

Research and Application of Sterilization and Corrosion Inhibition Technology in the Circulating Cooling Water System of Power Plants in the Yellow River Basin

Ning Liu^{1,2,3,4} Ying Lv⁵ Xingyu Liu^{5*} Xuezhe Zhu^{1,2,3,4} Chuiyun Tang⁶ Liangshi Wang^{1,3,4}
Xiao Yan^{1,3,4}

1. National Engineering Research Center for Environment-friendly Metallurgy in Producing Premium Non-ferrous Metals, GRINM Group Co., Ltd., Beijing, 101407, China
2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, 110819, China
3. GRINM Resources and Environment Tech. Co., Ltd., Beijing, 101407, China
4. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing, 100088, China
5. Institute of Earth Science, China University of Geosciences, Beijing, 100083, China
6. College of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing, 100083, China

Abstract

The circulating cooling water system of power plants in the Yellow River Basin, as the most water-saving and emission reduction potential part of industrial water in the basin, is still facing problems such as bacterial and algal growth, pipeline corrosion, etc. The analysis and research of circulating cooling water treatment technology is of great significance to reduce the concentration multiplier and operating cost of the system. Based on the literature research, this paper summarizes the water quality characteristics of the circulating cooling water system of thermal power plants in the Yellow River basin, reviews the research progress of the sterilization and corrosion inhibition treatment technology based on physical, chemical and biological methods, including ultrasonic, electromagnetic pulse, electrolysis, corrosion inhibitor, biocide, and for the first time summarizes the biological control strategy represented by biological enzymes and microbial composite preparations as well as its application effect, and analyzes the technical characteristics and mechanism of the different treatment methods. The technical characteristics and mechanism of different treatment methods were analyzed. The results show that: (1) The circulating cooling water of thermal power plants in the Yellow River Basin has the characteristics of high chloride ion concentration, high hardness, and high alkalinity. (2) The coupling process and the use of composite pharmaceutical formulations can effectively improve treatment efficiency. (3) The biological enzyme method and composite microbial preparation method have great potential as green and efficient treatment technologies. In the future, the domestication of functional bacteria and the preparation of functional materials should be the focus of research, combined with the optimization of multi-factor analysis methods, and technological innovation and process coupling as the direction of the development of the Yellow River Basin power plant circulating cooling water sterilization and corrosion inhibition technology.

Keywords

the Yellow River basin; circulating cooling water; bacteria removal and corrosion inhibition; biocides; corrosion inhibitors; biological enzymes; microbial agents

黄河流域电厂循环冷却水系统中除菌缓蚀技术的研究与应用

刘宁^{1,2,3,4} 吕莹⁵ 刘兴宇^{5*} 朱学哲^{1,2,3,4} 唐垂云⁶ 王良士^{1,3,4} 闫潇^{1,3,4}

1. 有研科技集团有限公司高品质有色金属绿色特种冶金国家工程研究中心, 中国·北京 101407
2. 东北大学冶金学院, 中国·辽宁 沈阳 110819
3. 有研资源环境技术研究院(北京)有限公司, 中国·北京 101407
4. 北京有色金属研究总院, 中国·北京 100088
5. 中国地质大学(北京)科学研究院, 中国·北京 100083
6. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 中国·北京 100083

【基金项目】国家自然科学基金重点项目(项目编号: 42330713)。

【作者简介】刘宁(1981-), 女, 中国江苏南京人, 博士, 从事环境微生物学研究。

【通讯作者】刘兴宇(1979-), 男, 中国云南剑川人, 教授, 博士生导师, 从事环境微生物学研究。

摘要

黄河流域内电厂的循环冷却水系统作为流域内工业用水中最具节水减排潜力的部分,仍然面临着菌藻滋生、管道腐蚀等问题,循环冷却水处理技术的分析研究对于稳定冷却系统、降低运行成本具有重要意义。基于文献调研,论文总结了黄河流域火电厂循环冷却水系统水质特性,综述了基于物理、化学、生物法的除菌缓蚀处理技术的研究进展,包括超声、电磁脉冲、电解、复合化学制剂,并首次归纳了以生物酶及微生物复合制剂为代表的生物控制策略及其应用效果,分析了不同处理方法的技术特点与作用机理。结果表明:①黄河流域火电厂循环冷却水具有氯离子浓度高、硬度大以及碱度高的水质特征;②电解、化学制剂投加、生物酶投加等处理方法均能够有效实现循环冷却水系统的除菌缓蚀功能;③生物酶法和复合微生物制剂法作为绿色高效的处理技术潜力巨大;④耦合工艺与复合药剂制剂的使用能够有效提升处理效率。今后应以设备大型化、试剂绿色化和生物处理技术为研究重点,结合多因素优化分析方法,以技术创新与工艺耦合作为黄河流域电厂循环冷却水除菌缓蚀技术的发展方向。

关键词

黄河流域;循环冷却水;除菌缓蚀;杀生剂;缓蚀剂;生物酶;微生物制剂

1 引言

黄河流域矿产资源丰富,宁夏、陕西、山西、内蒙古等地的煤炭资源储备量达到中国总储备量的50%以上,能源生产总量在2019年也占到了全国总量的60.5%,是中国重要的能源生产基地^[1]。出色的资源禀赋显著降低了黄河流域火力发电的成本,也使得流域内火电厂数量在2003到2017年增长了近6倍,达到692个,数据显示,黄河流域内装机规模超过6000kW的火电厂装机总量在2017年就达到了 18466.9×10^4 kW,占到全国总量的16.8%,火力发电总量在2019年也达到了约 20095×10^8 kW^[2]。而在燃煤电厂运行过程中,洗煤、冷却等环节需要大量用水,因此电厂的快速发展也为黄河流域带来了巨大的供水压力,《黄河流域电力部门虚拟水转移及2030年电源结构优化研究》中指出2010至2015年间,黄河流域八省区内火电行业的年总用水量与耗水量增加了约40%,分别达到 133.13×10^8 m³和 132.27×10^8 m³。

与此同时,黄河流域还孕育了全国12%的人口和17%的耕地,提供了占全国工业用水总量12.6%的工业用水^[3]。然而黄河流域的河川径流量仅占全国总量的2%,为了满足生产生活需求,流域内水资源开发利用已经高达80%,远超一般流域40%的生态警戒线,水资源短缺的问题日益凸显。《黄河水资源公报》的统计结果显示,2021年黄河流域以电力行业为代表的各类工业用水总量达到了 132.2×10^8 m³,占到黄河流域总用水量的11%,电厂中的节水潜力巨大^[4]。2022年年底,工信部等四部委联合发布的《关于深入推进黄河流域工业绿色发展的指导意见》中也明确指出,在高耗水行业内加工业用水的循环使用是优化用水结构提升用水效率的重要途径。因此,发展电厂循环冷却水技术对于黄河流域提升节水空间、缓解水资源压力具有积极

