

环境友好型杀菌剂单过硫酸氢钾的性能评价及应用

凌俊¹, 王亭², 郇和生²

(1. 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司, 北京 102500;
2. 中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院, 北京 102500)

摘要:对环境友好型杀菌剂单过硫酸氢钾的杀菌性能进行了评价,并与常用杀菌剂杀菌性能进行了对比。结果表明,静态杀菌实验时单过硫酸氢钾的杀菌性能优异,有很好的瞬间杀菌效果,其杀菌特点与常用氧化型杀菌剂相当;常见缓蚀阻垢剂对单过硫酸氢钾杀菌性能影响不大。现场应用结果显示,少量多次地投加方式可以最好地发挥单过硫酸氢钾的杀菌性能,使循环水中的异养菌数稳定在低位。

关键词:单过硫酸氢钾;杀菌剂;循环水;环境友好

中图分类号:TQ085

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)05-0083-03

Performance evaluation and application of an environmental-friendly bactericide

LING Jun¹, WANG Ting², LI He-sheng²

(1. Beijing Yanshan Petrochemical Co., Ltd., SINOPEC, Beijing 102500, China;

2. Yanshan Branch of Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 102500, China)

Abstract: The bactericidal performance of potassium peroxydisulfate, an environmental-friendly bactericide, is evaluated and compared with that of conventional bactericides. The results show that potassium peroxydisulfate has good bactericidal properties. Its bactericidal mechanism is similar to that of conventional oxidation-type bactericide. The commonly used scale and corrosion inhibitor has little influence on its bactericidal activity. Besides that, the field measurement suggests that feeding small amounts of bactericide frequently can obtain the best bactericidal performance, which contributes to the much lower count of heterotrophic bacteria in the circulating cooling system.

Key words: potassium peroxydisulfate; bactericide; circulating cooling system; environmental-friendly

杀菌灭藻剂是循环冷却水系统处理三大药剂之一,能有效控制循环冷却水系统中微生物的生长和繁殖,从而控制循环冷却水系统中微生物所带来的腐蚀、结垢和黏泥问题^[1]。杀菌剂按机理可分为氧化型杀菌剂和非氧化型杀菌剂两大类,循环水常用的氧化型杀菌剂主要有液氯、二氧化氯、二氯异氰尿酸、三氯异氰尿酸等,其中液氯存在安全、运输等方面问题;二氧化氯有效含量太低,需活化剂活化,使用不方便;二氯异氰尿酸、三氯异氰尿酸分解后产生的异氰尿酸会间接增加循环水的COD,产生二次污染。循环水常用的非氧化型杀菌剂有异噻唑啉酮、季铵盐等,这些物质加入到循环水中可直接增加循环水的COD,亦产生二次污染。

随着环保理念日益加强,循环水所用药剂将逐渐过渡为环境友好型药剂。对环境友好型杀菌剂可理解为:杀菌剂杀菌后不产生COD,分解产物为安全无毒的物质。单过硫酸氢钾复合物,白色颗粒状

粉末,易溶解于水。产品在固态时安全稳定,不易发生化学反应,溶于水后通过系列链式反应,连续产生激发态氧自由基,杀菌效果优异。且单过硫酸氢钾在水中分解放出氧气和硫酸钾,不产生有害物质,安全环保,属于“绿色”药剂。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

单过硫酸氢钾,主要成分为单过硫酸氢钾三盐复合物(分子式 $K_2HSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$),白色颗粒状粉末,成都润兴消毒药业有限公司;羟基亚乙基二膦酸(HEDP)、2-羟基磷酸基乙酸(HPA)、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)、聚环氧琥珀酸(钠)(PESA)、马来酸-丙烯酸共聚物(MA-AA)、丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物(T225)、丙烯酸/丙烯酸羟丙酯/2-丙烯酰胺-2-甲基丙基磺酸三元共聚物(AA-HPA-AMPS),以上试剂均为分析纯;YSW105,

自主研发循环水水稳剂,适用于高硬高碱水质;三氯异氰尿酸、有机氯化溴、季磷盐、十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227)、异噻唑啉酮,以上试剂均为工业品。

RCC-I 型旋转腐蚀挂片仪,江苏高邮仪器厂;ZK-1 型自控恒温水浴锅,江苏高邮仪器厂;LRH-250A 型生化培养箱,广东省医疗器械厂。

1.2 杀菌性能试验方法

取 200 mL 含菌量为 $10^5 \sim 10^7$ 个/mL 的地表水于 500 mL 三角烧瓶中,加入一定浓度的杀菌剂和单过硫酸氢钾,充分摇匀后置于恒温培养箱中,在 30°C 下恒温培养;在药剂加入 1、24、48 和 72 h 后,分别测定三角烧瓶中的异养菌数;与不加药剂时测得的起始异养菌数进行比较,计算杀菌率^[2]。

