

一种新型环境友好杀生剂 ——四羟甲基硫酸

张静, 黄种买

(武汉大学资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430072)

[摘要] 四羟甲基硫酸 (THPS) 是一种易生物降解的新型季 盐型杀生剂, 具有高效、广谱、低剂量、低发泡、低毒和黏泥强剥离的特点, 与传统的杀生剂相比, 具有优秀的环境性能, 它不持续存在于环境中, 更有利于环境保护。作者对 THPS 进行了综述, 重点介绍了其应用领域及其在水处理中良好的杀生效果, 并对其应用前景进行了展望。

[关键词] 杀生剂; 水处理; 四羟甲基硫酸

[中图分类号] TQ085+.4; TQ423.12 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2004)11-0013-03

A novel biocide with the potential benefit for environment ——tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulfate

Zhang Jing, Huang Zhongmai

(Academy of Resources and Environment, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulfate (THPS) is a novel biocide with potential benefit for the environment, which has been proved to have the advantage of degrading to a nontoxic substance almost immediately after use. THPS is summarized and its application fields and its excellent bactericidal effect are emphasized.

Key words: biocide; water treatment; tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulfate

在 20 世纪后半叶, 杀生剂在水处理中的应用日益广泛, 然而传统杀生剂的性能评价指标主要是生产成本和杀生效果。在强调“可持续发展”的今天, 杀生剂生产和使用过程中的二次污染也成了重要的性能评价指标。因此, 环境友好型杀生剂逐渐替代产生二次污染的杀生剂成为必然趋势。自美国“总统绿色化学挑战计划”实施以来, 在冷却水处理领域已有三个品种被认定为绿色药剂, 其中 2 个荣获了“总统绿色化学挑战奖”, 四羟甲基硫酸 (THPS) 于 1997 年获得该奖项。目前, THPS 在国外越来越广泛地应用于水处理系统, 而国内相关报道却很少。

1 THPS 简介

THPS 属于季 盐型杀生剂。季 盐与季铵盐有相似的结构, 只是用含磷的阳离子代替季铵盐中含氮的阳离子, 季 盐在水中电离后带正电荷, 能吸附在带负电荷的微生物表面并渗透到微生物内部, 改变原生膜的性质, 使细菌不能正常活动; 憎水基使细菌体表面的脂肪壁溶解, 从而引起细菌死亡。季 盐对革兰氏阴性菌、革兰氏阳性菌及霉菌和藻类等都有效。

季 盐的应用始于 1941 年, 当时美国的 Conrad Schoeller 等经过理论研究和实际应用, 首先提出季 盐是织物和有关工业中的良好的阻燃剂, 这项成果获得美国专利^[1]。次年, Norman E. Searle 提出季 盐可作为消毒剂、杀虫剂和去污剂^[2]。

从 20 世纪 70 年代开始, 季 盐的发展便进入了一个辉煌的成熟期, 应用领域不断拓宽, 到目前为止, 从它的应用方向来看, 可分为催化剂、植物生长剂、杀生剂、阻燃剂、织物处理剂等等, 尤其是作为新一代的杀生剂, 季 盐正处于一个发展阶段。早期的季 盐主要带有三苯基磷的结构, 已初步显示出良好的抗菌性。而最新研制的带有长链疏水烷基而无三苯基磷结构的季 盐显示出具有高效、广谱、快速的抗菌性能。1997 年在腐蚀年会上公开的 Albright & Wilson 公司开发的 THPS 更是一种新型的对环境友好的季 盐杀生剂^[3]。

THPS 是一种新型的低相对分子质量的易生物降解的环保型季 盐杀生剂。THPS 只有一个碳原子短侧链的特殊四元结构, 决定了它既有季铵盐杀生剂广谱、高效和快速杀菌的特点, 又无成泡和

与阴离子型药剂反应的缺点;此外对产生 H_2S 的硫酸盐还原菌(SRB)一类厌氧菌尤其有效;其最大优点是对鱼毒性低,使用后能够通过水解、氧化、光降解和生物降解的方式迅速降解为三羟基氧化膦(THPO)和二羟基磷酸(BMPA)等无毒物质,没有毒性累积效应;从而大大减少了健康和安全事故^[4]。THPS 已经在美国等 30 个国家获得了创新专利。

2 THPS 的合成方法

THPS 的合成方法主要有以下几种:(1)以氯化氢为催化剂,磷化氢和烷基醛类为反应原料;(2)以甲醛和磷化氢为反应原料,控制压力和温度在一定的范围内;(3)甲醛、磷化氢在少量分散的金属或化合物存在下反应;(4)通过两步连续的反应,即用磷化氢与过量的甲醛在高压下,控制一定的温度得到三羟甲基磷半缩醛溶液,最后用酸处理;(5)以金属磷化物、甲醛以及无机酸为原料。

