

应用季铵盐控制炼油厂循环水中菌藻危害的研究

吕人豪 刘琦 肖昌松

(中国科学院微生物研究所,北京)

毛奕璋 宁文惠 刘玉书 丁小秀

(北京东方红炼油厂研究所,北京)

在调查东方红炼油厂循环冷却水系统被腐蚀危害的基础上,针对主要危害微生物——铁细菌、硫酸盐还原菌和形成粘液的异养菌,从47种药剂中筛选出既能杀菌灭藻,又具有污垢剥离作用的高效低毒药剂季铵盐——十二烷基二甲基苄基氯化铵(LDBC)。经小试中试及采用高低剂量结合、间隔冲击式瞬间投加方法进行的生产性试验,表明其杀菌率达99%;污垢抑制率95%以上,冷却塔壁菌藻抑制率达99%;挂片腐蚀率1.6密耳/年。

炼油厂循环水冷却系统由于微生物危害的问题,造成设备提前报废,钢材大量浪费以致被迫停产检修,带来经济上的巨大损失。我们调查并确定了东方红炼油厂污垢腐蚀是微生物成因后,针对循环水中主要危害菌进行了非氧化型杀菌剂的筛选,获得了一些高效低毒药剂,按货源情况选用了季铵盐——十二烷基二甲基苄基氯化铵进行动态模拟及生产性杀菌灭藻试验。

季铵盐作为循环水杀菌灭藻剂,国外有过一些报道^[1-3],但季铵盐种类较多,使用剂量,投加方式,效果评价等都很不一致,尤其是提出详尽数据的报道不多。本文除报道应用季铵盐有效控制方法外,还积累了有关应用中的基本资料。

材料与方 法

(一) 杀菌剂及杀菌效果测定

我们采用的季铵盐是上海合成洗涤剂三厂生产的含45%的十二烷基二甲基苄基氯化铵的液体制剂(简称LDBC),它同循环水中投加的DY-4水质稳定剂无干扰。杀菌效果是通过投药后测定水

中粘液异养菌(以下简称异养菌)、铁细菌和硫酸盐还原菌最大存活菌量的方法进行。

(二) 水质和污垢组成的分析方法

总铁测定用邻菲罗林法;氯离子用硝酸汞容量法;总固体及悬浮性固体用重量法;浊度用分光光度计比浊法;二氧化硅及磷酸根用钼酸铵比色法;余氯用邻联甲苯胺比色法。污垢及其他项目的测定参照南京化工学院循环水中污垢化学组成分析方法进行。季铵盐残留量测定采用强碱条件下的间硝基酚显色反应,在721型分光光度计上比色测定。

(三) 杀菌剂投加方法

采用高低剂量结合、间隔冲击式瞬间投加方法。先用氯(余氯0.6—1.2ppm)杀菌清洗24小时,然后用高剂量LDBC(200ppm)杀菌剥离16小时,而后每间隔2—3周投加一次低剂量LDBC。到3—6个月后重复进行一次高剂量清洗剥离。除投加LDBC外,平时正常加氯杀菌。在试验过程中定期测定水中菌量、pH、浊度、悬浮物、氯离子及LDBC浓度等的变化。

本文于1980年7月3日收到。

季铵盐的分析方法得到本所李文忠同志的帮助,特此致谢。

结 果

一、循环水成分及水质稳定剂的组成

循环水水质的化学组成(mg/l): 碱度 5.0、总硬度 8.45、 Cl^- 46.0、 Ca^{++} 110.51、 SO_4^{--} 88.06、总铁 0.37、 SiO_2 44.0、正磷 0、总磷 0、总固体 704、可溶性固体 672、悬浮物 32、电导率 (ml/OM) 91.7。循环水中投加水质稳定剂 Dy-4 的组成(%): 聚丙烯酸钠 15、巯基并苯噻唑 2.0、乙二醇 5、NaOH 13.5、水 64.5, 投量 25 ppm, pH 为 8—9。

