

# 炼油厂冷却器管道中生物结垢的防止

武汉大学微生物专业实践小组  
长岭炼油厂供排水车间

为了节约冷却用水,开辟新的水源,长岭炼油厂用本厂排出的污水作为冷却系统的循环水,收到了较好的效果。但是由于污水中含有更多的有机物质,为微生物生长繁殖提供了良好条件,易使冷却管道形成生物垢。所用污水系经隔油、浮选、生化处理及砂滤后,使用于实验性冷却系统,三天后在冷却器管道中出现生物结垢,24天后垢的厚度达1.9毫米。垢中含有有机物质74.7%,主要由丝状铁细菌、硫细菌、鞘铁细菌以及游离细菌和少数藻类及原生动物组成。

在试验中于循环水内投入次氯酸钙杀菌,当氯含量达0.5ppm时,对循环水中的异养菌,铁细菌和硫细菌的杀菌率达99.6%以上。杀菌后,余氯维持在0.06ppm,对以上被测试的三类细菌都有良好的抑制作用。保持余氯在0.1ppm左右运转24天,与不杀菌时相比较,垢的体积减少了84.2%,垢中细菌减少了99.99%,完全消除了藻类和原生动物。杀菌后管壁上还存在一些结节,为水质腐蚀所引起,生物垢已不存在。

本文报道长岭炼油厂冷却水系统管道生物垢性质的初步观察及投氯杀菌防垢的效果。

## 材料及方法

垢的有机和无机成分分析,总铁量及余氯量测定,分别按中国医学科学院卫生研究所<sup>[1]</sup>所述灼烧减重法,邻菲绕啉比色法及联邻甲苯胺比色法测定。异养菌计数采用美国公共卫生协会<sup>[2]</sup>所述PCA平板,按标准平板计数法于35℃培养24小时后计数。铁细菌及硫细菌分别以H. Г. Холодный所述S. M.培养基<sup>[3]</sup>(以本厂自来水配制)和王祖农<sup>[4]</sup>所述硫细菌培养基(K<sub>2</sub>S改为Na<sub>2</sub>S)于室温(25—30℃)培养三天后计数。垢的生物组成是将垢经适当稀释后置血球计数器中计算主要微生物数量。投药方法见实验结果。

## 实验结果

### 一、软垢中微生物组成

污水经隔油、浮选,加速曝气池生化处理及砂滤后在冷却器(RG-20-25型,流量14吨/小时)及凉水塔之间循环,冷却器进水温度为32—33℃,出水温度为34—

35℃,热水保温,喷淋冷却。污水在此条件下循环24天后,取冷却器管壁上所形成的软垢经适当稀释后统计其主要微生物数量,结果如表1。

表1 每克软垢中主要微生物数量

生 物 名 称	数量(个)
菌胶团	12×10 <sup>4</sup>
球衣菌属 ( <i>Sphaerotilus</i> )	1×10 <sup>4</sup>
纤毛菌属 ( <i>Leptothrix</i> )	1×10 <sup>4</sup>
游离细菌	1.48×10 <sup>4</sup>
原生动物	未计数
单细胞藻类	未计数
大颤藻 ( <i>Oscillatoria princeps</i> )	极少见
小颤藻 ( <i>Oscillatoria tenuis</i> )	极少见
铁细菌属 ( <i>Crenothrix</i> )	极少见

所有微生物均在显微镜下根据形态初步判定的,有待进一步鉴定。球衣菌及纤毛菌数量是菌丝条数。垢中菌胶团95%以上普鲁士蓝反应阳性,主要由鞘铁细菌科(*Siderocapsaceae*)和其它铁细菌,包括它们的代谢产物,以及积累的Fe(OH)<sub>3</sub>所组成,与活性污泥中的菌胶团是不同的。菌胶团体积很大,占软垢有形物质体积90%左右。其它微生物数量虽多,所占体积仅10%左右。

