

垢菌清设备在制药行业循环水系统应用实践

李修思 李海远

(山东海能环境技术有限公司, 山东 济南 250132)

【摘要】垢菌清设备是利用电化学水处理技术, 达到处理工业循环水的目的, 本文以某制药企业动力工段循环水系统为例, 该系统采用垢菌清替代化学药剂进行处理后, 通过对循环水水质指标的持续跟踪和运行前后的对比分析, 确定垢菌清设备在制药行业循环水的运行效果。

【关键词】垢菌清; 电化学; 工业循环水; 制药; 应用实践

一、前言

工业循环水在使用的过程存在以下几方面的问题, 一是水垢析出和附着的问题, 这是因为循环水在降温的过程中, 随着水分的蒸发, 离子不断浓缩, 水中的重碳酸钙会分解成碳酸钙, 也就是我们俗称的水垢, 水垢会附着在换热器、管道及冷却塔填料上, 造成管道阻塞, 严重的时候可能会出现被迫停产的情况。二是设备和管道的腐蚀问题, 腐蚀是个电化学过程, 就是铁不断溶解形成铁离子的过程。三是存在微生物滋生和粘泥的问题, 因为间冷开式循环水系统能够接触到足够的光照、充足的氧气, 水温也比较适宜微生物的繁殖, 目前, 循环水系统主要采用投加阻垢剂等药剂维持循环水的浓缩倍率, 实现循环水系统的稳定运行^[1]。但使用药剂法进行处理时, 循环水系统控制的浓缩倍数比较低(一般为1.5~3倍), 因而导致水资源浪费严重。且采用化学药剂法进行处理, 治标不治本, 循环水系统普遍存在结垢和腐蚀的现象, 且大量化学药剂的使用会造成水体二次污染严重, 而且化学药剂无论是在生产、运输还是使用过程中均存在严重的环境污染问题。此外, 循环水系统添加的药剂通常含有磷元素, 由此导致循环水排污水中磷质量浓度较高而难以达到排放标准^[2]。

二、垢菌清设备介绍

(一) 概述

电化学水处理技术经过近年来的发展, 在工业冷却循环水处理中的应用取得了重大进步, 证明了其使用价值^[3]。垢菌清设备是山东海能环境技术有限公司依据电化学水处理技术研发生产的循环冷却水处理设备, 主要是利用水中阴阳离子的电化学特性解决循环冷却水系统结垢、腐蚀和微生物控制的问题。主要是向阳阴极板间通入直流电, 通过电吸附原理在阴极区域强碱环境下形成大量垢体, 在阳极区域强酸环境下产生强氧化性的杀菌物质, 通过控制水体的朗

格利尔指数(LSI)与稳定指数(RSI), 来调节水中盐分的平衡, 从而达到控制结垢、腐蚀与杀菌的目的。利用电化学技术可将循环水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 以固态化的形式提取出来, 在维持系统离子平衡的前提下, 实现循环水系统的高浓缩倍率运行^[4]。整个电化学过程都是利用水体本源物质, 不产生污染, 属于绿色环保的处理方法^[5]。

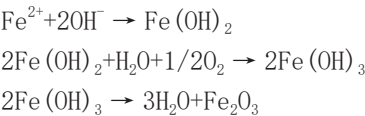
(二) 工作原理

1. 除垢原理。在电流的作用下水在阴极发生电解反应生成 OH^- , 由阴极反应产生的 OH^- 离子打破阴极附近溶液中碱度与硬度的平衡, 溶液中的 HCO_3^- 离子转化为 CO_3^{2-} 离子, 同时水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等成垢离子在静电引力的作用下向阴极区迁移, 分别生成 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀析出。在电场的作用下, CaCO_3 在阴极板表面的结晶形式由坚硬的方解石结构转变为较为疏松的文石型结构, 更易于剥离去除。

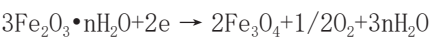
2. 杀菌原理。(1)在阳极处发生氧化反应。氯离子转化成氯气, 其氯气在冷却水中很快形成持续杀菌效果的次氯酸, 次氯酸是一种极强的氧化杀菌剂, 可有效地杀死藻类和菌类, 同时阳极又产生臭氧、氧自由基、羟基自由基和双氧水, 这一系列产物产生了杀菌效应, 结合局部高PH值(阴极)和低PH值(阳极)区域, 微生物和藻类在经过交替的强酸性环境和强碱性环境的过程中也难以维持生存。(2)在氯离子转化成氯气的过程中, 极微量氯气会溢出循环水外, 因此, 可以适当降低循环水中的氯离子的含量。

3. 防腐蚀原理。(1)其实循环水系统的腐蚀70%以上是由微生物滋生产生的粘泥导致的, 溶解氧等其他因素导致的腐蚀不超过30%, 因此通过垢菌清的持续杀菌功能, 可减少粘泥的产生, 进而达到防止系统腐蚀的目的;(2)适当降低了氯离子的含量, 减轻了氯离子腐蚀的危害, 同时, 控制L.S.I指数, 使循环水处于微结垢状态达到防腐作用;(3)管道