意义。

然而,循环冷却用水在被长期循环使用后,光照、空气接触、蒸发浓缩、温度变化、污染物泄露等因素会使得系统内介质发生一系列生物化学反应,进而产生管道腐蚀、黏泥聚集、菌藻滋生等现象,严重影响系统的换热效率、通水效率以及设备寿命。因此,循环冷却水系统中除菌缓蚀技术的研发对于降低运行成本、节约水资源、降低污染物排放等方面具有重要意义。近年来,大量的研究致力于开发基于物理、化学、生物等原理的循环冷却水处理技术。如图1所示,知网及Web of Science数据库的检索结果中2012年1月1日至2014年12月31日期间以“循环冷却水”“阻垢缓蚀”“circulating cooling water”“scale and corrosion inhibition”为关键词索引出的年发表文献数量由744篇增长至825篇,随后逐渐下降2022年的518篇,循环冷却水处理方向的研究力度尽管有所下降,但至今仍然保持着较高的研究热度。为了指导实际应用中的处理技术选择,中国已有部分综述归纳了电解、电磁、药剂投加等技术在循环冷却水处理中的应用以及作用机理^[5],陈康等^[6]也总结了一系列物理化学方法在工业循环水中除菌缓蚀的机理。与此同时,Hu等^[7]和Guo等^[8]也针对基于生物、化学材料的缓蚀剂研发进展进行了介绍。然而,现有研究大多仅关注部分技术路径或未结合实际应用效果,缺乏相对全面,特别是涵盖了生物法的前沿研究成果的总结。

基于以上的文献报道,论文分析了黄河流域内电厂循环冷却水的相关现状,又对近年来具有前景的各类处理技术的除菌缓蚀机理和研究进展进行了总结,特别对以生物酶及微生物复合制剂为代表的生物控制策略以及其在实际应用中的处理效果进行了综述,希望为黄河流域内电厂循环冷却水系统处理技术的未来发展方向提供参考。2012—2022年循环冷却水处理相关的文献数量如图1所示。

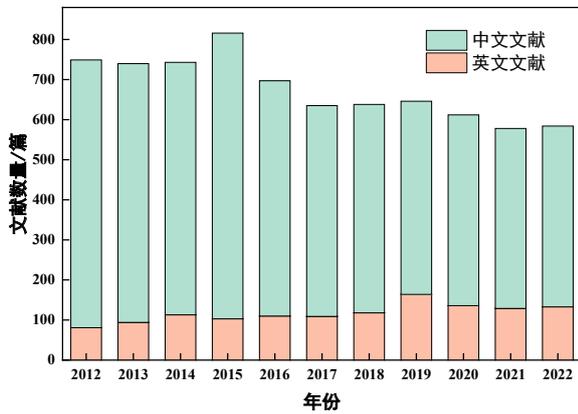


图1 2012—2022年循环冷却水处理相关的文献数量

2 黄河流域电厂循环冷却水特性

黄河流域由于水资源并非极端匮乏，流域内的燃煤火电厂多使用开式冷却或闭式冷却作为循环冷却系统，具有极大的节水减排潜力。

黄河流域电厂循环冷却水主要以地表水、地下水和城市中水为补充水来源，表1中列举了2012—2023年期间公开文献资料中可查询到的各类黄河流域电厂循环冷却水水质参数。与南方流域的电厂循环冷却水水质相比，黄河流域电厂循环冷却水的氯离子、硬度、碱度等指标的平均浓度均达到南方流域电厂的数倍，具有氯离子浓度高、硬度大以及碱度高的显著特点。在实际运行过程中也发现，当浓缩倍数超过2.3时，循环冷却水系统内部极易产生结垢腐蚀现象^[9]。除了物化指标外，冷却水中的微生物种类数量也存在较大差异，研究也表明，系统内部的微生物群落构成会随着管道材料、温度、溶解氧量等环境因素的变化而各不相同^[10]。

3 物理处理技术

物理处理技术是指利用电、磁、光、声等物理手段实现循环冷却水中灭菌缓蚀的一种技术，通常会需要特定装置将电能转化为能够影响腐蚀性细菌以及生物黏泥的能量形式。

3.1 超声法

超声波具有能量易于集中、穿透性强，传播范围远等特点，因此最早于1990年被Chepurnoi^[21]报道应用于解决制糖厂中含糖蒸汽引起的管道结垢问题，随后也被作为除垢灭菌工艺应用于炼化、电力等工业循环冷却水处理中^[22]。目前，超声工艺灭菌除藻的机理主要被认为有三点^[23]：①空化效应：低频超声波会使得水中的微气泡不断聚集并周期性伸缩，而当超声场中的能量突破某一阈值时，气泡会受压破裂，产生的瞬时剪切力能够对细菌的细胞膜等结构造成破坏实现灭活过程；②机械振动：超声波引起的水体机械振动能够降低生物黏泥的结构强度并阻碍生物膜的形成；③热效应：气泡在受高压挤压破裂时，边缘部分可以产生瞬时的约5000K的高温和高压，破坏微生物及藻类的结构。

超声作为一种非侵入性的物理作用使得超声法成为一种零污染的循环水处理技术，在针对易于结垢的高硬度、碱度的黄河流域特殊水质时，具有操作简单、除垢效果好等优点。超声过程中强氧化物的形成同样被认为是循环冷却水中藻类去除的一个重要机理。徐敏等^[24]发现在装有100mL超纯水的锥形瓶中，以Ar为空化气体，超声频率和功率设置为50kHz、150W时，H₂O₂的产生速率达到了1.21 μM/min。此外超声工艺的灭藻效能也得到了验证，循环冷却水在经过60min的超声处理后，其中的水华鱼腥藻的藻细胞密度由1×10⁷ mL⁻¹大幅降至1×10⁶ mL⁻¹。Hulsmans等^[25]在中试规模的灭菌应用中发现超声法发生器功率、冷却水体积、流速以及初始细菌浓度等因素都会对最终的灭菌效率产生影响。张帆等^[26]的研究显示使用声强为0.30W/cm²，频率为28/40kHz的混合频率的超声参数能够在60min的处理后使得灭菌率达到94.6%。由于超声频率、功率以及作用面积直接决定灭菌除垢效果，超声发射机需要保证较大的作用面积的同时维持高功率，这也使得超声处理设备具有运行成本高（约24元/t）、处理能力有限（<50t/h）的应用缺陷。针对这些问题，大功率超声波换能器、群脉冲宽度连续可调的超声发射机的开发以及超声与其他化学处理技术的耦合