二、实验室静态和动态模拟下 LDBC 的杀菌试验

从表 1 中可看出静态下 LDBC 10 ppm 杀菌率达 99% 以上。这类似于人工配水下的结果。只是由于人工配水菌量高于循环水,故达 99% 杀菌率需 20ppm。在动态模拟下,由于所投药剂被装置内壁填料吸附及带菌补充水的不断进入等因素影响,杀死 99% 异养菌所需浓度比静态高 4—8 倍。这为生产规模投药提供了一个重要参数。藻类杀灭试验是在室内光照、通气、35℃ 下培养进行的。杀藻最低浓度为 10 ppm。在 100 ppm 药剂浓度下的动态模拟试验结果(图 1)表明,投药 4 小时后杀菌率可达 99%,20 小时后回升到初始菌量水平。这同静态试验的结果基本是一致的。

从药剂残留量和杀菌率关系结果(图 2)可看到,药剂残留量变化同杀菌率下降有相应关系。LDBC 残留量降至 25ppm 后就只有 30% 的杀菌率。

三、生产规模的投药试验

在生产性投药前,为了减少首次投加的 LDBC 被循环系统中污垢、有机物的电性吸附而大量消耗,首先投氯(余氯 0.6—1.2 ppm)清洗 24 小时。在这过程中,氯对异养菌、铁细菌和硫酸盐还原菌的杀菌率一直维持在 99% 以上。经排出高氯水、更替新鲜水后,开始投加高剂量 LDBC (200 ppm),而后间隔 2—3 周投加低剂量(100 ppm)的 LDBC。

(一) 瞬间冲击投加高剂量 LDBC 的杀菌作用

试验结果表明,药剂对三种菌都有很好的杀灭效果(图 3)。在投药 4 小时后,除异养菌菌量有缓慢回升外,铁细菌和硫酸盐还原菌一直处于低菌量状态。对三种菌在 16 小时内都保持 99% 的杀菌率。它比动态模拟试验维持高杀菌率的时间更长一些,这显然同药剂浓度密切相关。由于生物体、污垢吸收和吸附,水中 LDBC 量随着存活菌量急剧减少而降低的结果和动态模拟的结果是相似的。

(二) 低剂量间隔投加中菌量的变化

表 1 静态和动态模拟下药剂浓度和杀菌结果

Table 1 Bactericidal action of various concentrations of bactericide in static and dynamic simulated tests

静 态 Static condition			动 态 模 拟 Dynamic condition		
药剂浓度 Bactericide conc. (ppm)	菌量(个/ml) Bacterial counts/ml	杀菌率(%) Bactericidal rate	药剂浓度 Bactericide conc. (ppm)	菌量(个/ml) Bacterial counts/ml	杀菌率(%) Bactericidal rate
0	6.5×10^4	0	0	2.4×10^5	0
10	1.2×10^4	99.8	35	1.7×10^5	29.2
20	3.1×10	99.9	50	3.8×10^4	84.0
25	2.4×10	99.9	80	2.5×10^2	99.9
30	1.5×10	99.9	—	—	—

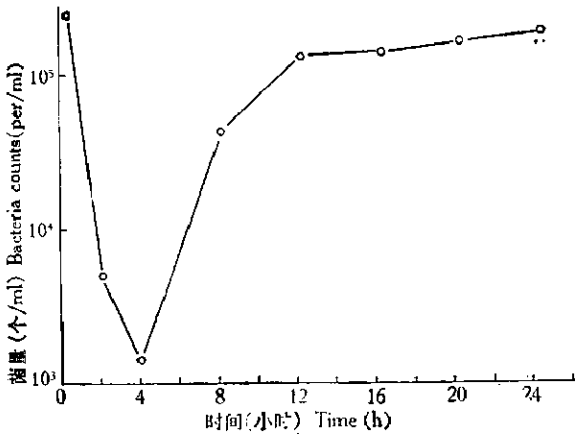


图1 动态模拟下投加 LDBC (100ppm)异养菌量的变化
Fig. 1 Changes in slime forming heterotrophic bacteria counts in dynamic simulated tests at 100ppm dosage of LDBC

