

再生水回用于循环冷却水系统中微生物的影响及控制

罗婧嫵 汪慧贞 许萍

(北京建筑工程学院环境与能源工程学院,北京 100044)

摘要 再生水回用于循环冷却水系统是缓解水资源危机之有效方法。对于敞开式循环冷却水系统,管道腐蚀、结垢和微生物滋生是最显著的问题。综述了循环冷却水系统中微生物滋生的原因、微生物的种类、危害以及微生物的控制等相关问题。

关键词 再生水 循环冷却水系统 微生物

我国人均水资源占有量仅有 2 400 m³,为世界人均水占有量的 25%,是全球 13 个贫水国之一^[1]。同时,随着经济的发展,工业废水和生活污水大量排放,使水体受到不同程度的污染,加剧了水质性缺水形成。工业是城市用水大户,其中冷却用水又占工业总用水量的很大比重。以北京市为例,2006 年国华、华能 2 座热电厂使用再生水 8 500 万 m³ 作为冷却系统补水,2007 年高井、石景山 2 座热电厂使用再生水 2 200 万 m³ 作为冷却系统补水。2010 年,太阳宫热电厂、高安屯垃圾焚烧厂等工业用户将全部使用再生水作为冷却用水,届时北京市再生水的工业利用量将达到 1.5 亿 m³,用量可观。因此将再生水回用于循环冷却水系统是缓解水资源供需矛盾的有效方法之一。敞开式循环冷却水系统是目前工业生产中最常用的冷却水系统,将再生水作为冷却水补水水源时,管道腐蚀、结垢和微生物滋生是系统运行中最常见的问题^[1,2],特别是微生物滋生造成的黏泥、腐蚀问题会影响循环冷却水系统的工作效率。

1 循环冷却水系统中微生物滋生的原因及其种类

1.1 微生物来源

再生水水质和循环冷却水系统工艺过程造成系统中微生物的滋生。

城市污水处理厂二级出水经深度处理后得到的再生水虽然必须达到工业循环冷却水系统补充水水质标准才可使用,但再生水不可避免地含有有机物、氮和磷等微生物所需的营养物,并携带少量微生物^[3]。

循环冷却水系统中水温通常为 32 ~ 42^[4],

pH 通常为 8.5 左右^[5],适宜多种微生物的生长。同时,冷却水中,微生物的数量和它们生长所需的营养源如有机物、碳酸盐、硝酸盐、磷酸盐、铁等均因循环浓缩而增加;再加上冷却塔、冷水池常年露置室外,阳光充足^[6],溶解氧浓度高,并吸收了空气中的灰尘、泥砂、微生物及孢子^[1],为微生物的生长提供了良好的条件。

1.2 微生物种类

循环冷却水系统中最常见并能造成系统故障的微生物大致有三类:细菌、真菌和藻类(见表 1),属于细菌类的产黏泥菌是循环冷却水系统中数量最多的有害菌。

2 循环冷却水系统中微生物的危害

2.1 产生微生物黏泥

微生物黏泥是指以细菌、真菌和藻类等微生物自身及其分解代谢产物为主体,混有有机物、泥砂和尘土等形成的软泥性沉积物。

微生物黏泥使冷却水水质恶化,水体颜色变暗或发黑并散发出难闻的气味。同时,微生物黏泥附着在管道、设备或冷却塔壁上,造成系统堵塞和结垢,从而增大水力损失;降低热交换器的传热效率和冷却塔的冷却效率,增加能耗和运行成本。最终,微生物黏泥与系统水垢、腐蚀联合作用导致设备的损坏。

为防止管道或设备腐蚀,运行过程中通常要投加缓蚀剂,缓蚀剂能在金属表面形成保护膜。生物黏泥一旦形成便粘在金属表面上,使缓蚀剂难以成膜,从而妨碍药剂发挥应有的缓蚀效能。微生物黏泥还为厌氧菌(如硫酸盐还原菌等)提供了滋生场所。