### 二、次氯酸钙的杀菌效果

将次氯酸钙溶于少量水中,在95分钟内陆续投入循环水中,至含氯量达0.5毫克/升后为止,然后使含氯量自由下降。投氯前及投氯后不同时间取水样测定余氯,并以Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>去氯后倒平板,经培养后计数异养细菌及硫细菌、铁细菌,绘制杀菌曲线。实验结果见图1。

停止投氯后半小时,余氯量下降至0.3毫克/升,此时异养菌数降至原菌数的0.35%,已检查不出硫细菌及铁细菌。停止投氯后2小时,余氯下降至0.06毫克/升,以后维持9小时、24小时后余氯下降至0.02毫克/升。硫细菌、铁细菌及异养菌的数量分别在投氯后12、19、23小时回升。

### 三、保持余氯防止结垢的效果

将次氯酸钙溶于少量水中,对循环水进行冲击式

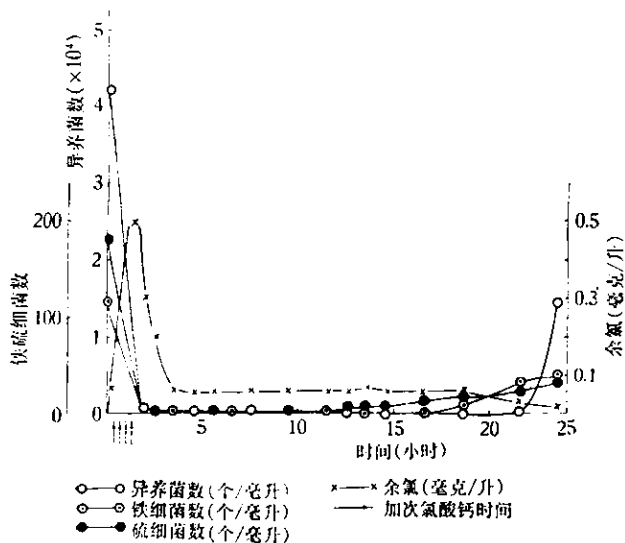


图1 次氯酸钙杀菌曲线

投氯,使氯含量达到0.5毫克/升,然后让余氯自然下降至0.1毫克/升,以后连续投氯使余氯保持在0.1毫克/升左右,循环24天。循环中损失的水以经过冲击式投氯杀菌后的水补充之。经24天循环,水中异养菌数始终控制在原菌数的0.2%左右,直到停止投氯后才回升。实验结果见图2。

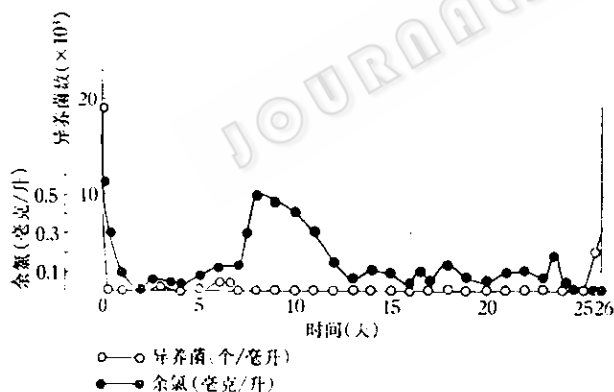


图2 保持余氯杀菌曲线

注 第6日下午菌数回升是因为下雨。第8—13日检修机泵停止循环5天,至使余氯超过预定水平,重新运转后下降。

保持余氯循环24天,冷却器管壁上未形成软垢,但遗留突起的锈色结节,质较硬,平均厚度0.3毫米,经试验证明为水质引起的腐蚀。未杀菌的水循环24天,冷却器管壁上出现厚1.9毫米的软垢,表面棕黄色,深部棕黑色。投氯与不投氯各循环24天所形成的管垢分析见表2。

表2 投氯与不投氯的管垢分析\*

	垢体积 (厘米 <sup>3</sup> )	有机物重 (克)	无机物重 (克)	有机物体积 (厘米 <sup>3</sup> )
未投氯	0.19	0.1561	0.1179	0.1420
投氯	0.03	0.0215	0.0386	0.01956
投氯后减少 (%)	84.21	86.21	77.74	86.20