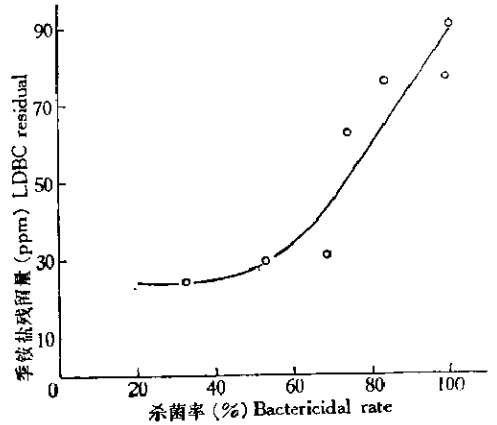


图2 动态模拟下 LDBC 残留量与杀菌率的变化
Fig. 2 Relationship between residual LDBC and Bactericidal efficiency in dynamic simulated tests

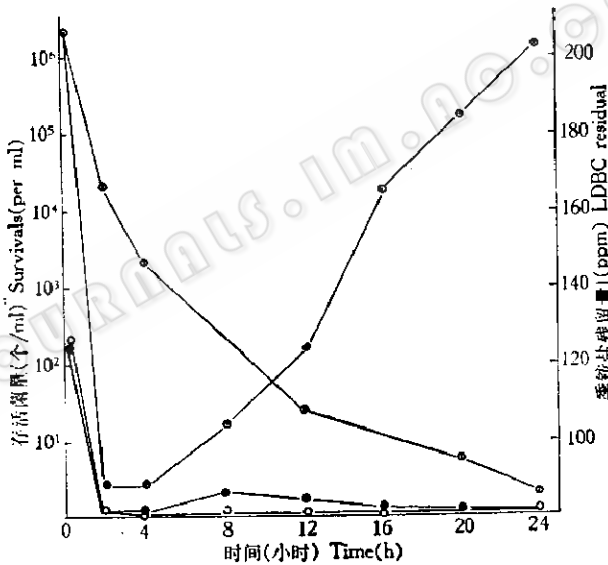


图3 高剂量 LDBC 投加下菌量及 LDBC 残留量的变化
Fig. 3 Changes in bacterial counts and LDBC residual at high dosage (200ppm) feeding of LDBC

- — 异养菌 Heterotrophic bacteria
- — LDBC 残留量 LDBC residuals
- △ — 铁细菌 Iron bacteria
- — 硫酸盐还原菌 Sulfate-reducing bacteria

在间隔 2—3 周投加低剂量 LDBC 时, 总的菌量变化趋势几乎重复了动态模拟的结果(图 4), 并同高剂量投加也很相似。所不同的是菌量回升时间有所提前, 最低存活菌量略高一些。经多次测定都得到类似

结果。LDBC 残留量至 40ppm 时, 菌量即开始回升, 该浓度还远高于静态试验中杀菌所需最低浓度线。推测所测得的药剂残留量, 可能包括被有机物吸附而失去杀菌活性的药量。