表1 黄河流域部分电厂循环冷却水的水质特性

电厂名称	补充水类型	氯离子	硬度	碱度	pH值	浓缩倍数	数据来源
兰州第二热电厂	地表水	69mg/L	8.14mmol/L	6.15mmol/L	8.71	2.3	文献[9]
内蒙古包钢热电厂	地表水	352mg/L	共1050mg/L		8.93	3.51	文献[11]
内蒙古国华准格尔电厂	地表水	115mg/L	80.85mg/L	262.4mg/L	—	4.5	文献[12]
神华准能发电厂	地表水	180mg/L	5.26mmol/L	3.3mmol/L	7.81	—	文献[13]
内蒙古蒙达发电厂	地表水	371mg/L	—	—	—	—	文献[14]
乌鲁木齐发电厂	地表水	381.6mg/L	707mg/L	237.7mg/L	8.48	—	文献[15]
河北某发电厂	地表水	305.21mg/L	507mg/L	260mg/L	—	—	文献[16]
河北国华定州电厂	地下水	16.11mg/L	4.7mmol/L	3.4mmol/L	8.26	<4	文献[17]
河南鹤壁鹤淇发电厂	城市中水	75~120mg/L	230~440mg/L	290~440mg/L	—	4.85	文献[18]
邢台国泰发电厂	城市中水	90~100mg/L	600~700mg/L	400~700mg/L	7	—	文献[19]
山东某电厂	城市中水	154mg/L	3.7mmol/L	1mmol/L	8.21	5.28	文献[20]

将会成为未来超声处理技术研究的重点。

3.2 电磁脉冲法

电磁脉冲技术由于灭菌效率高且无需外源投加化学药剂,被认为是一种新型绿色环保的除菌技术。电磁脉冲技术是通过向浸没在水体中的脉冲发生线圈反复通、断直流脉冲电流以产生高压脉冲磁场,在影响微生物细胞膜的跨膜电位、功能酶的活性、遗传物质的特性的同时,通过破坏水分子中连接的氢氧键生成具有灭活功能的活性氧(O^2 、 H_2O_2 等),进而达到缓蚀抑菌的目的。大量文献报道指出脉冲磁场能够有效灭活循环冷却水中的异养菌,其中脉冲频率^[27]、输出电压^[28]、相对流动方向^[29]等条件会通过影响方波的形成以及细菌停留时间影响系统的除菌效率。

早在2012年,武红梅等^[28]就发现当方波扫频范围在100~1000Hz、输出电压为3V时,冷却循环水中的异养菌灭活率最高可达到78.8%,同时随着温度(25℃~45℃)以及单次作用时间(5~15s)的上升,电厂循环冷却水中异养菌灭活率也随之上升。Gao等^[30]则将高压静电场与变频脉冲电磁场耦合实现了对循环冷却水的协同灭菌处理。试验发现30℃的循环冷却水,在输出电压为4000V的高压静电场以及脉冲频率为1000Hz,输出电压为10V的脉冲电磁场条件下处理10小时后,灭菌率能够超过90%。在高硬度的黄河流域电厂冷却水处理中,电磁脉冲设备能够通过改变水中晶体结晶形式,使碳酸盐不易附着在管道及设备上,缓解循环冷却水系统的结垢问题。尽管性能优异,但由于设备结构复杂且其所产生的单位容积能量需要超过特定阈值,电磁脉冲灭菌技术仍然存在着放大化困难、工作精度要求高、运行能耗大等应用限制因素。目前,电磁脉冲技术由于具有设备构件复杂、处理成本高(约60元/t)等劣势,其应用于循环冷却水处理领域多局限于小试或中试规模的实验,具有高效灭菌能力的脉冲波形与实际循环冷却水中电场强度分布均匀的设备构造也还需进一步探究。

3.3 电解法

电解灭菌过程是一种基于电化学反应的绿色杀菌工艺,已被广泛应用于处理油田废水、海水冷却水等工业循环水的处理中^[31]。如图2所示,通过在循环冷却水系统中放置阴阳两极电极板并接通电流,电解装置能够将循环冷却水中的Cl⁻、H₂O等成分转化为活性氧、次氯酸等具有灭菌活性的物质,进而实现杀菌缓蚀的功能。因此电解法作为一种脱氯技术在高氯离子浓度的循环冷却水灭菌缓蚀处理中具有较大优势,既能够降低系统中腐蚀性氯离子的浓度,又能生成足够量的灭菌产物。

根据施加电流密度的大小,电解技术又可分为强电解和微电解两种工艺。在淮浙煤电凤台发电厂,颜亦磊等^[32]将10台由电极、刮刀、马达构成的电解处理单元放入600MW发电机组的循环冷却水系统中,发现当额定电流升至600A时,处理单元出水口处的强氧化性灭菌物质的浓度

稳定在0.15mg/L,使得整体系统中硫酸盐还原菌、铁细菌和异养菌的数量始终低于20mL⁻¹、40mL⁻¹、1.5×10⁴ mL⁻¹,较投加杀生剂的试验组获得了更加稳定高效的灭菌效果。Zhang等^[33]则对电解处理单元的电极材料进行了进一步优化,选用涂布有钨和铱的钛板作为阳极,不锈钢板作为阴极制备出工作体积为12L的电解池用于处理模拟循环冷却水。当电流密度为10.7mA/cm²时,15min的微电解处理使得水中的大肠杆菌数量从5.6×10⁵ mL⁻¹下降至1mL⁻¹,灭菌率达到了99.99%,展现出极强的灭菌效能。然而,腐蚀性微生物的快速繁殖被发现并不能通过连续或间歇式微电解有效控制^[34],Zhao等^[35]通过向电解系统中投加0.1mg/L的余氯,使得电解场与余氯产生协同灭菌效应,异养菌、硫酸盐还原菌和铁细菌在12天的处理后分别减少了55%、67.1%和50%,超过了单独投加0.7mg/L余氯的除菌效率。余氯电解产生的强氧化性物质、电场力对细菌的驱动效应以及电极表面的过酸过碱环境被认为是电解池灭活效率大幅提升的主要原因。电解法由于设备需求相对简单,与其他物理处理方法相比具有处理规模大(>100t/h)、处理成本低(约0.03元/t)的优势。然而如何提升处理效率的稳定性、减少电极材料的损耗与更换频率也成为电解技术的发展方向。

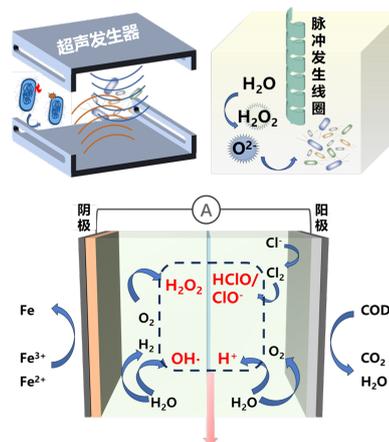


图2 超声法、电磁脉冲法及电解法的机理示意图

4 化学处理技术

化学处理技术,通常是指通过向循环冷却水中投加具有灭菌作用或金属保护功能的化学制剂,以实现灭菌、缓蚀的技术。各种物理处理技术在处理循环冷却水的过程中往往需要庞大的能量输入,同时在实际应用中也需要定制大型处理设备,因此具有能耗高、成本贵、维护难等现实问题。化学处理技术由于仅需通过人工或管道向冷却水系统中定期投加一定量的缓蚀剂和杀生剂,而成为目前主流的循环冷却水处理工艺。