南京工业大学以黄磷、锌粉、甲醛和无机酸为原料合成了 THPS,通过正交试验确定最佳合成条件如下:反应温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应物的配比为 $n(\text{黄磷}):n(\text{锌粉}):n(\text{甲醛}):n(\text{硫酸})=1:2:4:6$ ^[5]。

3 THPS 的应用

THPS 作为杀生剂之前一直被用作织物阻燃剂。作为杀生剂能够防止皮革、纺织品、纸张、照相底片的腐蚀;而且能够有效的抑制工业冷却水系统、油田操作系统以及造纸过程中的有害微生物。

3.1 THPS 在油田系统中的应用

在石油工业中 THPS 能够很好的解决微生物引起的各种问题。THPS 不仅能够减少 H_2S 气体的产生,还能够溶解 FeS 沉淀,减少管道堵塞,保持注水速率和出油产量,因而被广泛地应用于油田注水系统、水层恢复系统、储藏库以及管道保护。油田系统中 SRB 会造成严重的危害,由它产生的 H_2S 不仅具有腐蚀性,还具有毒性,一方面会影响工作人员的健康和安全,另一方面腐蚀管道和容器,导致石油产品的意外泄漏,污染油田周围的空气和水域,造成环境污染。THPS 对硫酸盐还原菌具有很好的抑制性能,可减少 H_2S 的产生及其对管道造成的腐蚀。图 1 为 THPS 对产生 H_2S 的脱硫弧菌作用前(左)、后(右)的效果图^[6]。

自 1994 年以来,位于北海丹麦区域的 Maersk 石油与天然气科学院所有的采油区以 THPS 作为杀生剂,采用不同的处理方式取得了不同的效果,见表 1。

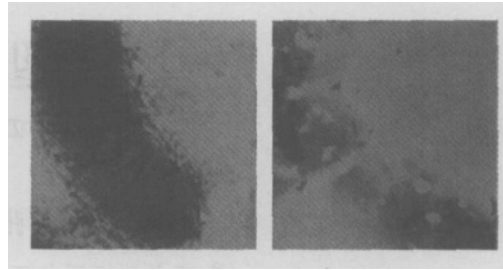


图 1 THPS 杀菌效果

表 1 实验总结

日期	实验说明	效果
1994-06	向注水井持续加入 THPS 6 d(开始 THPS 质量浓度为 1000 mg/L,结束时其质量浓度为 300 mg/L)	相应的出油井内 H_2S 减少 50%,持续时间 3~4 个月
1995-01~03	THPS 与常规杀生剂联合使用,THPS 的质量浓度为 200~250 mg/L,加药时间为 8~24 h	H_2S 减少 35%~40%,在最后阶段由 100 mg/L 减少到 65 mg/L,停止加药后 3~5 d 开始增加
1997-07~12	先连续加入 THPS 200 mg/L 75 h,然后改为脉冲式加药(第一阶段其质量浓度为 400 mg/L,6 min/h;第二阶段 4 min/h)	一次性大剂量加入 THPS 使 H_2S 迅速减少,由 460 kg/d 降为 400 kg/d;随后的脉冲式处理控制了 H_2S 的增加
1999-01~06	批处理:1 月连续加入 THPS 200 mg/L,72 h;3 月连续加入 THPS 200 mg/L,72 h;6 月连续加入 THPS 125 mg/L,105 h	气态 H_2S 减少 25%,4 星期后出现上升趋势;气态 H_2S 减少 15%,4 星期后出现上升趋势;由于浓度太低,对 H_2S 没有效果

另外,THPS 能够改变 FeS 沉淀的物理形态及其中细菌的组成,从而增加 FeS 沉淀的溶解性。实验证明:用 1%的 THPS 和 0.1%的氯化铵溶液在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 厌氧条件下与 FeS 沉淀接触 5 h,结果溶液中的 Fe^{2+} 的质量浓度由 33 mg/L 增加到了 200 mg/L。 FeS 沉淀溶解机理是 THPS、铵离子和二价铁离子形成了可溶性化合物^[7],见图 2。

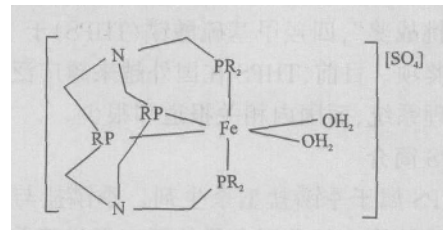


图 2 THPS、铁离子及铵离子形成的可溶性复杂结构

根据联合国海岸化学品通告,化学品毒性可分为四个等级(0~4 级,0 级毒性最低),THPS 被定为 0 级,即可以无限量的排入海水。北欧、英国及挪威在北海上的油田就使用了 THPS,减少了有毒物排放对海水的污染。