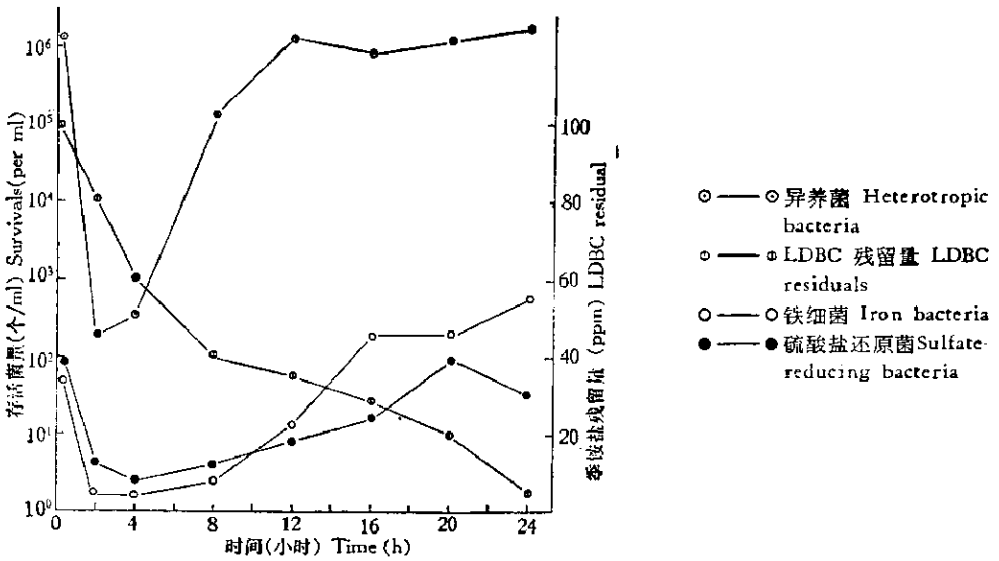


图 4 低剂量 LDBC 投加下菌量及 LDBC 残留量的变化

Fig. 4 Changes in bacterial counts and LDBC residual at low dosage (100ppm) feeding of LDBC

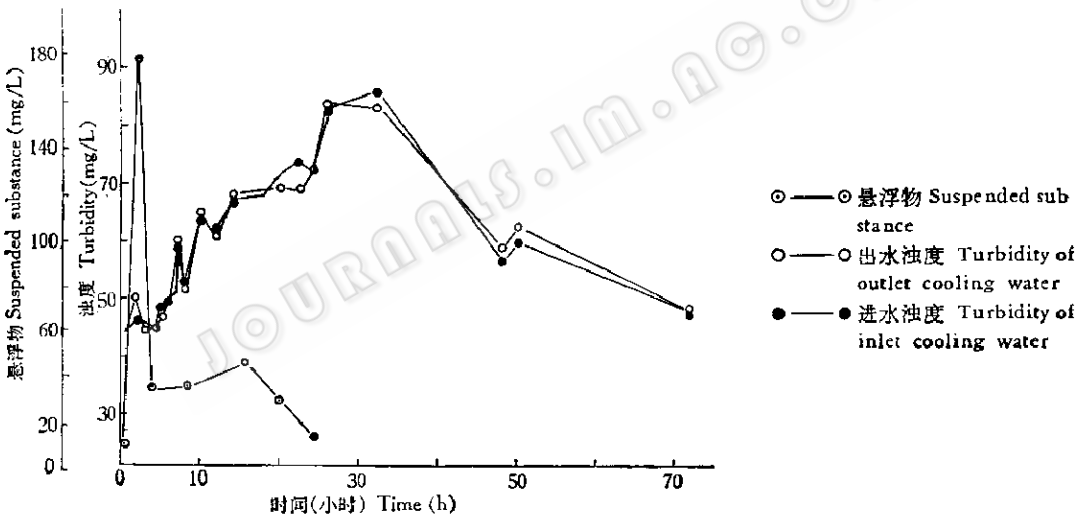


图 5 高剂量 LDBC 投加下浊度悬浮物的变化

Fig. 5 Changes in turbidity, suspended substance at high dosage (200ppm) feeding of LDBC

(三) LDBC 对菌藻的剥离作用。

LDBC 是属阳离子表面活性剂, 除有杀菌灭藻作用外, 还具有对菌藻污垢层的剥离作用。这利于药剂深入渗透增强杀生效果, 此种剥离作用反映在下述几个方面:

1. 水浊度的增加: 由于热交换器内壁的污垢及冷却塔壁菌藻层随着投药被剥离下来, 除大块悬浮物漂浮或下沉至冷却池

底外, 微小污垢颗粒和微生物就悬浮于溶液中, 这成为水浊度明显升高的原因之一。高剂量投加 LDBC 时 (图 5), 浊度一直上升, 到 25—30 小时达最高值后逐渐降低。低剂量投加 (图 6) 也存在相似情况, 只是浊度高峰提早到 12 小时出现。浊度最高时比加药前提高 6 倍左右。类似情况铃木静夫^[5]也曾报道过。

