

循环冷却水杀菌剂综述

由于循环冷却水系统具有的特殊生态环境导致微生物在其中很容易繁殖。微生物的大量繁殖给冷却水系统带来许多危害，使系统传热效率降低，诱导金属腐蚀，严重时还可能造成管道堵塞。在实际运行系统中，最为直接有效的方法是投加杀菌剂控制系统中的微生物。

1 杀菌剂的现状

1.1 氧化性杀菌剂

1.1.1 氯气。

在水处理中，氯由于其具有高效、快速广谱、经济、物源广、使用较方便等优点，受到人们的青睐，是目前用量最大的杀菌剂。但经氯气处理，水中易产生三氯甲烷，它是一种致癌物质，同时其半衰期时间长，易对环境造成危害，因此各国相继出台法规，日益严格控制余氯的排放量^[1]。另外，随着水处理配方逐渐向碱性水处理方案的过渡，氯气在高 pH (>8.5) 的条件下杀生活性差的缺点也显现出来。因此人们开发出一些氯的替代物，如 ClO₂、溴类杀生剂、臭氧等。

1.1.2 二氧化氯。

二氧化氯的杀生能力较氯强，约为氯的 2.5 倍左右，特别适合应用于合成氨厂替代氯进行杀菌灭藻处理。国外于 70 年代中期开始将其应用于循环冷却水。但由于二氧化氯产品不稳定，运输时容易发生爆炸事故，限制了其广泛的应用。

针对这种情况人们采取现场发生 ClO_2 、开发稳定性二氧化氯等措施，克服了这一难题。目前国内采用的现场 ClO_2 发生装置主要有电解 ClO_2 发生装置和化学法 ClO_2 发生装置两类[2]。70 年代美国百合兴国际化学有限公司开发出稳定性二氧化氯（BC—98）。我国也于 80 年代后期开发出了这一产品。

1.1.3 臭氧。80 年代末，臭氧作为一种杀菌剂应用于冷却水系统受到人们的广泛关注。由于臭氧所具有的一些优越性是传统的化学药剂所无法比拟的，目前，国外已将臭氧广泛地应用于冷却水处理中。使用结果表明，采用臭氧处理的系统可在高浓缩倍数下，甚至在零排污下运行。处理成本低于传统的化学处理法。在这方面我国尚处于起步阶段。

1.1.4 过氧化物。近些年来过氧化氢作为工业水处理的杀菌剂引起人们注意。使用过氧化氢的一个优点是它不会形成有害的分解产物。但它存在着在低温和低浓度下活性较低，且可被过氧化氢酶和过氧化物酶分解的缺点。过氧醋酸克服了过氧化氢的缺点。过氧醋酸以前只用于美国的食品工业。最近，FMC 公司收到了环保局（EPA）的注册证，其组成为 5% 的过氧醋酸配方产品，可用作工业水处理杀生剂。由于

其具有快速、广谱、高效的杀菌性，分解产物无毒、对环境友好等特点，展示了良好的应用前景。Jeffreg

F. 等人的试验表明[3], 过氧醋酸与冷却水中一些常用的阻垢缓蚀剂, 具有很好的相容性。效果比较试验表明, 过氧醋酸的性能优于戊二醛和异噻唑啉酮。

1.1.5 溴类杀菌剂[4-6]。目前在杀生剂市场出现以溴代氯的趋势。出现这一现象并不是偶然的。试验室的评估结果表明: 溴在 pH8.0 以上时较氯有更高的杀生活性; 在一些存在有工艺污染如有机物或氨污染的系统, 溴的杀生活性高于氯; 游离溴和溴化合物衰变速率快, 对环境的污染小。目前, 人们常用的溴类杀菌剂主要有以下几种:

①卤化海因: 主要有溴氯二甲基海因 (BCDMm、二溴二甲基海因 (DBDMH)、溴氯甲基海因 (BCMEH) 等。有报道表明, BCMEH 效果最佳, 0.45kg (1 磅) BCMEH 相当于 3.18kg (7 磅) Cl_2 ;