内壁和水界面发生如下化学反应：



在电场作用下，反应会继续进行，生成一层致密的四氧化三铁，阻止腐蚀的进一步进行，起到防腐作用。



三、垢菌清应用实践分析

(一) 项目简介

山东某医药股份有限公司动力工段循环水系统循环水量为 15000m³/h，保有水量为 5500m³，冷却塔降温温差 2~5℃，系统补水为地表水，原采用化学药剂法进行处理，因系统控制浓缩倍数较低，补排水量较大，后改为采用山东海能环境技术有限公司 1 台 GJQ-A-300 型全自动垢菌清设备进行处理，设备自 2021 年 7 月正式投入运行，同时停止投加化学药剂。

(二) 设备结构及运行过程

1. GJQ-A-300 型全自动垢菌清设备构造见图 1 所示。

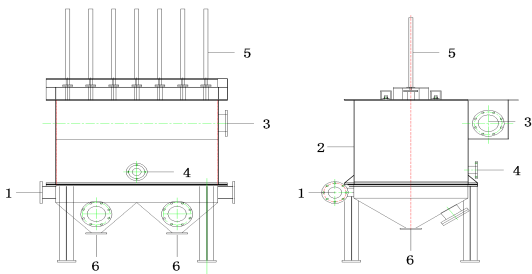


图 1 设备结构图

1、进水口 2、箱体 3、出水口 4、放空口 5、气缸 6、排渣口

2. 工作流程。运行过程：冷却水从进水阀进入反应室内，经反应室反应后由出水口排至循环水池。除垢过程：当工作时间达到设定值时，控制系统会启动自动刮垢、排污程序，进水阀关闭，电源停止工作，气缸带动刮刀挂掉反应室内壁的软垢，排污阀开启，垢体排入集渣池，几分钟后排污阀关闭，设备恢复正常运行过程。

(三) 安装工艺流程图

本项目采用垢菌清设备结合水质在线监测系统共同进行处理，通过水质在线监测系统可实时监测循环水各水质指标。

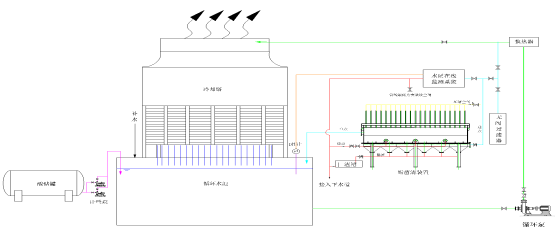


图 2 安装工艺流程图

(四) 运行后水质跟踪情况

1. 运行期间补水水质情况。设备自 2021 年 7 月开始运行，期间不定期取地表水进行化验，水质指标见表 1。

2. 运行期间循环水水质情况。运行期间，不定期取循环水水质进行化验，水质指标见表 2。

通过表 2 可知，设备运行期间，循环水总铁测定结果为 0.3~0.9mg/L，远优于国家标准规定的限值（《工业循环冷却水处理设计规范》（GB50050-2017）中规定的限制为≤ 2mg/L）。

运行期间，测定循环水异养菌总数结果约为

表 1 地表水水质指标

日期	pH	电导率 (μs/cm)	TDS(mg/L)	总硬度 (mg/L)	钙硬度 (mg/L)	氯离子 (mg/L)	总碱度 (mg/L)	浊度 (NTU)	钠离子 (mg/L)
2021/7/29	7.85	1250	698	274	153	178	180	0	83.7
2021/9/3	7.21	1200	640	282	234	152	190	1.395	243
2021/9/10	7.5	1220	694	298	169	164	205	2.79	184
平均值	7.52	1223	677	285	185	165	192	1.395	170.2

表 2 循环水水质指标

日期	pH	电导率 (μs/cm)	TDS (mg/L)	总硬度 (mg/L)	钙硬度 (mg/L)	氯离子 (mg/L)	总碱度 (mg/L)	钠离子 (mg/L)	浊度 (NTU)	总铁 (mg/L)	浓缩倍数 (以 Na+ 计)	浓缩倍数 (以 Cl- 计)	LSI	RSI
2021/7/27	8.27	2860	1500	685	310	389	245	277	1.40		3.31	2.19	1.7	4.7
2021/7/31	8.38	2810	1500	657	246	386	250	301	0		3.60	2.17	1.8	4.8
2021/8/11	8.35	2920	1510	657	314	399	240	373	0	0.30	4.46	2.24	1.8	4.7
2021/8/19	7.85	3090	1610	685	323	428	285	351	3.255		4.19	2.40	1.4	5.2
2021/8/26	7.90	2760	1420	645	274	470	220	338	0		4.04	2.64	1.3	5.3
2021/9/3	8.30	2200	1330	577	278	360	255	896	2.79	0.83	3.69	2.37	1.8	4.7
2021/9/10	8.30	2300	1380	564	262	378	270	715	4.19	0.74	3.89	2.30	1.7	4.9
2021/9/27	8.30	2000	1070	520	241	319	275	373	0.465	0.70	3.39	2.18	1.8	4.7
平均值	8.21	2618	1415	624	281	391	255	453	1.51	0.32	3.82	2.31	1.664	4.88