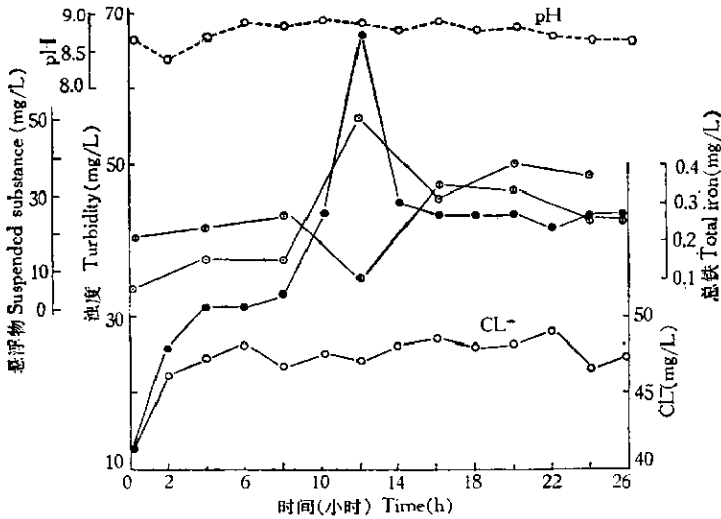


图 6 低剂量 LDBC 投加下 pH、浊度、悬浮物、总铁、Cl⁻的变化

Fig. 6 Changes in turbidity, suspended substance, total iron, Cl⁻, and pH at low dosage (100ppm) feeding of LDBC

- 浊度 Turbidity
- 悬浮物 Suspended substance
- 总铁 Total iron

2. 水中悬浮物量升高: 投加 LDBC 后不到 1 小时, 冷却水中就可见到大量剥离下来的悬浮物。这在高剂量投加时尤为显著(图 5), 2 小时后悬浮物高达 176mg/l。低剂量下, 悬浮物高峰出现在 12 小时后, 其最高量比加药前大 8 倍之多。悬浮物量和浊度的变化存在相应的关系。此外水中氯离子, 总铁略有提高, pH 变化不大。

3. LDBC 投加期间提高了冷却水的含菌量: 由于剥离作用, 原沉积或附着于污垢、管壁上的菌大量地进入水溶液从而提高了水中的菌量。这样, 要达到未剥离前同样的杀菌率往往要投加更多的药剂。在低剂量投加下(图 4)维持 90% 以上杀菌率的时间缩短及菌量在投药 16 小时后反而高于投药前的初始菌量, 这些事实均可证明上述观点。

四、投加 LDBC 后的效果

循环水系统在投加 LDBC 杀菌剂前, 曾采用每天投氯 2 小时(余氯 0.2—0.5ppm)

的杀菌措施, 所以这里所指的效果以常规加氯杀菌作对照。

(一) 挂片上污垢量的变化

微生物在冷却水系统中一个重要的危害是参与污垢的形成, 而冷却装置中污垢量的大小一直是衡量生物危害的一个重要指标^[9,10]。为此, 我们在冷却塔水池中做了挂片试验。投加前在 4—5 月间挂片, 投药后在 6—8 月间挂片。结果表明加 LDBC 后污垢量大为减少(表 2)。其污垢抑制率平均在 95% 以上。挂片在冷却池中由于水流较缓慢, 还能透入部分阳光, 除菌类外, 藻类也能附着生长。因此它同热交换器内情况会有一定差别, 而相对接近于暴露在空气中的冷却装置。然而经生产性投药运转 10 个月后, 检修热交换器时, 观察到降低污垢和腐蚀方面效果也是十分显著的。对照是处于气温较低的 4—5 月份, 菌藻增殖速度远比投药期间(6—8 月)慢, 即使忽略此因素, 从现有结果也足以说明其

表 2 投加 LDBC 前后挂片上污垢量的变化

Table 2 The effect of feeding bactericide LDBC on the quantity of biofouling deposite formed on test coupons

水质处理 Water treatment	挂片号 Test coupons no.	试验时间(小时) Test time (h)	挂片上污垢量 Quantity of biofouling deposits (mg/cm ²)	污垢形成速度 (mg/cm ² , 年) Forming rate of biofouling deposits (mg/cm ² year)	污垢抑制率 (%) inhibiting rate for biofouling deposits
LDBC	1	863	14	140	95
	2	863	3	30	99
	3	863	10	100	97
	4	2205	65	260	91
	5	2205	29	120	96
	6	2205	28	110	96
对照(不加药) Control (no bactericide)	1	953	400	3700	0
	2	953	340	3100	0
	3	953	190	1700	0