表 1 循环冷却水系统中常见的微生物种类及特点^[6,7]

| 微生物种类 | 生长温度/ | 生长 pH | 特点 | |
|-------|--------|---------|-----------|---------------------------------------|
| 细菌 | 产黏泥细菌 | 20 ~ 40 | 4.0 ~ 8.0 | 胶状、黏性、黏泥状,附着力强,可覆盖在金属表面上 |
| | 硫细菌 | 20 ~ 40 | 0.6 ~ 6.0 | 把硫化物氧化为硫或硫酸 |
| | 铁细菌 | 20 ~ 40 | 6.0 ~ 7.0 | 在细菌的外膜上沉淀氢氧化铁,形成大量的黏泥沉积物,可形成菌丝,腐蚀钢铁设备 |
| | 硫酸盐还原菌 | 20 ~ 40 | 4.0 ~ 8.0 | 在厌氧环境下生长,引起腐蚀,导致硫化氢的形成 |
| | 硝化细菌 | 5 ~ 40 | 6.0 ~ 9.5 | 分解产物黏附在设备上形成污垢,并可造成腐蚀 |
| 真菌 | 丝状霉菌 | 0 ~ 38 | 2.0 ~ 8.0 | 菌丝形成黏泥,堵塞管道,对杀菌剂具有抗药性 |
| | 似酵母菌 | 0 ~ 38 | 2.0 ~ 8.0 | |
| | 担子菌 | 0 ~ 38 | 2.0 ~ 8.0 | |
| 藻类 | 蓝藻 | 32 ~ 40 | 6.0 ~ 8.9 | 含有叶绿素,利用光能进行碳酸同化作用,在有光场所可见,使水混浊,并产生污垢 |
| | 绿藻 | 30 ~ 35 | 5.5 ~ 8.9 | |
| | 硅藻 | 18 ~ 36 | 5.5 ~ 8.9 | |

2.2 加速腐蚀作用

微生物在新陈代谢过程中会产生各种类型的酸,如硫细菌产生硫酸,硝化细菌产生亚硝酸和硝酸,还有其他细菌会产生醋酸、乳酸、草酸、柠檬酸和葡萄糖等有机酸^[8],这些酸类都会使水质组成发生变化而引起金属腐蚀。因此微生物生长繁殖本身就会促进腐蚀的发生。

因为生物黏泥在金属表面上的不均匀黏附,黏泥较厚或有黏泥的金属部位贫氧而成为腐蚀电池阳极,黏泥较薄或无黏泥的金属部位氧浓度较高而成为腐蚀电池的阴极,从而造成了金属的电化学腐蚀。有铁细菌存在时,铁细菌有助于亚铁盐的进一步接触氧化,在阳极附近形成氢氧化铁和铁锈的沉淀膜妨碍氧进入,所以沉淀膜的周围和下方分别成为氧的浓差电池的阴阳两极,加速了腐蚀。当有厌氧性硫酸盐还原菌存在时,其还原产物 H_2S 可直接腐蚀金属生成硫化亚铁,硫化亚铁沉积在钢铁表面与未被硫化亚铁覆盖的钢铁又构成一个腐蚀电池,同样加速了腐蚀^[6,9]。

3 循环冷却水系统中微生物的控制方法

为保证系统运行正常,降低成本,应控制循环冷却水系统中微生物的生长。首先应保证循环冷却水补充水的水质达标,并加强运行管理,其次,可用物理控制法、化学控制法和生物控制法控制菌藻生长。

3.1 再生水水质控制和运行管理

以再生水作为循环冷却水补充水水源时,应严格控制再生水中悬浮物、有机物和微生物的含量,使水质符合《工业循环冷却水处理设计规范》的水质标准^[10]。并应防止冷却系统中工艺物质泄漏入冷却水系统,成为微生物生长的营养源。

在日常运行管理过程中,应加强对补充水水质的监测,根据水质及时调整控制方法或调整药剂的用量等。

3.2 物理控制法

3.2.1 旁流过滤

旁流过滤是指在补充水和循环冷却水的旁流处理中,采用成熟的混凝剂、高分子絮凝剂和各种过滤设备^[11],使悬浮的有机物、无机物和各种微生物随着絮凝过程中形成的絮凝体沉淀并被滤除,从而达到去除或抑制水中微生物的目的。

3.2.2 物理场控制法^[8]

目前提出的控制微生物的物理场法有电子场法、磁处理法、脉冲电场法^[7]和高压静电法^[12]。电子场法是直接向水中通以微电流,通过电场、电流及电化学反应使水分子结构及微生物细胞结构发生变化,从而抑制微生物的生长。磁处理法尚无普遍认可的机理,通常可以解释为有电磁感应、结晶、共振等以达到除垢、防垢、杀菌、灭藻的功效。脉冲电场法是用 20 kV 高压产生的脉冲电场使液体中的细胞失活,它可使水中的微生物暂时失去活动能力,不发生沉积。高压静电水处理法最早由美