3.2 THPS 在工业水处理中的应用

THPS 用作工业水系统杀生剂具有如下优点:(1)THPS 具有高效广谱的杀菌效果,并能去除生物黏泥;(2)THPS 低毒,容易降解为无毒物质,使其成为冷却水排入生态敏感水域时的一种理想杀生剂;(3)THPS 对于冷却水系统的各类水均相容,其稳定性很好;(4)与常见水处理剂,如聚丙烯酸(PAA)、氨基三亚甲基膦酸(ATMP)等具有良好的伍配性;(5)对硫酸盐还原菌、铁细菌均具有良好的杀菌效果。实验证实,当 THPS 质量浓度大于 60 mg/L 时,对硫酸盐还原菌的杀菌率达到 100%;(6)与季铵盐 1227、MQA 相比,当 THPS 的质量分数大于 60%时,其冰点小于 -20℃,因此可用于极其寒冷的地方^[5];(7)THPS 最小有效剂量能够通过比较容易的在线分析方法测得。

3.3 THPS 在其他方面的应用

在消防喷洒系统中存在生物、化学沉积物并且具有充足的氧气,传统上使用的氧化性杀生剂,不仅不能够很好的抑制微生物造成的腐蚀,在某种程度上还促进了腐蚀。由于 THPS 还具有黏泥剥离性能,使用 THPS 能够帮助清洁消防喷洒系统内部表面的油污、尘粒及其他庇护微生物,并为其提供营养的物质,从而能够抑制 MIC (Microbiologically induced corrosion) 细菌,达到控制 MIC 细菌、黏泥、沉淀物及由此造成的腐蚀的目的^[8]。

挪威海岸天然气生产基地使用 THPS 减少 H₂S 引起的腐蚀,以及 H₂S 对空气的污染^[6]。

此外由于 THPS 是环境友好型杀生剂,因此被批准代替毒性较高的杀生剂用于环境敏感区域^[4]。

由于 THPS 具有环境友好的特点,因此其越来

越受到欧洲、美国等国家的欢迎。南京工业大学对 THPS 做了一些研究^[5],但国内对 THPS 的研究工作开展得还很少。

4 前景展望

THPS 具有卓越的杀菌效果、良好的环境效应,符合“理想的杀生剂”的标准,有很好的应用前景。但是人们对其各方面性能参数认识还很不全面,有待作进一步的研究。

[参考文献]

- [1]Schoeller Conrad, *et al.* Process for the production of condensation products containing onium groups[P]. US 2214352, 1940
- [2]Searle Norman E, *et al.* Pest Control[P]. US 2217378, 1942
- [3]Downard B L, *et al.* Corrosion'97 [C]. New Orleans LA, 1997. 410
- [4]EPA. The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program[C]. EPA, 1998, 744-S-1997-001
- [5]高旭升. 新型季铵盐 THPC 和 THPS 的合成、分析及应用[D]. 南京化工大学, 2000
- [6]Randall Frey. Award-Winning Biocides are Lean, Mean, and Green[J]. Today's Chemist at Work, 1998, 7(6), 34-35
- [7]Larsen Jan, *et al.* Experience with the use of tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium sulfate (THPS) for the control of downhole hydrogen sulfide [C]. NACE National Conference, Corrosion 2000, USA, 2000. 1-18
- [8]Kelly Millar, *et al.* Biocide Application Prevents Biofouling of a Chemical Injection [C]. Sixth International in Situ and On-Site Biore Mediation Symposium, San. Diego, California, 2001. 333-340

[作者简介] 张静(1979—), 2002年毕业于河北科技大学环境工程系, 武汉大学资源与环境科学学院环境工程专业在读硕士生。电话: 027-87152834, E-mail: zhj842@sohu.com。

[收稿日期] 2004-03-07

中国拟建项目信息

项目:温州市西片污水处理厂 性质:新建

简介:温州市西片污水处理厂项目一期工程可行性,已获省发改委批准,将于 2004 年内动工兴建,计划 2006 年竣工,该工程项目投资估算为 2.016 亿元,占地 150 亩,位于市区双屿卧旗山边。该工程建成后,将与现有的中心片污水处理厂形成东西对应的市区污水处理网络,有效改善市区西部水环境。

关键设备:刮泥机、浓缩脱水机、空压机、潜水泵、粗细格栅、曝气机。

项目:重庆城市污水处理 性质:新建

简介:重庆主城区井口城市污水处理项目规划建于沙坪坝区

南溪村,计划投资 11 460 万元,建设年限为 2004—2005 年。

关键设备:滤池填料、刮泥机、离心机、脱水设备、自动控制设备等。

项目:江苏黎里综合污水处理厂 性质:新建

简介:黎里综合污水处理厂项目建设规模为日处理污水 3 万吨,计划总投资 8 000 万元,建设年限为 2004 年—2005 年。

关键设备:污泥脱水及加氯设备、粗细格栅、砂水分离系统、浓缩机、脱水机、潜水排污泵等。

信息来源:中国项目专递,网址:www.xiangmu.com