效果。

(二) 污垢化学组成及其所含菌量的变化

1. 污垢的化学组成: 污垢的化学组成对了解污垢的形成和腐蚀成因都是重要的。从表 3 中可看出, 在无机物含量上除 Ca⁺⁺ 和 Fe₂O₃ 投药后略高于投药前外, 其他变化不大。代表生物危害的灼烧减量投药前大于投药后, 说明 LDBC 对抑制生物污垢形成是有效的。至于 Fe₂O₃ 加药后反而略高于对照, 是否有菌促进了腐蚀呢? 因为在垢下主要是硫酸盐还原菌引起的腐蚀, 而经定性分析垢中硫化物只存在于未加药的对照垢样中, 这说明菌腐蚀在

投药后是不明显的。氧化铁可能来源于电化学腐蚀。

2. 污垢中菌量的变化: 从表 4 可看到投季铵盐前后菌量是有变化的。其中异养菌第一个月还略高于投药前, 但随后有下降的趋势。铁细菌量随着投药时间延长而下降, 最后下降达 90% 以上。在污垢物中导致腐蚀穿孔的主要微生物——硫酸盐还原菌的菌量降低更显著, 平均下降达 90—99%。这同 Brooke^[4] 报道季铵盐能洗去硫酸盐还原菌的结果是一致的。所以从污垢中含菌量结果也说明厌气菌的腐蚀在加药前完全可能出现, 而投药后这种可能性大为减少, 甚至得到排除。

表 3 投 LDBC 前后挂片上垢层分析结果(%)

Table 3 Constituents of biofouling deposits on test coupons before and after feeding LDBC (%)

水质 Water quality	时间 Time	挂片地点 Site for test coupons	灼烧减量 Ignition loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	总量 Total
加药剂 Bactericide added	6—8 月 June—Aug.	进水 Inlet cooling water	38.97	6.16	36.98	0.81	17.34	0.55	100.8
		出水 Outlet cooling water	29.55	24.54	24	0.54	17.49	1.07	97.2
对照(不加药) Control (no bactericide)	4—5 月 April—May	进水 Inlet cooling water	50.18	10.48	22.89	1.67	13.46	0.70	99.39
		出水 Outlet cooling water	39.75	8.52	31.46	0.09	13.46	0.47	95.45

表 4 投药前后污垢中菌量情况

Table 4 Bacterial counts in biofouling deposits before and after feeding bactericide LDBC

水质 Water quality	采样时间 Sampling time	挂片地点 Site for test coupons	异养菌(个/ml) Bacterial counts/ml	铁细菌(个/ml) Iron bacteria/ml	硫酸盐还原菌 (个/ml) Sulfate-reducing bacteria/per ml
对照(未加药) Control (no bactericide)	5月9日 May, 9	进水 Inlet water	7.0×10^6	2.5×10^4	1.1×10^6
		出水 Outlet water	7.2×10^6	9.5×10^4	2.0×10^5
加药杀菌 Bactericide added	7月5日 July, 5	进水 Inlet water	2.6×10^7	1.1×10^4	4.0×10^4
		出水 Outlet water	9.1×10^7	1.4×10^4	1.1×10^4
	8月30日 August, 30	进水 Inlet water	2.0×10^6	4.5×10^2	7.5×10^2
		出水 Outlet water	3.0×10^6	1.3×10^3	2.2×10^4

(三) 冷却塔壁菌藻层生长量的变化

冷却塔壁大量菌藻层的产生不仅影响冷却塔的热交换效果,而且菌藻残体随着循环水进入热交换器,除引起机械沉积堵塞外,还提供了微生物的营养,促使生物污垢增长和微生物腐蚀的产生。冷却水系统杀菌灭藻问题解决得好坏很容易在塔壁菌藻层生长上反映出来。试验结果清楚表明,加 LDBC 后,菌藻抑制率以投药间隔期间菌藻重新开始生长的再生区计为 94—98%。若以整个面积计抑制率可达 99% (表 5)。宏观观察,在投药前若一个月冷