4.1 缓蚀剂

缓蚀剂是一种在固体管道表面具有成膜或螯合作用能力的保护剂,通过与介质中的水和离子反应在金属表面覆盖

上一层膜（氧化物膜、沉淀物膜或吸附膜），最终达到管壁与系统中腐蚀性微生物及其分泌物隔绝的目的。早在19世纪40年代，磷酸盐、硅酸盐等无机缓蚀剂就被报道可以通过作为金属铝的缓蚀剂用于冷却水系统中^[36]。磷酸盐可以在与冷却水中Ca²⁺、Mg²⁺等二价金属离子络合在金属表面形成沉积物膜的同时，与溶解氧结合形成氧化物膜，共同起到缓蚀作用，而硅酸盐则主要通过在水中形成致密而坚韧的胶体并与金属表面形成氢键连接形成隔离层。此外，常见的无机盐缓蚀剂还包括铬酸盐^[37]、钼酸盐^[38]、亚硝酸盐^[39]、锌盐^[40]等，它们都能够通过在阴极或阳极降低电化学腐蚀速率进而对金属管壁形成保护。近年来，有机化合物在循环冷却水系统中所具有的缓蚀潜力也被不断挖掘。脂肪酰胺、吡啶类、咪唑类等有机缓蚀剂主要通过借助杂原子中的未成键电子以及侧链和芳香环中的 π 电子，与金属表面形成配位键吸附形成疏水膜，进而阻隔并抑制腐蚀作用^[41]。

有机或无机缓蚀剂大多都含有磷或其他金属元素，使用后的系统出水均需要进行进一步深度处理才能达到排放标准，因此可生物降解、低毒性、低生物积累性的绿色缓蚀剂开发逐渐成为热点研究方向。如表2所示，植物提取物、自然聚合物，碳点等绿色缓蚀剂在实验室规模的试验中都被证明具有良好的缓蚀效果，具有应用于循环冷却水中的潜力，但由于材料来源、提取成本以及有效剂量等因素，目前尚不能够在实际循环冷却水处理中应用^[42]。聚天冬氨酸（PASP）作为一种氨基酸衍生物，由于具有制备简单、生产成本低等优势，已被作为绿色缓蚀剂广泛应用于循环冷却水系统中。为了进一步提升PASP的缓蚀性能，研究发现可以将其他基团或物质通过开环反应接枝在PASP的前聚体聚琥珀酰亚胺上对化合物进行改性。Liu等^[43]就通过引入缩水甘油酸制备出改性PASP，与未改性的PASP相比，500mg/L的PASP对Q235钢的缓蚀效率提升了12.64%~85.17%。由于大部分的缓蚀剂无法有效抑制介质中微生物的繁殖，所以缓蚀剂起到的隔绝作用并不能从根本上缓解微生物造成的腐蚀现象，如何提升缓蚀剂的灭菌能力也成为新型缓蚀剂研发的重要方向。

表2 新型绿色缓蚀剂的缓蚀效果

序号	金属类型	投加浓度	最高缓蚀效率	数据来源
柚子皮提取物	低碳钢	5g/L	92.8%	文献[44]
葛根叶提取物	低碳钢	500mg/L	94.37%	文献[45]
大豆提取物	Q235钢	300mg/L	98.0%	文献[46]
鹿嘴兰提取物	Q235钢	160mg/L	97.7%	文献[47]
牛肝菌提取物	低碳钢	1000ppm	99.5%	文献[48]
木薯淀粉三元接枝共聚物	冷轧钢	50mg/L	97.2%	文献[49]
改性红薯淀粉	镀锌钢	700mg/L	64.26%	文献[50]
氮掺杂碳量子点	Q235钢	150mg/L	95.4%	文献[51]

4.2 杀生剂

杀生剂通过破坏细菌的细胞结构抑制微生物的生长与繁殖，可以根据作用机理分为以NaClO、液氯、O₃为代表的氧化性杀生剂和以季铵盐（QAC）、异噻唑啉酮为代表的非氧化性杀生剂。氧化性杀生剂主要是通过生成能够直接破坏细胞壁并使细胞内蛋白失活的强氧化性物质来实现灭菌的功能^[52]。Su等^[53]的研究表明，尽管NaClO在无菌水中会提升碳钢表面的极化电阻，加速碳钢的化学腐蚀，但在高硬度与碱度的循环水中，能够在碳钢表面形成一层保护性氧化膜的同时，降低腐蚀性细菌的多样性和生物量，最终达到灭菌缓蚀的效果。

尽管强氧化剂具有良好的抑菌效果，但长期使用产生的强毒性、难降解的消毒副产物会对生态环境和公共卫生安全造成威胁，因此更多经济性高、安全性强、环境友好型的杀生剂被不断开发。早在20世纪30年代，季铵盐就被作为表面活性剂和杀生剂用于水处理中，它是一种由疏水性的N-烷基链与带正电的季铵盐氮结合形成的化合物。当季铵盐与细菌接触后，尾部的疏水性物质会与细胞外部的疏水膜结合，同时带正电的头部与细胞膜表面带负电的磷脂连接。随着浓度的升高，大量的季铵盐分子混合形成胶束聚合体进而破坏细胞膜的完整性，最终致使细胞器的泄露以及细菌整体的失活^[54]。此外，QAC与氧化性杀生剂的联用也能产生较大的协同杀菌效应，Rahmani等^[55]对比了添加QAC前后，在复合化学制剂中仅用NaClO作为杀生剂对循环冷却水中微生物腐蚀与黏泥生成等现象的控制效果，30天的挂片试验结果显示含有QAC的复合制剂使得碳钢的腐蚀效率和沉积质量较原始制剂分别降低了85.1%和91.8%至1.4mpy和1.54mg/cm²。此外，异噻唑啉以及含异噻唑核的化合物作为一类具有亲电活性的广谱灭菌剂，也已经被广泛应用于纺织品、化妆品等行业的工业水处理中。异噻唑啉类化合物在扩散进入真菌或细菌的细胞壁和细胞膜后，其含有的N-S键上的缺电子硫能够与胞内氨基酸或遗传物质中的亲核基团（巯基、羟基等）反应，通过破坏功能酶的活性或是DNA结构，阻碍微生物的代谢繁衍活动，最终导致细胞死亡^[56,57]。