1.3 异养菌的测定方法

用标准平皿计数法来测定水样的异养菌数,每个水样做 2~3 个稀释度。用已灭菌的移液管吸取水样稀释液 1 mL,注入无菌培养皿中,每个稀释度做 2 个平行皿;将融化并冷至 $(45 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的无菌培养基,每皿中倒入 10~12 mL,迅速摇匀,静止凝固;倒置平皿于 30°C 的恒温培养箱培养 72 h;对异养菌的菌落进行计数,再计算每毫升水样中的异养菌数。

1.4 分析测定方法

PO_4^{3-} 、 Zn^{2+} 等水质指标的分析方法参照《化学工业标准汇编——水处理剂与工业用水水质分析方法》(2003 年版)中相应离子的分析测定方法。

2 结果与讨论

2.1 单过硫酸氢钾的静态杀菌性能评价

取单过硫酸氢钾 5、10、15 mg/L,考察其静态杀菌性能,结果见表 1。

表 1 单过硫酸氢钾的杀菌性能

单过硫酸氢钾质量 浓度/mg·L ⁻¹	杀菌率/%			
	1 h	24 h	48 h	72 h
5	99.98	99.99	99.99	99.93
10	99.99	99.99	99.99	99.99
15	99.99	99.99	99.99	99.99

注:起始菌数为 1.2×10^7 个/mL。

由表 1 可见,单过硫酸氢钾的静态杀菌性能优异,在投加质量浓度为 5 mg/L 时即可保持 1~72 h 杀菌率在 99.9% 以上。

2.2 单过硫酸氢钾与常用杀菌剂杀菌性能对比

取单过硫酸氢钾、三氯异氰尿酸、有机氯化溴、季磷盐、1227、异噻唑啉酮 6 种杀菌剂,考察其静态杀菌性能,结果见表 2。

表 2 杀菌剂的杀菌性能

药剂名称	质量浓度/ mg·L ⁻¹	杀菌率/%			
		1 h	24 h	48 h	72 h
单过硫酸氢钾	5	99.98	99.99	99.99	99.93
	10	99.99	99.99	99.99	99.99
	15	99.99	99.99	99.99	99.99
三氯异氰尿酸	5	99.98	99.99	99.99	99.99
	10	99.99	99.99	99.99	99.99
	15	99.99	99.99	99.99	99.99
有机氯化溴	20	99.98	99.99	99.99	99.99
	30	99.99	99.99	99.99	99.99
	40	99.99	99.99	99.99	99.99
季磷盐	10	91.73	99.99	95.50	99.99
	30	66.15	99.99	99.99	99.99
	50	77.69	99.99	99.99	99.99
1227	10	83.64	60.83	57.50	0
	30	95.55	78.75	88.75	39.29
	50	97.27	77.50	85.25	60.00
异噻唑啉酮	10	0	98.88	65.00	
	30	9.09	99.98	99.99	99.93
	50	9.09	99.98	99.99	99.99

注:起始菌数为 1.2×10^7 个/mL。

由表 2 可见,单过硫酸氢钾的杀菌速度快,作用明显,性能优异,其杀菌特点与常用氧化型杀菌剂相当。在静态杀菌性能试验中,单过硫酸氢钾的杀菌性能与三氯异氰尿酸、有机氯化溴等氧化型杀菌剂基本相当,好于季磷盐、1227、异噻唑啉酮等非氧化型杀菌剂。

2.3 常见药剂对单过硫酸氢钾杀菌性能的影响

取 HEDP、HPA、PBTCA、PESA、MA-AA、T225、 PO_4^{3-} 、 Zn^{2+} 8 种循环水常见药剂和 YSW105 复合药剂,在单过硫酸氢钾投加 10 mg/L 情况下,分别投加 HEDP、HPA、PBTCA、PESA 有效质量浓度 20 mg/L, MA-AA、T225 有效质量浓度 10 mg/L, PO_4^{3-} 有效质量浓度 2.5 mg/L, Zn^{2+} 有效质量浓度 2.5 mg/L, 复合药剂质量浓度 100 mg/L,考察在以上情况下单过硫酸氢钾的静态杀菌性能,试验结果见表 3。