②活性溴化物: 为由 NaBr, 经氯源 ($HOCl$) 活化而制得的液体或固体产物。特点是可大幅度降低氯的用量, 并相应降低总余氯量;

③氯化溴: 是一种高度活泼的液体, 需由加料系统加到水中, 因其危险性较大, 限制了其推广应用。

1.2 非氧化性杀生剂

1.2.1 异噻唑啉酮。是一类衍生物的通称, Rohmand

Hass 公司对其进行广泛的研究，申请了一些专利[7-8]。它的常用组份为 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮，商品异噻唑啉酮是两者 1: 3 的混合物。其杀菌性能具有广谱性，同时对粘泥也有杀灭作用。在低浓度下有效，一般有效浓度在 0.5mg / L，就能很好地控制细菌的生长。混溶性好，能与氯、缓蚀剂、阻垢分散剂和大多数阴离子、阳离子和非离子表面活性剂等相容。对环境无害，该药剂在水溶液中降解速度快。

对 pH 值适用范围广，一般 pH 值在 5.5~9.5 均能适用。同时具有投药间隔时间长，不起泡等优点。80 年代中后期我国也有多家单位研制出类似国外的同类产品，并投入生产。在循环冷却水中的应用日益广泛。

1.2.2 戊二醛是另一种非氧化性杀菌剂。国内已开始使用，其特点是几乎无毒，使用 pH 范围宽，耐较高温度，是杀硫酸盐还原菌的特效药剂，本身可以生物降解，其缺点是与氨、胺类化合物发生反应而失去活性，因此在漏氨严重的化肥厂不宜使用。戊二醛价格昂贵使其应用受阻。目前正在开展复配降低其用量的研究。LawrenceA. Grab 等人的研究表明 [9]，戊二醛和季铵盐复配可大幅度降低戊二醛的用量。

1.2.3 季铵盐。除具有广谱、高效的杀菌性能外。

还有对菌藻污泥的剥离作用。早期的季铵盐以烷基二甲基苄基氯化铵为代表。目前国内冷却水系统广泛使用的洁尔灭和新洁尔灭均属于此类产品。随着时间的推移和技术进步。该类季铵盐不足之处也逐步显现出来。主要表现在药剂持续时间短、细菌易于对其产生抗药性。使用剂量大（100mg / L 以上）。费用高，且使用时泡沫多。不易清除等缺点。

为了克服上述缺点，国外又先后开发出了有代表性的一些季铵盐新品种，如双烷基季铵盐。双季铵盐、聚季铵盐等。双烷基季铵盐以双烷基二甲基氯化铵为代表，其中双烷基链长为 C8~C12 的产品，具有优良的抗菌性，该产品具有投药浓度低、药效持续时间长、灭菌效果好、泡沫少、合成工艺简单、成本低等优点。

另外，据报道双烷基季铵盐与烷基二甲基苄基氯化铵复配可大幅度提高它们的杀菌性能[10]。这类产品在国内已有初步的生产和应用。DiZ 等人[11]于 1994 年报道的化合物，带有双季铵盐的结构，它具有高效、广谱的抗菌性。水溶性的聚季铵盐用作杀菌剂在水处理、油田开采。食品及包装材料等领域已经有所应用。近年来的资料表明，人们对聚季铵盐的研究已由早期的制作水溶性聚合物转向制作不溶性聚合物方向发展，以改善杀菌剂的性能，降低它对环境、人畜的毒害。一般通过将季铵盐聚合，或将其固定在高分子载体上制成水不溶性聚合物杀菌剂。如文献[12]报道的以聚苯乙烯或交联聚苯乙烯的氯甲基化物等为载体进行季铵化，所得到的聚季铵盐水不溶性聚合物，

当初始菌悬液细菌数约为 5×10^8 个 / L 的水，以 $10 \sim 12 \text{ mL} / \text{min}$ 的流速流经聚合物树脂床时细菌存活率为 $0\% \sim 1\%$ 。该树脂失活后，可再生使用，具有长效性。可以预计这类聚合物在冷却水处理领域具有广阔的应用前景。