4.3 复合化学制剂

由于循环冷却水系统中管道污垢遍布、水质环境多变、微生物成分复杂，经常同时存在多种灭菌缓蚀需求，单一种类的缓蚀剂或杀生剂往往不能达到最佳的除菌缓蚀效果。因此，在实际应用中有机磷酸盐，多元共聚物和缓蚀剂常被按一定比例混合，使其相互协同灭菌缓蚀，进而形成耦合处理效应。此外针对不同的水质条件，复合化学制剂的配比能够及时调整，以达到最佳的缓蚀阻垢灭菌效果。为了直接利用河北唐山曹妃甸区周边腐蚀性极强的海水作为循环冷却水，崔青倩等^[58]将羟基乙二膦酸（HEDP）、2-羟基膦酰基乙酸（HPAA）、锌盐、葡萄糖酸钠和磷酸混合配置出名为RP-HS的缓蚀阻垢剂配方，其对碳钢试片的缓蚀率达

到 96.9%，远超单独使用锌盐的处理效果。此外，Liu 等^[59]也通过试验发现 2mg/L 锌盐，20mg/L PASP，40mg/L ATMP 和 80mg/L BDTAC 组合制备的复合制剂在 40℃ 的模拟循环冷却水中获得了 91.59% 的缓蚀率和 98.99% 的灭菌率，处理效果较单独投加等量的 PSAP 或 ATMP 均有超过 50% 的效率提升。为了制备出更加高效的低磷复合化学制剂，姜亚玲等^[60]基于 PASP、PAA、锌盐和 2-磷酸基-1,2,4-三羧酸丁烷 (PBTCA) 四种试剂设计了协同正交实验获得了阻 CaCO₃ 垢性能较 PASP 单剂高 32.29% 的复配试剂。

作为目前主流的处理手段，中国招标与采购网的中标数据显示，随着复配药剂的不断优化以及产量的持续扩大，化学制剂投加处理技术的吨水处理成本由 2002 年的 0.02 元下降至 2022 年的 0.002 元。因此，尽管投加试剂会对循环冷却水体带来外源污染，复合化学制剂处理技术仍然是经济性最强、处理规模最大的处理技术，新一代成本低廉的低磷甚至无磷的复合化学制剂的研制也将会为解决化学制剂投加技术的污染问题提供新的解决方案。

5 生物处理技术

生物处理技术是一种将循环冷却水系统视作一类微污染的水体，通过定期加入生物酶和复合微生物制剂解决循环冷却水系统中结垢、腐蚀和微生物滋生等问题的技术。循环冷却水的生物处理技术由于无需额外使用电力、投加物中不含磷元素等营养物质、制备成本较低等优势被认为是最具潜力的绿色冷却水处理工艺。

5.1 生物酶

生物酶是一种由微生物分泌的可生物降解的蛋白质，循环冷却水处理中常用的生物酶包括溶菌酶、过氧化氢酶、淀粉酶、胰蛋白酶等。生物酶一方面通过其含有蛋白的羧基与黄河流域电厂循环冷却水中高浓度的 Mg²⁺、Ca²⁺ 络合增溶并形成絮凝沉淀物降低系统中结垢风险，另一方面通过影响金属表面的腐蚀过程，减缓管道的腐蚀速率。生物酶在除菌缓蚀的过程中主要具有两类功能，灭活细菌以及分解生物黏泥 (图 3)。溶菌酶是通过作用于 β-1,4 糖苷键将细胞壁组分多糖分解为可溶性糖肽导致细胞壁的溶解，进而实现灭活。而过氧化氢酶、α-淀粉酶和胰蛋白酶等生物酶都是具有催化氧化功能的蛋白质，它们通过水解蛋白质或能够将黏泥中富含的蛋白质和多糖分解为小分子有机物或二氧化碳和水等无机物，来最终实现对生物黏泥的分解。

段成龙等^[61]探究了溶菌酶、过氧化氢酶、脂肪酶、漆酶这四类生物酶对循环冷却水中碳钢的缓蚀效果，结果显示全部四种生物酶在单独投加时均能够起到缓蚀作用，其中 20mg/L 的溶菌酶 (酶活力 > 4 万单位/mg) 获得了最佳的缓蚀效果，腐蚀速率较空白组下降了 90% 至 0.02mm/a。同时，针对化工厂中含油脂的循环冷却水，通过正交实验验证出由 40mg/L 溶菌酶、50mg/L 聚天冬氨酸和 70mg/L 脂肪酶构

成的复合生物酶具有最佳的抑菌性能，缓蚀率达到 95%。尽管在缓蚀方面表现出色，溶菌酶在对生物黏泥的去除效果上并不理想。陈传敏等^[62]发现单一 α-淀粉酶的生物黏泥去除率是溶菌酶的近两倍，达到 26.33%。此外，试验也发现通过将 α-淀粉酶、溶菌酶和胰蛋白酶以 2 : 1 : 1 的比例混合得到的复合生物酶具有最低的活性减少率 (44.74%) 和最高的黏泥去除率 (30.49%)。生物酶法作为生物法具有处理规模大、投加污染小等显著优势，金陵石化炼油厂循环水处理项目中其使用成本约为 0.625 元/(t·h)。