表3 单过硫酸氢钾的杀菌性能

药剂名称	杀菌率/%		
	1 h	24 h	48 h
PBTCA + 单过硫酸氢钾	99.99	99.99	99.97
HEDP + 单过硫酸氢钾	99.98	99.99	99.99
HPA + 单过硫酸氢钾	99.84	99.99	99.99
PESA + 单过硫酸氢钾	99.97	99.99	99.99
T225 + 单过硫酸氢钾	99.97	99.99	99.93
MA-AA + 单过硫酸氢钾	99.96	99.99	99.10
PO ₄ ³⁻ + 单过硫酸氢钾	99.95	99.99	99.99
Zn ²⁺ + 单过硫酸氢钾	99.96	99.99	99.99
YSW105 + 单过硫酸氢钾	99.94	99.99	99.99
单过硫酸氢钾	99.93	99.99	99.99

注:起始菌数为 9.6×10^6 个/mL。

由表3可见,循环水常见药剂对单过硫酸氢钾的静态杀菌性能影响不大。在单过硫酸氢钾投加质量浓度为 10 mg/L 时与循环水常见药剂复配使用 1~48 h 杀菌率在 99% 以上。

3 现场应用试验

3.1 投加方式

在燕山石化炼油厂第4循环水场进行现场运行试验。试验进行了3天,第1天一次性投加单过硫酸氢钾 25 mg/L;第2天每 12 h 投加单过硫酸氢钾 10 mg/L,全天共投加单过硫酸氢钾 20 mg/L;第3天每 6 h 投加单过硫酸氢钾 5 mg/L,全天共投加单过硫酸氢钾 20 mg/L。

3.2 余氯变化状况

试验进行中循环水的余氯变化见图1。

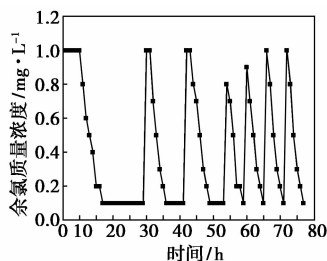


图1 循环水余氯变化

由图1可见,3种投加方式对比,每6h投加5mg/L的方式余氯保持最平稳。

3.3 杀菌效果

由图2可见,一次性投加 25 mg/L 和每 12 h 投

加 10 mg/L 这 2 种加药方式,加药一段时间以后异养菌数都会出现明显反弹,直到再次加药异养菌数才能得到控制,这与余氯的变化趋势是一致的。相比之下采用每 6 h 投加 5 mg/L 这种“少量多次”的加药方式,异养菌数可以稳定控制在 10^4 个/mL 以下,杀菌效果较好。总体来讲在试验期间,循环水中的异养菌数一直没有超过 10^5 个/mL,符合循环水微生物控制要求。

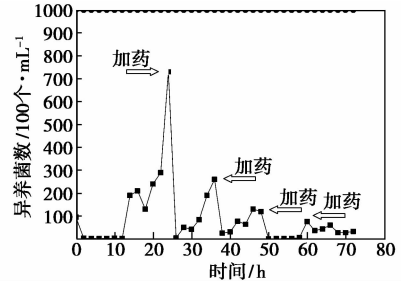


图2 循环水中异养菌变化图

3.4 除藻效果

通过 3 天的杀菌性能试验,可以看到循环水凉水塔塔壁上的藻类明显变黑并且脱落,可见该杀菌剂具有很好的除藻功效。

4 结论

(1)静态实验表明,单过硫酸氢钾具有优异的瞬间杀菌性能,其杀菌特点与常用氧化型杀菌剂相当;在静态杀菌性能试验中,单过硫酸氢钾的杀菌性能与三氯异氰尿酸、有机氯化溴等氧化型杀菌剂基本相当,好于季磷盐、1227、异噻唑啉酮等非氧化型杀菌剂。

(2)常用缓蚀阻垢剂对单过硫酸氢钾的静态杀菌性能影响不大,在单过硫酸氢钾投加质量浓度为 10 mg/L 时与循环水常见药剂复配使用 1~48 h 杀菌率在 99% 以上;

(3)现场应用时,单过硫酸氢钾以每 6 h 投加 5 mg/L 的方式进行杀菌,可稳定控制循环水中的细菌总数保持在低位,达到杀菌除藻的目的。

参考文献

[1] 张光华. 水处理化学品制备与应用指南[M]. 北京:中国石化出版社,2003:4-178.
 [2] 中化化工标准化研究所. 水处理剂与工业用水水质分析方法[M]. 北京:中国标准出版社,2003:4-13. ■