1.2.4 季磷盐。

1990年 Gramham 指出[13]，杀生剂研究的最新进展之一是季磷盐的出现。这类化合物与季铵盐有着相似的结构，只是用磷阳离子代替氮阳离子。例如 THPS（四羟烷基硫酸磷）、THPC（四羟烷基氯化磷）。THPS 用作杀生剂，迄今虽对其各种性能参数的认识并不全面，但它用于工业水处理及油田水处理确实具有高效、快速、广谱，对环境、鱼类具有低毒，易生物降解和使用方便等优点。有研究表明，用于工业水处理，使用 $50 \mu\text{g/g}$ THPS，在 6h 内能将 $2.5 \times 10^5 \text{SRB} / \text{mL}$ 杀灭到 $2.7 \times 10^3 \text{SRB} / \text{mL}$ 。早期的季磷盐主要带有三苯基磷的结构，已初步显示出好的抗菌性。如 1987 年 Pernak 等报道的 $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{ORCl}^-$ ，式中 Ph 为苯基，当式中 R 为碳数 11 的烷基链时，则有最佳的抗菌活性[14]。Akihiko 等研究的带有单、双长烷基链的季磷盐具有更佳的抗菌活性[15、16]。国内于 90 年代初开始由石化企业引进使用该产品。1992 年石化科学研究院开发出了类似于国外 B~350（十四烷基三丁基氯化磷）的季磷盐产品，并已在循环冷却水系统中推广使用。

1.2.5 其它种类的非氧化性杀生剂。目前市场上常见的非氧化性杀生剂还有氯酚类、有机锡化合物、有机硫化合物（异唑啉酮前已述）、铜盐等。氯酚类杀生剂国内生产的有以双氯酚（2, 2' ——二羟基——5, 5' ——

二氯苯甲烷)为主的复合杀生剂。该类杀生剂由于其毒性大,易污染环境水体,故近年来已逐渐被淘汰。有机锡化合物在碱性州值范围内的效果最好。它们常与季铵盐或有机胺类复配成复合杀生剂以改善其分散性。实践证明,这类复合杀生剂还有增效作用。该类杀生剂目前国内没有生产。有机硫

化合物类杀生剂中目前国内使用较普遍的有二硫氰基甲烷、大蒜素(硫酮类化合物)。许多有机硫化合物杀生剂对于真菌、粘泥形成菌,尤其是硫酸盐还原菌十分有效。

2 冷却水用杀菌剂发展方向

开发具有广谱、高效、低毒、性能/价格高、对环境友好的冷却水用杀菌剂是今后发展的必然趋势。正确解决环境安全与杀生效果之间的矛盾是杀生剂领域所面临的挑战。

从目前国际杀菌剂市场的特点来看,是继续远离氯气和氯化产物向比较安全的替代产品转移。

据文献[17]报道,1995年美国杀菌剂和氧化剂的销售额达到1亿5千万美元。其中有机硫化物和季铵化合物约占市场的2/3。1995年,有机硫化合物的消耗达1910万磅,价值4000万美元。其中50%~60%用于冷却水处理。预计今后有机硫化合物将以4%的年增长率增长。RobmandHass公司的有机硫化合物Kahon——WT(异噻

唑啉酮)是最畅销的产品。该公司所开发的 4,5-二氯-2~n-辛烷-4-
异噻唑啉酮-3-酮 (DCOI) 曾获“美国总统绿色化学挑战奖”

。二硫氰基甲烷预计销量要下降，因该产品在高 pH 下杀菌活性降低。而氯酚等对环境污染严重的杀生剂品种正逐步被淘汰。季铵化合物 1995 年总消耗为 3710 万磅，价值 6900 万美元，其中约有 220 万磅用于冷却水处理，年增长率约 2%，其它杀菌剂，如 Union Carbide 公司的成二醛、DOW 公司的二溴氮川；丙酰胺 (DBNPA)、(Great Lakes 和 Lonix 公司的溴代海因、Elf Atochem North America 公司的三丁基氧化锡也是市场上出售的杀菌剂品种。