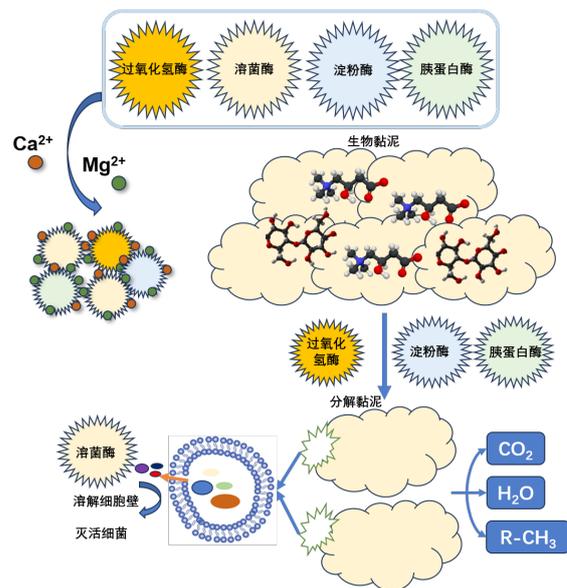


图 3 复合生物酶抗菌缓蚀的机理示意图

5.2 复合微生物制剂

不同于直接投加生物酶来软化管壁堆积的水垢，复合微生物制剂技术则是通过向水中投加混合菌剂，利用生物降解、生物竞争排除、获取优势生态位等方式控制整体冷却循环水系统中微生物和藻类繁殖以及硝化反应的速率，进而使得设备的酸性腐蚀、碱度能达到一个稳定的契合点。复合微生物制剂中的功能菌种主要包含以下四类：①能够产生功能酶的微生物：这类微生物通过高效分泌生物酶实现溶垢除泥，如纺锤形赖氨酸芽孢杆菌 (*Lysinibacillus boronitolerans*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*) 等。②能够与腐蚀性微生物形成底物竞争并抢占其优势生态位的微生物，如可以通过快速消耗水中溶解氧抑制好氧型腐蚀性微生物生长的好氧菌，能够快速降解 COD 的芽孢杆菌等。③能够降低水体碱度的微生物，如能够转化 NH₄⁺-N 产酸的硝化菌 (*nitro bacteria*) 以及代谢产酸的乳酸菌等，它们在缓解水体 pH 的增长中起到十分重要的作用。王宇等^[63]的实验表明在基础生物组成相同且投加量 (200mg/L) 一致条件下，含乳酸菌的生物制剂试验组较对比组年污垢热阻和极限浓缩倍数分别降低了 18.2% 至 1.6012 × 10⁻⁴ m²·℃/W 和增长了 13.7% 至 3.66 倍。④能够干扰生物膜形成的微生

物：苏云金芽孢杆菌 (*Bacillus thuringiensis*) 等微生物可以通过降解 AHLs 信号分子干扰生物膜的形成^[64]。面对高氯离子、高碱度的黄河流域电厂循环冷却水，可以通过增加产酸菌和脱氯菌的比例在适应特殊水质。

Chen 等^[65]使用主要由硝化菌、枯草芽孢杆菌、光合菌 (photosynthetic bacteria) 和脱氮硫杆菌 (*Thiobacillus denitrificans*) 组成的生物制剂作为外源投加物，成功处理以城市中水作为补充水源的模拟工业冷却循环水系统。Q235 碳钢挂片在含生物菌剂的模拟循环水中的腐蚀速率较空白组降低了 99.69% 至 0.0034mm/a，在实际循环水中的腐蚀速率也仅为 0.0654mm/a，低于国家标准要求的 0.0750mm/a。生物测序结果显示，在第 1、14、26 天的水样中，主要功能菌属的总丰度虽然呈现下降趋势，分别为 74.64%、51.57% 和 39.96%，但仍然能够作为优势菌种发挥抑菌缓蚀效能。如图 4 所示，菌剂中的枯草芽孢杆菌能够在金属表面生成一层厚而致密的生物膜保护内侧金属，同时脱氮硫杆菌能够在氧化硫酸盐的过程中将硝酸盐还原为氮气，进而抑制了代谢产物为 H₂S 的硫酸盐还原菌对金属材料的电化学腐蚀过程^[65]。

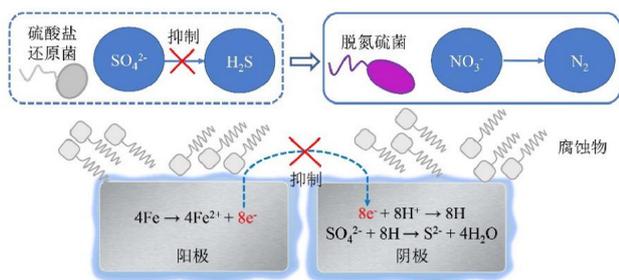


图 4 生物菌剂对金属材料的缓蚀机理示意图

王晖等^[66]则单独选取军团菌作为研究对象，探究了主要由粪肠球菌 (*Enterococcus faecalis*, 35.08%)、布氏乳杆菌 (*Lactobacillus buchneri*, 23.25%)、干酪乳杆菌 (*Lactobacillus casei*, 33.76%) 和乳杆菌 (*Lactobacillus*, 6.82%) 组成的微生物制剂对循环冷却水中军团菌的灭活效果。45 天的模拟实验结果显示，接种了 1‰ 复合菌剂的试验组在显著提升系统 COD 去除效率，有效抑制碱液富集的同时，使得军团菌的数量由 9.7×10^3 CFU/mL 降低至 4.3×10^3 CFU/mL 反应器中，去除率达到了 55.67%。水质分析以及微生物群落变化结果表明，乳杆菌的酸性代谢产物乳酸以及外源微生物与军团菌之间的底物竞争是微生物制剂抑菌缓蚀作用的主要机理。为了在实现抑菌功能的同时解决水垢堆积的问题，易哲等^[67]向复合菌剂中引入了纺锤形赖氨酸芽孢杆菌，这类芽孢杆菌能够大量分泌具有溶蚀水垢功能的碳酸酐酶。通过对比投加化学药剂和生物菌剂后的循环冷却水对不锈钢、黄铜以及碳钢挂片的腐蚀效果发现，生物菌剂均具有优于化学缓蚀阻垢剂的处理效果，其中换热管进口端处模拟运行 30 天后的腐蚀率 (0.0613mm/a) 和污垢沉积率较化学试剂组分别降低了 14.4% 和 17.3%。高通量测序结果则

显示，尽管补充水和空气中会裹挟大量外源微生物进入循环水并对系统中的微生物群落产生冲击，生物制剂中的三种功能菌种仍然能够在前 15 天内维持较高丰度 (> 60.69%)，占据了优势生态位，这也极大地降低了加药频率。在硝酸生产车间循环冷却水处理的实际应用中，换热器底部水槽和冷却塔集水池处的挂片腐蚀以及污垢沉积现象都得到了有效缓解并均满足国家标准，展现出了良好的应用推广潜力。叶姜瑜课题组利用纺锤形赖氨酸芽孢杆菌的卓越除垢性能，创造了一种全新的生物无磷缓蚀阻垢剂，并成功将其应用于神华宁夏煤业集团公司的甲醇厂循环冷却水处理系统，有效提升了系统中的水质条件，显著减少了管理维护以及污水处理的费用，取得了出色的减补减排效果。国家能源集团煤焦化公司西来峰分公司焦油厂冷却循环水的处理过程中每月投加循环冷却系统中保有水量 0.01% (即 100kg) 的主要成分为 COD 降解菌、高效絮凝菌和氨氮分解菌的菌剂^[68]，冷却水在 pH 值、浊度、COD、硬度等水质指标上均得到有效提升，使用菌剂处理的吨水处理成本约为 0.069 元。

生物处理技术作为一种新型循环冷却水处理技术，相比物理处理技术的高耗能以及化学法的高污染风险，在运行成本、处理效率、适用场景以及环保排放等方面具有明显优势。在实际应用中为了避免功能菌群过量繁殖造成外源污染，通常采用少量多次的投加策略。此外生物酶与微生物易受温度、酸碱性和外源污染物影响，高效稳定的生物酶合成与功能菌种筛选会是生物处理技术未来的发展方向。