却塔壁不清洗,整个塔壁就覆盖上一层厚 2—5mm 的暗绿色菌藻层。经投加 LDBC 后才恢复塔壁原来状态。生产性试验正值菌藻生长繁殖较快的六、七、八三个月,投药后未见菌藻层再度出现。

(四) 挂片腐蚀情况的比较

生产规模运行下,从三个月的挂片试验结果(表 6)表明,除投药第一个月腐蚀速度略高于投药前外,以后随时间延长腐蚀速度明显下降。三个月后,平均腐蚀速度降到 1.60 密耳/年。局部坑蚀投药前略大于投药后的挂片。

表 5 LDBC 抑制冷却塔壁菌藻层的效果

Table 5 Inhibiting efficiency of LDBC for microbes and algae layer on the wall of cooling tower

水质 Water quality	样品 sample	菌藻层重量 Weight of microbe-algae layer (mg/cm ²)		菌藻层再生区的抑制率 Inhibiting efficiency of microbe-algae layer (%)	整个表面菌藻层抑制率 Inhibiting efficiency of total surface (%)
		湿重 Wet weight	干重 Dry weight		
加杀菌剂 Biocide added	1	34	9.8	98.4	99.9
	2	109	31	94.7	99.7
对照(不加杀菌剂) Control (no biocide)	1	2000	520	0	0
	2	2100	670	0	0

表 6 投加 LDDB 前后挂片腐蚀情况

Table 6 Effect of feeding LDDB on corrosion rate for test iron coupons

水质 Water quality	样片号 Coupons no.	试验时间(小时) Test time (h)	腐蚀速度(密耳/年) Corrosion rate (mil/year)	平均腐蚀速度(密耳/年) Average corrosion rate (mil/year)
加 LDDB	1	863	3.2	3.16
	2	863	3.0	
	3	863	3.3	
	4	1016	2.9	2.36
	5	1016	2.2	
	6	1016	2.0	
LDDB added	7	2205	1.5	1.60
	8	2205	1.6	
	9	2205	1.7	
对照 Control	1	953	2.7	2.68
	2	953	2.9	
	3	953	2.7	
	4	953	2.5	
	5	953	2.6	

讨 论

LDDB 是一种阳离子表面活性剂。由于它具有低毒、高杀菌活性、水溶、使用方便等特性,早在医学外科、食品加工业上用作消毒剂^[1-11]。近 10 多年来国际上开始应用到工业循环冷却水中来^[12-14],但采用的季铵盐种类,投药剂量,经济有效的投药方式,效果评价,达到有推广的实用价值等许多问题都值得进一步探讨。如投药标准就是其中一个至关重要的问题。应用季铵盐杀菌要使循环水一直控制在一个低菌量水平,除非频繁地间隔冲击投药,否则是困难的。而这种间隔投加的时间若以残余药剂的浓度为指标,正象美国 Betz 公司所提出的循环水中药剂浓度不能低于原始投药浓度的 25% 为标准,这在开路循环系统中,从经济角度上看是不允许的。我们的试验结果表明,即使在投药期间基本不排水的条件下,最多只经过 20 小时左右,药剂浓度就降到初始浓度的 25%;若像铃木静夫^[5],从菌量回升来考虑,则更需提前投

药。我们既考虑到药剂杀菌作用,同时充分估计到它特有的剥离效能,提出以控制污垢形成作为衡量指标的投药方案。整个过程是:高氯清洗后,以高剂量 LDDB 杀菌剥离,然后间隔 2—3 周低剂量投加一次,如此持续 3—6 个月。为清除低剂量投加下残留污垢可再进行一次高剂量杀菌剂剥离,如此循环进行。使 LDDB 剥离作用和氯的强烈杀菌作用更好地配合,促使形成的生物污垢不致积累,就可抑制硫酸盐还原菌在垢下大量定居繁殖引起腐蚀危害。