在杀生剂市场中，对氯的管制正为其它氧化性杀生剂敞开大门，如溴、臭氧、二氧化氯和过氧化氢等。美国用于杀菌剂溴的消耗量 1993 年为 7.7t 以每年 5%~6% 的速度增长。臭氧在替代氯气方面获得了一定市场。目前它的市场份额虽然远比其他杀生剂小，但增长很快。

3 我国冷却水用杀菌剂发展方向

①冷却水系统中微生物种类的多样性，决定了杀生剂种类的多样性。在这方面我国与国外的差距明显，国际市场已有的一些杀菌剂种类中我国能生产的不多，即使那些能生产的如季铵盐、有机硫化合物等，品种也较单一。因此今后应加大这方面的投入，扩大我们的杀生剂品种。

②加强基础理论研究，提高创新意识。随着冷却水处理配方向碱性处理方案过渡和人们环保意识的加强，对一些传统的杀菌剂提出了挑战。我们应把此作为机遇，努力开发新型的替代产品。

③提高我们的应用水平。在现有杀菌剂品种的基础上，开发复配产品，最大限度的发挥现有品种的潜力。

④开发有针对性的特效杀生剂品种。

循环式活性污泥法(C-TECH)——一种高效经济的城市污水除磷脱氮工艺

1 前言

随着污水处理除氮脱磷要求的不断提高，污水处理工艺及其运行日益复杂化，污水处理的投资及其运行费用也随之越来越高，因此如何在满足处理要求的前提下，简化工艺流程，减少工程投资和运行费用，是世界各国所面临的一个共同课题。下面简要介绍由 Goronszy 教授和奥地利 SFC 环境工程有限公司开发、推广应用的循环式活性污泥法工艺（简称 C-TECH 工艺）。循环式活性污泥法工艺在其优异的除氮脱磷性能基础上，能大大地简化工艺流程，减少工程投资和运行费用，是目前国际上较为先进的一种城市污水除磷脱氮工艺。

循环式活性污泥法（Cyclic Activated Sludge Tech

nology, 简称 C-TECH 工艺) 为一间隙式反应器, 在此反应器中活性污泥法过程按曝气和非曝气阶段不断重复进行。该法将生物反应过程和泥水分离过程结合在一个池子中进行。C-TECH 方法是一种“充水和排水”活性污泥法系统, 废水按一定的周期和阶段得到处理, 故 C-TECH 方法是 SBR 工艺的一种变型。C-TECH 工艺在七十年代开始得到研究和应用, 随着电子计算机应用和自动化控制的日益普及, 间隙运行的 C-TECH 工艺由于其投资和运行费用低处理性能高超, 尤其是其优异的脱氮除磷功能而越来越得到重视, 该工艺已广泛应用于城市污水和各种工业废水的处理。

本文将简要介绍循环式活性污泥法(C-TECH)的主要特性及其在大型城市污水处理厂除氮脱磷方面的应用。

2 循环式活性污泥法工艺 (C-TECH 工艺) 的基本组成及运行方式

2.1 C-TECH 工艺的组

循环式活性污泥法(Cyclic Activated Sludge Technology, 简称 C-TECH 工艺)是间隙式活性污泥法(SBR 法)的一种变型。该工艺将可变容积活性污泥法过程和生物选择器原理进行有机的结合。在循环式活性污泥法(C-TECH)中, 每一操作循环包括进水-曝气阶段、沉淀阶段、撇水阶段和闲置阶段等几个过程。在操作循环的曝气阶段(同时进水)一步完成生物降解过程(包括降解有机物、硝化/反硝化、生物除磷等过程); 在非曝气阶段完成泥水分离功能。排水装置系移动式撇水堰, 籍此可将每一循环操作中所处理的废水经沉淀阶段后排出系

统。图 1 表示单池或多池 C-TECH 系统的各个循环操作过程，包括进水曝气阶段、固液分离阶段和撇水阶段等步骤。当撇水结束后撇水阶段尚有多余的时间可供支配时，可设置进水-闲置阶段。从图 1 也可看出 C-TECH 系统中生物选择器和主反应区之间的相互联系。

2.1.1 生物选择器

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/588011112012007005>