6 结论

为了降低电厂水资源消耗，提升循环冷却水系统的稳定性，亟须解决黄河流域电厂循环冷却水中氯离子浓度高、硬度大、碱度高的水质问题。

①在处理规模较小 (< 100t/h)，水体碱度、硬度较高的循环冷却水系统中，超声法和电磁脉冲法能够有效降低管壁结垢风险。②电解法在氯离子浓度较高的黄河流域电厂循环冷却水处理中，不仅能实现一定的处理规模 (100~500t/h)，而且能充分转化利用氯离子实现水体的灭菌净化。③在大规模 (> 3000t/h) 的黄河流域电厂循环冷却水处理中，复合化学制剂法具备明显的成本优势，而生物酶法和复合微生物制剂法作为更加绿色、灵活、高效的新型处理技术仍然具有很大的应用潜力。

7 展望

①在保持除菌缓蚀性能的基础上，提升现有处理技术本身的处理效率以及实用性。通过材料改性、设备升级与放大化、工艺改造等手段提升单项处理技术自身针对黄河流域电厂循环冷却水水质的处理效率。②通过复合处理技术的组合优化，开发不同药剂之间以及处理技术之间的协同增效效应。利用振动增加接触频率、超声促进分散均匀等耦合效应，通过多因素响应面分析等分析手段，组合出高效稳定的处理

手段。③研发新型绿色无磷复合制剂,探究高效无磷阻垢剂的低成本制备方法,提升绿色复合化学制剂的经济性和实用性。④通过高通量筛选、定向筛选等手段,培育筛选出处理能力更强、适用范围更广的生物酶与功能微生物。使用高氯离子浓度、高硬度、碱度的培养基富集能够适应特殊水质的功能微生物,克服现有生物处理技术固有的劣势,降低处理成本。

参考文献

- [1] 王强,徐向阳.黄河流域现代煤化工产业资源和环境承载力分析[J].洁净煤技术,2021,27(S2):328-332.
- [2] 马诗萍,张文忠.黄河流域电力产业时空发展格局及绿色化发展路径[J].中国科学院院刊,2020,35(1):86-98.
- [3] 白璐,孙园园,赵学涛,等.黄河流域水污染排放特征及污染集聚格局分析[J].环境科学研究,2020,33(12):2683-2694.
- [4] 彭少明,郑小康,王煜,等.黄河流域水资源—能源—粮食的协同优化[J].水科学进展,2017,28(5):681-690.
- [5] 赵丹丹,曹顺安,陈东,等.电解技术在循环冷却水处理中的应用研究进展[J].热力发电,2018,47(6):1-7.
- [6] 陈康,李祖强,韩文荃,等.工业循环水除菌技术综述[J].当代化工研究,2022(24):40-42.
- [7] Yanglin H, Chuanmin C, Songtao L. State of art bio-materials as scale inhibitors in recirculating cooling water system: a review article[J]. Water Science & Technology, 2022,85(5).
- [8] Guo X, Christsam J J S, Yamin C, et al. Scale Inhibitors for Industrial Circulating Water Systems: A Review[J]. Journal of Water Chemistry and Technology, 2022,43(6).
- [9] 张丽华,张振达.兰州第二热电厂循环水节水与防垢防腐的研究[J].热力发电,2004(6):65-67.
- [10] Di Pippo F, Di Gregorio L, Congestri R, et al. Biofilm growth and control in cooling water industrial systems[J]. FEMS microbiology ecology,2018,94(5).
- [11] 吴小原,丁一群.包钢热电厂CCPP循环水系统优化运行的研究[J].包钢科技,2012,38(3):72-75.
- [12] 张鹏,刘俊陶.准格尔电厂#1#2机组利用中水可行性分析[J].内燃机与配件,2017(19):93-94.
- [13] 金春野.黄河水作循环水补充水在发电厂的应用[J].内蒙古环境科学,2008(2):53-56.
- [14] 孙福贵,任锦秀,祁利明.以黄河水为循环冷却水的分析与探讨[J].内蒙古电力技术,2004(4):5-7.
- [15] 杜天悦,金燕,罗旭.电厂循环水系统中氯离子容许浓度研究[J].全面腐蚀控制,2017,31(8):63-65.
- [16] 许振华,李会鹏,张建华,等.结晶软化处理技术用于电厂循环水补充水处理的试验研究[J].应用能源技术,2020(9):40-42.
- [17] 郑少昌,陈颖敏.国华定州电厂循环冷却水阻垢缓蚀试验研究[J].电力科技与环保,2019,35(4):27-31.
- [18] 冷守琴,李志,黄飞,等.臭氧处理电厂循环冷却水的应用[J].电力科技与环保,2021,37(5):8-14.
- [19] 韩强,张久志,李萍.市政中水回用电厂循环水系统药剂开发与应用[J].山东化工,2018,47(4):75-78.
- [20] 李艳萍,李勇,许立国.火电厂循环冷却水阻垢剂效果评价及应用[J].山东电力技术,2012(6):68-71.
- [21] Chepurnoi M. Influence of ultrasound on decrease of scale formation during evaporation of sugar solutions[J]. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniĭ, Pishchevaya Tekhnologiya, 1990(4):68-70.
- [22] 郭浩,金永龙,何志军,等.高炉循环冷却水的超声波处理[J].钢铁,2012,47(4):89-92.
- [23] Duan B, Shao X, Han Y, et al. Mechanism and application of ultrasound-enhanced bacteriostasis[J]. Journal of Cleaner Production, 2021,290:125750.
- [24] 徐敏,葛建团,卢洪虎.超声去除循环冷却水中水华鱼腥藻的研究[J].兰州交通大学学报,2008,27(6):57-59.
- [25] Hulsmans A, Joris K, Lambert N, et al. Evaluation of process parameters of ultrasonic treatment of bacterial suspensions in a pilot scale water disinfection system[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010,17(6):1004-1009.
- [26] 张帆,吕效平,韩萍芳,等.超声用于循环冷却水灭菌[J].化工进展,2011,30(7):1431-1474.
- [27] 薛金英,刘智安,武红梅,等.低频脉冲磁场对电厂循环冷却水异养菌的影响[J].工业水处理,2012,32(2):24-27.
- [28] 武红梅,刘智安,薛金英,等.脉冲磁场对电厂循环冷却水中异养菌的灭活[J].环境工程学报,2012,6(4):1113-1116.
- [29] Liu Z, Gao X, Zhao J, et al. The sterilization effect of solenoid magnetic field direction on heterotrophic bacteria in circulating cooling water[J]. Procedia engineering, 2017,174:1296-1302.
- [30] Gao X, Liu Z, Zhao J. The Sterilization Effect of Cooperative Treatment of High Voltage Electrostatic Field and Variable Frequency Pulsed Electromagnetic Field on Heterotrophic Bacteria in Circulating Cooling Water; proceedings of the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, F, 2018 [C]. IOP Publishing.
- [31] 张化冰,酆和生.电解活性氯杀菌在水处理中的研究进展[J].绿色科技,2014(2):190-192.
- [32] 颜亦磊,刘绍强,朱朝阳,等.大型循环冷却水电解处理杀菌性能的研究[J].工业水处理,2018,38(11):109-112.
- [33] Zhang G, Qiu Y, Yang X, et al. Electrolytic treatment of industrial circulating cooling water using titanium—ruthenium—iridium anode and stainless steel cathode[J]. Desalination and Water Treatment, 2015,56(4):905-911.
- [34] 赵世鑫.电解处理对工业循环水腐蚀行为影响研究[D].大连:大连理工大学,2022.
- [35] Zhao S, Wang L, Sun W, et al. Synergistic sterilization effects produced by weak electrolysis process in simulated industrial circulating cooling