据文献报道季铵盐有一定缓蚀作用^[12-14]。我们在生产性投药试验中,初期挂片腐蚀略高于对照,这可能是 LDDB 的剥离作用,阻碍了钝化阳极反应的氧化铁的沉积作用。随时间延长,它抑制了垢下菌腐蚀,因而腐蚀又明显低于对照。即使不涉及药剂的缓蚀作用,仅从抑制污垢积累,排除菌局部穿孔腐蚀的角度来看,长期运转的冷却系统中,采用 LDDB 控制菌的腐蚀作用应是毫无疑问的。

总之,LDDB 具有高效杀菌灭藻能力,

低毒, 毒性无积累性, 水溶使用方便。LDBC 不受水硬度的影响, 尤其具有强烈的剥离作用。因此只要根据各企业具体情况配合加氯杀菌, 采用高低剂量结合间隔、瞬间冲击投加 LDBC, 是能达到经济有效地控制微生物危害的目的。

参 考 文 献

- [1] Darragh, J. L. and A. D. Stayner: *Ind. Eng. Chem.*, 46: 254—257, 1954.
 [2] Berenschot, D. J. et al.: US Patent 3140 976, 1964.
 [3] Anon: Biological problems in recirculation cooling water systems, Cooling water Treatment Manual, TPC Publication No 1. (ed. by NACE) Houston, Texas. 1971, pp. 17—20.
 [4] Brooke, M.: Development of cooling water treatment, Cooling Towers (prepared editions of Chemical Engineering Progress), 1972, pp. 76—77.
 [5] 鈴木静夫、加藤健司.: 第四級アンモニウム鹽

- 類, 工業水処理, 東京内田老鶴園新社, 1972, pp. 205—211, 225—232.
 [6] Kempel, E.: *Wasser Luft und Betrieb.*, 17(4): 111—114, 1973.
 [7] Schultz, R. A.: Evolution of non-polluting microbiocides, Cooling Tower Institute Annual Meeting Reports, New Orleans, Louisiana, 28—30 Jan. 1974, pp. 1—10.
 [8] Grier, J. C. and R. J. Christensen: *Hydrocarbon Process.* 54(11): 283—286, 1975.
 [9] 鈴木静夫、加藤健司: スライム量の測定値と意味, 工業用水処理, 東京内田老鶴園新社, 1972, pp. 185—189.
 [10] 豊田環吉: スライム(Slime)に対する一般的概念とその障害, 改善工業用水とその水质管理, 東京昭晃堂, 1972, pp. 327—328.
 [11] Petrocci, A. N.: Quaternary ammonium compounds. Disinfection, Sterilization and Preservation (ed. by Block, S. S.). 2nd Edition. 1977, pp. 325—347.
 [12] Goetle, E. M.: Ger. Offen 2414924, 1975.
 [13] Michaelson, J. B.: US Patent 3842079, 1974.
 [14] Kozlova, T. A.: *Dokl. Akad. Nauk. B. SSSR.*, 19(1): 48—50, 1975.

INVESTIGATION ON THE APPLICATION OF QUATERNARY AMMONIUM SALT AS BIOCIDES IN RECIRCULATING COOLING WATER SYSTEM OF OIL REFINERY

Lü Renhao Liu qi Xiao Changsong

(Institute of Microbiology, Academia Sinica, Beijing)

Mao Yizhang Ning Wenhui

Liu Yushu Ding Xiaoxiu

(Research Institute of Dong Fang Hong Oil Refinery, Beijing)

It was established through survey that there are three types of microorganisms, namely, slime-forming bacteria, iron bacteria and sulfate-reducing bacteria responsible for corrosion and other harms in recirculating cooling water systems of Dong Fang Hong Oil Refinery. A quaternary ammonium salt of lauryl dimethylbenzyl ammonium chloride (or bromide) has been obtained as microbiocide and algicide through screening of 47 biocides against the above microbes as well as algae. This compound has also a considerable effect of removing

biofouling deposits in addition to the highly biocidal ability and low order of toxicity. The method of applying biocide included the following operations: combination of high and low dosage, intermittent, slug, instantaneous feeding. The results from laboratory pilot plant and industrial scale experiments indicated that biocidal efficiency was around 99%; biofouling inhibition over 95%; inhibitive effect on biological growth on the wall of cooling tower, 99%; corrosion rate of test coupons, 1.6 mils per year.