表3 去除率分析表

日期	浓缩倍数 (以Na ⁺ 计)	浓缩倍数 (以Cl ⁻ 计)	电导率去除率 (%)	TDS 去除率 (%)	总硬度去除率 (%)	钙硬度去除率 (%)	总碱度去除率 (%)	Cl ⁻ 去除率 (%)
2021/7/27	3.31	2.19	30.86	35.06	24.46	38.78	58.87	33.96
2021/7/31	3.60	2.17	37.49	40.24	33.32	55.29	61.38	39.70
2021/8/11	4.46	2.24	47.58	51.46	46.19	53.95	70.08	49.70
2021/8/19	4.19	2.40	41.05	45.00	40.38	49.66	62.24	42.66
2021/8/26	4.04	2.64	45.32	49.62	41.71	55.65	69.73	34.61
2021/9/3	3.69	2.37	50.28	43.64	44.51	67.78	63.60	35.77
2021/9/10	3.89	2.30	51.48	48.83	51.29	60.10	66.11	40.69
2021/9/27	3.39	2.18	50.85	47.58	47.12	46.56	61.38	35.57
平均值	3.82	2.31	44.36	45.18	41.12	53.47	64.17	39.08

表4 运行前后水质对比分析表

项目	电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS (mg/L)	总硬度 (mg/L)	钙硬度 (mg/L)	总碱度 (mg/L)	氯离子 (mg/L)
补水水质	1223	677	285	185	192	165
浓缩倍数 3.82 倍时理论值	4671.86	2586.14	1088.7	706.7	733.44	630.3
浓缩倍数 3.82 倍时实际值	2618	1415	624	281	255	391
去除量	2053.86	1171.14	464.7	425.7	478.44	239.3

1000CFU/mL, 远优于国家标准规定的限值(《工业循环冷却水处理设计规范》(GB50050-2017)中规定的限值为< 100000 CFU/mL), 具体见图3。

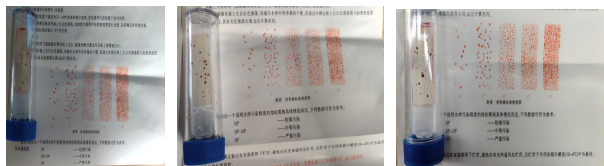


图3 异养菌测定结果

(五) 垢菌清设备对水质各指标的去除率及运行前后水质对比分析

1. 垢菌清设备对水质各指标的去除率。因设备运行后对氯离子有一定去除作用, 因此以钠离子计算浓缩倍数, 通过补水与循环水水质指标计算可知, 设备对电导率、TDS、总硬度、钙硬度、总碱度、氯离子的具有一定的去除率, 具体去除率详见表3。

根据表3去除率及循环水浓缩倍数平均值(3.82倍)及补水水质, 推算运行前后水质对比分析结果见表4。

根据表4绘制循环水水质去除量分析图见图4。

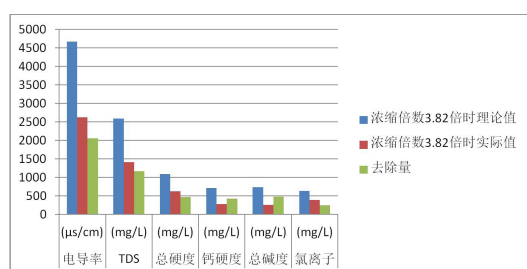


图4 循环水水质去除量分析图

四、结论

1. 经过了整个夏季的运行及跟踪, 垢菌清设备

运行效果良好, 完全取代了化学药剂的使用, 除垢、杀菌灭藻、防腐蚀等效果明显, 达到了预期目标。

2. 垢菌清设备运行后, 循环水各水质指标均符合《工业循环冷却水处理设计规范》(GB50050-2017)中规定的限制, 其中总铁和异养菌总数远优于标准值。

3. 设备对电导率、TDS、总硬度、钙硬度、总碱度、氯离子的平均去除率分别为44.36%、45.18%、41.12%、53.47%、64.17%、39.08%, 相较于化学药剂法, 具有显著的环境及社会效益。

4. 设备运行后系统浓缩倍数提高至4倍左右, 除旁滤器反洗排水外, 系统不再进行排污, 节省了补水, 同时也减少了排污, 达到了预期节水减排的目的。

参考文献:

- [1] 张爱军, 晋银佳, 喻江, 等. 电化学技术处理火电厂循环水的试验研究[J]. 华电技术, 2019, 41(8): 53-56.
- [2] 罗利家, 何绍良, 王传军, 等. 中水回用于循环冷却水系统的研究[J]. 中国电力, 2006, 39(11):17-21.
- [3] 余晟. 电化学水处理技术在工业循环冷却水中的运用[J]. 河南科技, 工业技术, 2019(19):64-66.
- [4] 王晨晨, 施杰, 肖丙彦. 电化学循环水水质稳定处理技术的原理及应用[J]. 宝钢技术, 2012(2):63-67.
- [5] 周树峰. 电化学除垢技术处理石化循环水的研究进展[J]. 科学管理, 2018(9):157.