- water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,292:121011.
- [36] Eldredge G, Mears R. Inhibitors of Corrosion of Aluminum[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1945,37(8):736-741.
- [37] Zehra S, Mobin M, Aslam J. Chromates as corrosion inhibitors[M]. *Inorganic Anticorrosive Materials*. Elsevier. 2022:251-268.
- [38] Vukasovich M, Farr J. Molybdate in corrosion inhibition—A review[J]. *Polyhedron*, 1986,5(1-2):551-559.
- [39] Karim S, Mustafa C, Assaduzzaman M, et al. Effect of nitrate ion on corrosion inhibition of mild steel in simulated cooling water[J]. *Chemical Engineering Research Bulletin*, 2010,14(2):87-91.
- [40] Sabzi R, Arefinia R. Investigation of zinc as a scale and corrosion inhibitor of carbon steel in artificial seawater[J]. *Corrosion Science*, 2019,153:292-300.
- [41] Verma C, Quraishi M, Rhee K Y. Electronic effect vs. Molecular size effect: Experimental and computational based designing of potential corrosion inhibitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,430:132645.
- [42] Huang L, Chen W-Q, Wang S-S, et al. Starch, cellulose and plant extracts as green inhibitors of metal corrosion: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022,20(5):3235-3264.
- [43] Liu X, Gao Y, Gao Y, et al. Synthesis of polyaspartic acid-glycidyl adduct and evaluation of its scale inhibition performance and corrosion inhibition capacity for Q235 steel applications[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022:104515.
- [44] Lin B-L, Shao J-J, Xu Y-Y, et al. Adsorption and corrosion of renewable inhibitor of Pomelo peel extract for mild steel in phosphoric acid solution[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021,14(5):103114.
- [45] Wang X, Zhang Q, Jiang H, et al. Pueraria lobata leaf extract as green corrosion inhibitor for low carbon steel in 1.0 M HCl solution[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2021,47:1051-1069.
- [46] Wan S, Wei H, Quan R, et al. Soybean extract firstly used as a green corrosion inhibitor with high efficacy and yield for carbon steel in acidic medium[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022,187:115354.
- [47] Huang L, Liu Y, Wang Z-M, et al. Exploration of procyanidin C1 from *Uncaria laevigata* as a green corrosion inhibitor in industry: Electrochemical assessment, theoretical simulation, and environmental safety[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023,318:123950.
- [48] Mohammadi Z, Rahsepar M. The use of green *Bistorta Officinalis* extract for effective inhibition of corrosion and scale formation problems in cooling water system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019,770:669-678.
- [49] Li X, Deng S, Lin T, et al. Cassava starch ternary graft copolymer as a corrosion inhibitor for steel in HCl solution[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020,9(2):2196-2207.
- [50] Anyiam C, Ogbobe O, Oguzie E, et al. Corrosion inhibition of galvanized steel in hydrochloric acid medium by a physically modified starch[J]. *SN Applied Sciences*, 2020(2):1-11.
- [51] Zhu M, Guo L, He Z, et al. Insights into the newly synthesized N-doped carbon dots for Q235 steel corrosion retardation in acidizing media: A detailed multidimensional study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022,608:2039-2049.
- [52] Yoo J-H. Review of disinfection and sterilization—back to the basics[J]. *Infection & chemotherapy*, 2018,50(2):101-109.
- [53] Su W, Tian Y, Peng S. The influence of sodium hypochlorite biocide on the corrosion of carbon steel in reclaimed water used as circulating cooling water [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 315: 95-103.
- [54] Gilbert P, Moore L. Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet[J]. *Journal of applied microbiology*, 2005,99(4):703-715.
- [55] Rahmani K, Jadidian R, Haghtalab S. Evaluation of inhibitors and biocides on the corrosion, scaling and biofouling control of carbon steel and copper–nickel alloys in a power plant cooling water system[J]. *Desalination*, 2016,393:174-185.
- [56] Silva V, Silva C, Soares P, et al. Isothiazolinone biocides: chemistry, biological, and toxicity profiles[J]. *Molecules*, 2020,25(4):991.
- [57] Williams T M. The mechanism of action of isothiazolone biocide; proceedings of the CORROSION 2006, F, 2006 [C]. OnePetro.
- [58] 赓青倩,傅晓萍,孙飞,等.海水循环冷却水阻垢缓蚀剂研究[J].*应用化工*,2023,52(3):964-967.
- [59] Liu F, Lu X, Yang W, et al. Optimizations of inhibitors compounding and applied conditions in simulated circulating cooling water system[J]. *Desalination*, 2013,313:18-27.
- [60] 姜亚玲,吕小改,岑世宏,等.聚天冬氨酸与聚丙烯酸等协同作用的缓蚀阻垢性能研究[J].*河南化工*,2020,37(4):11-14.
- [61] 段成龙,尚东华,刘博文,等.生物酶在循环冷却水中的缓蚀作用研究[J].*广州化工*,2013,41(22):64-70.
- [62] 陈传敏,王宇,刘松涛,等.生物酶对电厂循环冷却水生物黏泥的处理效果[J].*中国给水排水*,2021,37(7):101-106.
- [63] 王宇.城市中水用于循环冷却水生物处理技术研究[D].北京:华北电力大学,2020.
- [64] 谭旋.群体淬灭细菌对循环冷却水系统中水质和微生物成膜及多样性影响研究[D].重庆:重庆大学,2014.
- [65] Chen C, Wang Y, Liu S, et al. Research on the application of compound microorganism preparation in reusing urban reclaimed water in circulating cooling water system[J]. *Water Science and Technology*, 2019,80(9):1763-1773.
- [66] 王晖.微生物菌剂对循环水系统中军团菌的生长抑制研究[D].重庆:重庆大学,2020.
- [67] 易哲.生物缓蚀阻垢剂在循环冷却水处理中的研究[D].重庆:重庆大学,2017.
- [68] 贺心才,韩永亮,邬海龙.生物制剂在循环冷却水系统中的应用与研究[J].*燃料与化工*,2023,54(2):26-32.