国的几位工程师提出,关于其机理比较流行的有定向排列说、电极化说、释氧成膜说和活性氧说等。高压静电水处理法可起到除垢、防垢、杀菌、灭藻和缓蚀的作用。

3.3 生物控制法^[7,8]

3.3.1 生物酶处理法

生物酶处理法是一种环保的处理法。经研究表明 α -淀粉酶、胰蛋白酶、纤维素酶对黏泥均有明显的处理效果,由此制成的酶处理剂可生物降解,且不会在循环水系统中产生毒害物质,是一种环保的方法。

3.3.2 噬菌体法

噬菌体也叫细菌病毒,有毒性噬菌体侵入宿主细胞后在宿主细胞内繁殖,最终使宿主细胞裂解,即发生溶菌作用。噬菌体的繁殖速度很快,一个噬菌体溶菌后能放出数百个噬菌体,因此,只要加入少量的噬菌体就可以较好地控制系统中细菌的数量,防止生物黏泥的形成。

3.4 化学控制法

化学控制法也就是向系统中投加杀生剂,这是目前应用最广、研究最多的方法。杀生剂也称杀菌剂、抑菌剂或杀菌灭藻剂。各种杀生剂以不同的方法杀伤微生物:有的能穿透其细胞壁,破坏细胞体内的蛋白质;有的能破坏微生物的酶,使微生物的新陈代谢失调;有的阳离子表面活性剂能减少细胞壁的可透性,影响微生物吸收营养物及体内废物的排泄。杀生剂按机理分为氧化型杀生剂、非氧化型杀生剂和表面活性剂杀生剂三种。

(1) 氧化型杀生剂主要包括氯及氯的化合物,如氯气、次氯酸钠、次氯酸钙、臭氧、二氧化氯以及一些过氧化物等。由于液氯在使用时会形成有害的副产物,故开发了新型的溴类杀生剂。

(2) 非氧化型杀生剂包括氯代酚类、有机硫化物、异噻唑啉酮等。目前使用较普遍的洁尔灭即为非氧化型杀生剂。

(3) 表面活性剂类杀生剂以季铵类化合物、黏泥剥离剂为代表。季铵类化合物杀菌力强,使用方便且毒性相对较低,有些化合物还有抑制黏泥生长的作用。黏泥剥离剂常与氧化型或非氧化型杀生剂配合使用,以取得更好的效果。

因为长期采用一种杀生剂会使微生物产生抗药

性,故往往将氧化型和非氧化型杀生剂联合或交替使用^[13,14],以期减少投药量,降低成本。

通常要对管道或设备表面进行涂层防护^[15]。目前,抗菌藻涂料的研制和开发倍受关注,即将抗菌剂加入涂料,使涂层兼有抗菌功能。

4 结论

结垢、腐蚀和微生物滋生是循环冷却水系统中最主要的三大问题,当使用再生水作为补水水源,且其硬度和碱度都得到有效控制时,微生物引起的黏泥和腐蚀即成为主要危害^[16],最终造成资源浪费,能源消耗,生产成本提高。

微生物控制的物理法,多数能同时起到除垢、防垢、杀菌、灭藻和缓蚀作用,但因实际操作方法、成本等还不明确,尚无大量工程实例。生物法是环保的方法,不会对环境造成污染,但是它目前还处于研究阶段。

化学处理方法是最成熟的方法。投加杀生剂操作简单,原理清楚,但由于微生物种类的多样性,决定了杀生剂种类的多样性。而且若控制不好,会有残留药剂排入地表水体,造成污染^[15]。

由于对氯及其化合物的副产物的认识,开发具有广谱、高效、低毒、性价比高、对环境友好的杀菌剂已成为今后研究和发展的必然趋势。

参考文献

- 1 鲁进彦,李乐中.工业循环冷却水的应用情况分析.甘肃石油和化工,2007,(2):29~32
- 2 刘艳菊,李梅,张兆海,等.臭氧氧化技术在循环冷却水处理中的应用.山东建筑大学学报,2006,(5):438~441
- 3 李建玺,罗奕合,陈浩,等.二级城市污水回用于火电厂循环冷却水系统在高浓缩倍率运行时的防腐与阻垢技术.热力发电,2005,(7):45~49
- 4 陈娥,郝金梅.循环冷却水中微生物种类和控制方法探讨.包钢科技,2007,(4):43~45
- 5 林根仙,何蓉,郭俊文.氨氮对循环冷却水系统的危害与对策.工业水处理,2006,(5):82~84
- 6 邵青主编,龙荷云,安鼎年编.水处理及循环再利用技术.北京:化学工业出版社,2003
- 7 车海燕.敞开式循环冷却水系统中的微生物及其控制.上海化工,2005,(6):4~7
- 8 陈朝东主编.循环冷却水处理技术问答.北京:化学工业出版社,2006
- 9 李淑英.循环冷却水系统中立式蒸发器腐蚀原因分析.材料科学