	无机物体积 (厘米 <sup>3</sup> )	异养菌数 (个)	藻类及原 生动物	铁 (毫克)
未投氯	0.048	112×10 <sup>6</sup>	有	34.21
投氯	0.0104	540	无	7.67
投氯后减少 (%)	78.33	99.999	100	79.05

\* 均为每平方厘米管壁上管垢的分析数据。

## 讨 论

软垢的有机物质约占垢体积的74.7%。在显微镜下观察,垢中包含有菌胶团、丝状铁细菌、丝状硫细菌、一般游离细菌及原生动物、单细胞藻类和大颤藻、小颤藻等。因此所谓软垢主要由生物组成。

生物垢中的微生物种类随水质、温度、pH等的不同而有变化<sup>[1]</sup>。考虑到具有固着能力的细菌是引起结垢的重要原因,因此,在杀菌时以铁细菌和硫细菌的存在数量作为杀菌效果的指标。但是由于这些自养微生物的培养比较困难,且费时较长,因此选用异养细菌为参考指标。实验结果表明,铁细菌及硫细菌较异养细菌对氯的抵抗力稍强,但以异养细菌作参考指标,基本上可以反映对自养微生物的杀菌效果。

在工业冷却水系统中投氯杀菌以防止生物结垢和腐蚀已有数十年历史。在投氯方式上有许多不同的意见。Walko, J. F.<sup>[2]</sup>认为连续投氯效果较好,但较间歇投氯费用大。实际上氯的消耗并不决定于连续投入或冲击式投入,而决定于水循环的速度,和其与大气接触的程度,污染的程度及pH、温度等条件。因此,对同一冷却系统,在同样条件下运转,杀菌与除垢效果主要决定于保持余氯水平的高低。根据我们的实验,以0.5ppm的余氯杀菌后维持余氯在0.1ppm左右运转24天,循环水中的菌数始终没有回升,说明效果是可靠的。

至于长期维持低水平余氯是否会产生抗性微生物,从氧化类型的杀菌剂的作用机制来看,可能性是不大的。因为,微生物的任何酶系统不可能完全避免氧化型杀菌剂的作用,因此也就不大可能发展出一种

新的代谢途径绕过氧化型杀菌剂破坏了的途径。而这种情况在使用非氧化型杀菌剂时是经常发生的。Hill, E. C. 和 Mennie, A.<sup>[1]</sup> 都曾讨论过氧化型杀菌剂如氯及过氧化氢等不存在产生抗性微生物的问题, 而强调非氧化型杀菌剂必须经常更换, 以避免发生抗性微生物。Mennie, A. 还特别强调地指出过, 采取冲击式投氯方式时, 如果间歇时间过长, 余氯下降过低, 以至不足以穿透生物层的厚度而使杀菌归于无效。因此, 我们认为应有足够剂量的冲击式投氯, 以保持有效余氯水平。同时要对循环水系统进行经常的监测, 当菌数回升或开始出现生物垢时, 应立即以高剂量进行冲击式投氯, 这是有效地控制生物垢的方法。

### 参 考 资 料

[1] 中国医学科学院卫生研究所: 水质分析法, 第四版,

34—35 页, 82—83 页, 115—116 页, 221—229 页, 人民卫生出版社, 1973。

- [2] APHA, AWWA, WPCF: Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, p. 651, 660—662, 13th Edition, 1971.
- [3] 王祖农译: 铁细菌, 217 页, 科学出版社, 1957。
- [4] 王祖农: 硫黄细菌, 50 页, 科学出版社, 1955。
- [5] Yost, W. H.: *Oil and Gas Journal*, **71**: 107—109, 1973.
- [6] Walko, J. F.: *Chemical Engineering*, **79** (24): 128—182, 1972.
- [7] Hill, E. C.: *Process Biochemistry*, **6**(11): 17—18, 1971.
- [8] Mennie, A.: *Process Biochemistry*, **6**(11): 21—22, 1971.