

电解除垢在纯化水制备中的应用

在制药生产中，纯化水常被用作工艺用水——具体用途包括注射用水的起始物料、清洗和清洁用水。随着制水工艺的不断发展，用非蒸馏技术制备注射用水（WFI）的方法已纳入很多发达国家的药典。从发展趋势看，全膜法（如图 1 所示）将成为主流工艺，它对微生物限度的控制稳定可靠，而且在大吨位设备上的投资费用相对还低于传统的工艺。

文 / 吕文兵 毛前仿 崔吉想 欧阳健



图 1 全膜法制备纯化水系统全景图

制备纯化水的过程中，传统的方法是采用固定床活性炭过滤器来吸附有机物和去除水体中的余氯。但活性炭拥有很高的比表面积，且它的空隙中易附着大量的微生物，是一个微生物的重要污染源。所以全膜法革除了活性炭过滤器，而用超滤器来替代。不过软化器同样是一个固定床的过滤器，也存在着微生物污染的风险。对此，本文介绍了一种新的电解除垢的

设备（Electrolytic Scale Reduction，简称为“ESR”），它能够替代固定床软化器的作用，降低微生物污染的风险。

1. 采用软化器的优势和弊端

软化器的优势在于能够很好地进行阻垢。在软化器中，当钠型软化树脂处于活性状态时，树脂上的阳离子与水中的钙、镁等阳离子发生交换，从而降低了水的硬度，避免了钙、镁离子的化合物在后续水处理工序中的反渗透膜表面上结成污垢，确保反渗透膜能够保持良好的使用性能。

若不使用软化器，也可以采用加阻垢剂的方式来防止结垢，但这样会在系统中引入新的杂质。

不过软化器同样存在弊端。当软化树脂吸附饱和后，需要使用高浓度的含有钠离子的溶液对失效树脂进行清洗，让树脂“再生”，使其恢复交换能力，而钙、镁等离子被洗脱后会随再生水排放出去。软化器的再生需要用饱和的食盐水，来竞争性地置换吸附在阳离子树脂上的钙、镁离子。再生过程中排出来的水的盐浓度非常高，而且其中的钠离子还不易去除，只能再进行纳滤。

本文作者均就职于无锡药明生物技术股份有限公司。

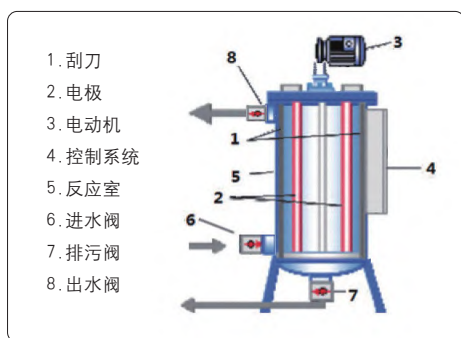


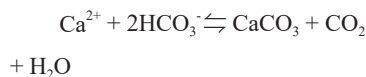
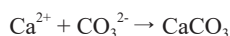
图2 电解除垢设备剖面图

另外，软化器也是作为一个固定床存在的，所以它的床层内必然残留微生物。这些微生物与成品水在一个腔室内，就存在着交叉污染的可能性。这也是软化器最主要的弊端，所以业内同仁们一直在工程技术上寻找着替代的方法。

2. 电解除垢设备的工作原理^[2]

电解除垢单元既没有运动部件，也没有使用有机树脂软化剂，同时没有反冲洗，没有再生和化学加药，电解除垢设备剖面图如图2所示。电解除垢是先将水垢富集在阴极上，然后通过人工或自动的方法来去除污垢。

电解除垢单元以金属圆柱形成的反应室作为阴极，中间的钛电极作为阳极。电流会通过水，并将一些水分子分解为 OH^- 和 H^+ 离子，这种分解导致阴极内部的 pH 值变得非常高。而高 pH 值是硬度沉淀的一个关键因素，水垢会在阴极上形成，并从水中被除去。由于一些水垢已经从循环水中去除，水垢便不会沉淀在 RO 膜上，以下的式子表示了发生的化学反应：

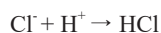
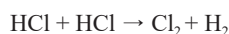


除此之外，该过程还会降低

高二氧化硅、铁氧化物和锰含量的污染物。这是一个特殊的优点，因为很难用典型的软化剂或者在不添加阻垢剂的情况下除去这些杂质。在 ESR 中，设备会通过电流反转将阴极上的水垢去除，使其脱落

在水中，然后再将其冲洗

排出。
ESR 的另一个优点是能将水中的氯化物活化为游离氯，即发生以下化学反应：



只要系统处于运行状态，这种游离氯副产物就会对系统进行消毒并破坏生物膜。在后续的工序中，再用中压紫外线 (UV) 消除余氯，便可以在保护 RO 免受余氯影响的同时，对水体进行充分的杀菌。

3. 国外运行案例

据报道，国外已有一个 ESR 运行了三年的实际案例，其工艺流程如图3所示。源水罐中的市政供水，通过电解除垢单元来进行预处理循环。如果系统不再产水，源水罐、电解除垢等产水前