无机阴离子对电生成 Fenton 试剂法处理硝基苯废水的作用

班福忱^{1,2} 李亚峰¹ 程琳¹ 赵娜¹

(1 沈阳建筑大学环境学院,沈阳 110168; 2 东北大学资源与土木工程学院,沈阳 110044)

摘要 系统考察了 H_2PO_4^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 以及 NO_3^- 等一些无机阴离子对电生成 Fenton 体系处理硝基苯模拟废水效果的影响,并对其作用机理进行探讨,以指导实际废水处理。结果表明 H_2PO_4^- 、 Cl^- 以及 CO_3^{2-} 对体系的催化氧化性能有不同程度的抑制作用,其抑制能力大小为: $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-}$; NO_3^- 的存在对电生成 Fenton 试剂法去除硝基苯废水的催化氧化性能无明显影响。

关键词 电生成 Fenton 试剂 硝基苯废水 无机离子 去除率

采用电生成 Fenton 法处理实际废水时,水样中常常会含有一定浓度的无机阴离子,如 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 等,这些无机阴离子的存在可能在一定程度上会对废水的去除效果产生影响。目前关于此类课题的研究国内外报道甚少。本研究以电生成 Fenton 试剂法处理硝基苯废水考察研究对象,选择了一些有代表性的常见的无机阴离子,研究了这些离子的存在对反应体系的催化氧化性能的促进或抑制作用,并对无机离子对反应体系的作用机理进行了分析探讨。这对电生成 Fenton 试剂法在难降解工业有机废水的处理中的应用具有很重要的意义,并为解决电生成 Fenton 试剂法应用于实际含硝基苯废水的处理提供理论依据。

1 试验方法及设备

1.1 试验方法

取 150 mg/L 的硝基苯水样 1.5 L 放入电解槽中,再向电解槽中加入一定量的无机离子溶液,电解
 沈阳建筑大学省级重点实验室开放基金资助项目(HJ200703);辽宁省教育厅青年基金项目(2005344)。

一定时间后取样分析,以吸光度为测量指标。

硝基苯浓度采用还原—偶氮光度法进行测定。

1.2 试验装置与材料

自制电解槽 15 cm × 12 cm × 15 cm, 铁板面积 10 cm × 10 cm, 多孔石墨面积 10 cm × 10 cm, 可调速机械搅拌器(天津市华兴科学仪器厂), 722 型紫外分光光度计(上海第三分析仪器厂生产), Na_2SO_4 (化学纯), 小型曝气装置。

2 结果与讨论

2.1 H_2PO_4^- 对氧化降解硝基苯废水的影响

在实际废水中常含有一定浓度的磷,这些磷几乎是以各种磷酸盐的形式存在于废水中,分别为正磷酸盐、缩合磷酸盐以及有机结合的磷酸盐。在 $\text{pH} = 3.5$ 时,通常磷酸根离子多是以 H_2PO_4^- 形式存在。因此,本试验研究 H_2PO_4^- 对该体系处理硝基苯废水的作用。

为了考察 H_2PO_4^- 对反应体系处理硝基苯废水的影响,试验在下列反应条件下进行。进水硝基苯 150 mg/L、反应时间 60 min、 pH 为 3.5、电流密度

与工艺,2007,(1):31~34
 10 杨永,薄国柱,孙志魁.工业循环冷却水回用的研究.水利科技与经济,2007,(8):576~577
 11 Daamen E J. Side stream biofiltration for improved biofouling control in cooling water systems. Water Sci Tech,2000,41:445~451
 12 刘怀胜.钢铁企业循环冷却水处理技术的研究.四川冶金,2006,(1):33~36
 13 宋正昶,王国红,卫荣章.火电厂循环冷却水的中水利用.水处理技术,2007,(3):72~74

14 储华新.循环冷却水的水质控制.化肥设计,2007,(1):52~53
 15 邵青,米晓.循环冷却水系统生物黏泥的控制.中国农村水利水电,2006,(6):54~56
 16 Meesters K P H, van Groenestijn J W, Gerritse J W. Biofouling reduction in recirculating cooling systems through biofiltration of process water. Wat Res,2003,37:525~532

E-mail:haitian 27 @tom.com

收稿日期:2008-05-04