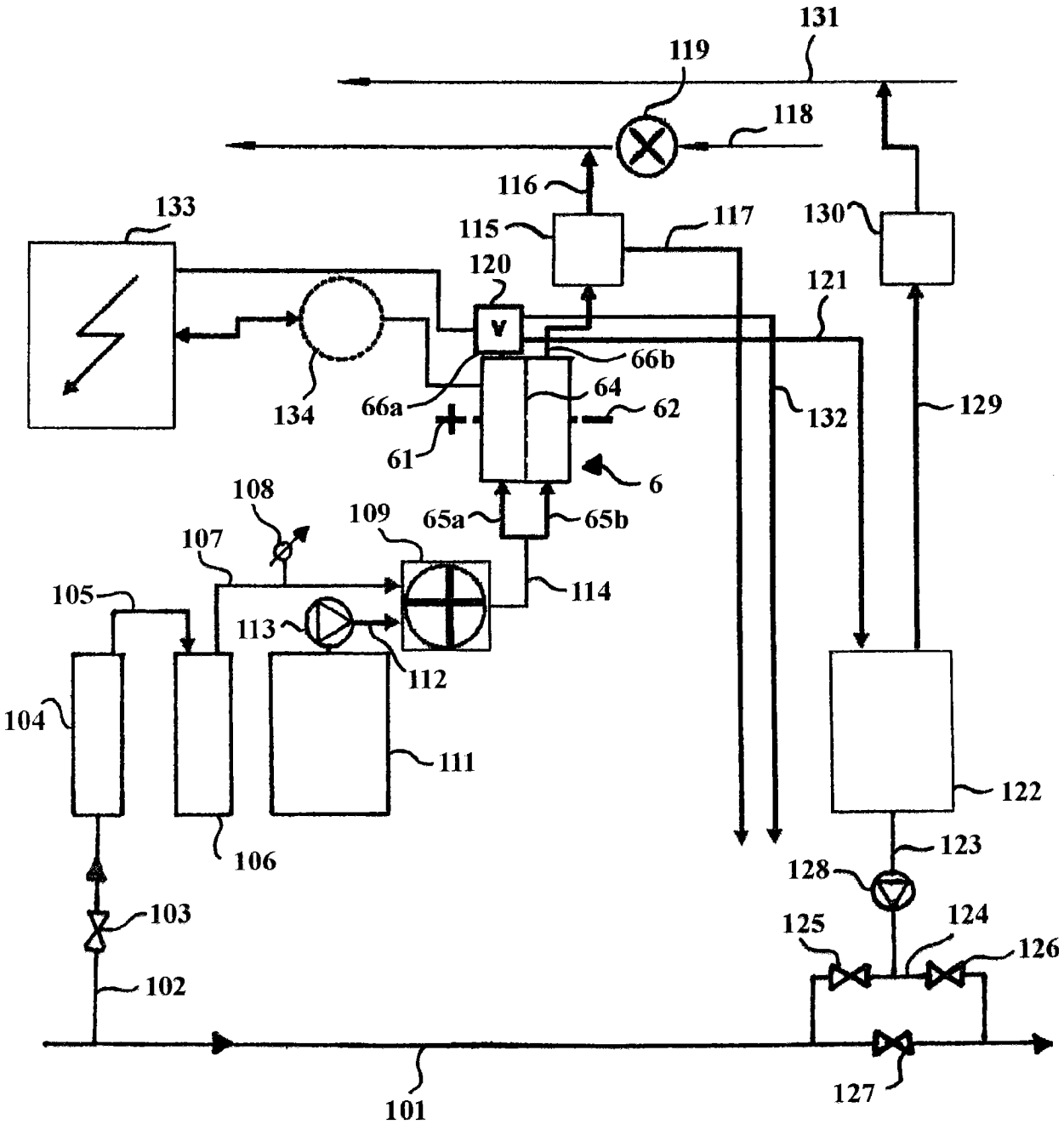

131
119
118
116
133
115
117
130
120
121
66b
64
66a
62
134
132
129
61
6
108
109
65a
65b
107
114
105
113
112
104
111
122
106
123
128
103
125
124
126
102
101
127

图 4