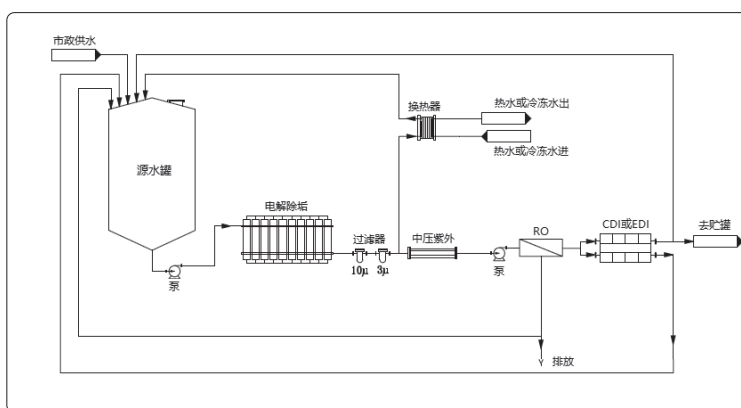


图3 纯化水制备工艺流程示意图

表1 微生物标准的现场数据

	总微生物 平均值 CFU/100ml	大肠杆菌 平均值 CFU/100ml	假单胞菌属 平均值 CFU/100ml	大肠菌群 平均值 CFU/100ml	真菌 平均值 CFU/100ml
产品水	0	0	0	0	0
WFI 标准	10	1	1	1	1
样品数量	141	141	141	141	141

注：所有微生物计数均为平均值；在完整的采样期，没有一个阳性菌落形成单位（CFU）

表2 化合物标准的现场数据

	内毒素 平均值 EU/ml	总有机碳 平均值 ppb	重金属 平均值 ppm	硝酸盐 平均值 mg/l
产品水	0.005	50	0.1	0.1
WFI 标准	0.25	500	0.1	0.2
样品数量	33	Online	32	32

表 3 ISO 22519 : 2019 推荐图表

Process:		Sanitant		Initial Filtration			Anti-Scaling		
Feed	Final product	Cl ₂	CD	FS/DF	UF/MF	MMF	Softener	AS	ESC
Typical (A.1)	PW	P	P	P	P	R	P	P	R
	WFI	P	P	P	P	R	P	P	R
High Bioburden and high organicsW(A.2)	PW	P	P	P	R	P	P	P	R
	WFI	P	P	P	R	P	P	P	R
High Hardness (A.3)	PW	P	P	P	P	R	P	P	R
	WFI	P	P	P	P	R	P	P	R
High Silica/ High Iron/High Manganese	PW	P	P	P	P	R	NR	P	R
	WFI	P	P	P	P	R	NR	P	R

Process:		Sanitant Removal			Production		CO ₂ Reduction		Polishing	
Feed	Final product	ACF	SBS	UV	SPRO	DPRO	NaOH	Degass-ing	CEDI	UF
Typical (A.1)	PW	NR	P	R	R	P	P	R	R	P
	WFI	NR	P	R	NR	R	P	R	R	R
High Bioburden and high organicsW(A.2)	PW	NR	P	R	P	R	P	R	R	R
	WFI	NR	P	R	NR	R	P	R	R	R
High Hardness (A.3)	PW	NR	P	R	P	P	NR	R	R	P
	WFI	NR	P	R	NR	R	NR	R	R	R
High Silica/ High Iron/High Manganese	PW	NR	P	R	P	R	P	R	R	P
	WFI	NR	P	R	NR	R	P	R	R	R

注: 源自 ISO 22519-2019 第 33 页
R——Recommended/ 推荐 NR——Not Recommended/ 不推荐 P——Possible/ 可以

的单元将保持循环,以降低储罐中源水钙、镁离子的浓度。这个工艺非常简单,具有参考价值,不过国外市政供水的水质可能会与国内有所差异。同时,报道文献也明确了制备系统中的 RO 和 CDI (或 EDI) 是可以进行热消毒的。表 1^[1] 汇总了该案例 3 年来微生物的检测数据。

表 2 总结了同样的 3 年期间成品水化学指标的特性数据:内毒素平均值低于可检测限值,总有机碳在线记录始终在 50 ppb 以下,重金属和硝酸盐低于 WFI 标准。系统符合 WFI 标准,运行 3 年中

没有任何检验结果偏差 (OOS) 的出现。

4. 结语

从工艺流程图来看,该工艺预处理非常简单,不需要复杂的仪器仪表。预处理单元不用活性炭、不用软化器、不需要再生、也不需要加药、连超滤都没有配置,而且维护和运行费用都很低。但数据又说明该工艺能够产出合格的水,甚至水质达到了 WFI 的标准。最重要的是,该工艺能够革除软化器,但同时需要注意国内源水的水质与国外有着较大的差别。

目前 ISO 22519 : 2019 也推荐采用电子除垢的方式,详见表 3^[3]。在国内,如果该电解除垢工艺能够先替代软化器,然后再促使业内同仁们摸索整线的落地,这对于国内的制药企业将是一大利好的消息。

●

【参考资料】

[1] Sackstein.New Design of PW/WFI[J]. Pharm. Ind. 2017, 79, Nr. 10 : 1-4.
[2] Sackstein.RO Water Pretreatment[J]. Pharm. Ind. 2016, 78, Nr. 10 : 1509-1512.
[3] ISO.ISO 22519-2019[S/OL]. <https://www.iso.org/standard/73381.html>.