



移动扫码阅读

高明龙,贾媛,夏立全,等.非常规天然气采出水处理现状及建议[J].能源环境保护,2020,34(2):8-13.  
GAO Minglong, JIA Yuan, XIA Liquan, et al. Current situation of treatment of unconventional natural gas produced water [J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(2) :8-13.

# 非常规天然气采出水处理现状及建议

高明龙<sup>1,2,3</sup>,贾媛<sup>1,2,3</sup>,夏立全<sup>1,2,3</sup>,马栋<sup>1,2,3</sup>

(1.煤炭科学技术研究院有限公司,北京 100013;  
2.煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013;  
3.国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室,北京 100013)

**摘要:**介绍了非常规天然气采出水水质特点与回用要求,分析了预处理、二级处理、脱盐处理等单元的技术研究进展与潜在问题。分析认为:非常规天然气采出水水质复杂,呈现高 COD、高 TDS、高硬度、高氯化物等水质特征;针对有机物脱除难题,需进一步开发耐盐催化氧化技术、耐盐生化技术和高效抗污染膜浓缩新工艺;脱盐处理等单元应通过高级氧化工艺进一步降低有机物含量,促进浓缩结晶系统的稳定运行和结晶盐的资源化。

**关键词:**非常规天然气;采出水;处理技术;废水脱有机物;废水脱盐

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2020)02-0008-06

## Current situation of treatment of unconventional natural gas produced water

GAO Minglong<sup>1,2,3</sup>, JIA Yuan<sup>1,2,3</sup>, XIA Liquan<sup>1,2,3</sup>, MA Dong<sup>1,2,3</sup>

(1. China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;  
2. State Key Lab of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, Beijing 100013, China;  
3. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China)

**Abstract:** The water quality and reuse requirements of wastewater produced during unconventional natural gas extraction were introduced. The research process and potential problems of pretreatment, enhanced treatment and desalination treatment technologies were analyzed. The results show that unconventional natural gas produced water has high concentrations of COD, TDS, chloride and high hardness, thus its water quality is complex. In order to remove organic effectively, it is necessary to develop new technologies such as salt-tolerant catalytic oxidation technology, salt-tolerant biochemical technology and anti-pollution membrane concentrate technology. It is suggested to further reduce organic content by applying advanced oxidation processes in desalination units for the stable operation of concentration and crystallization system and utilization of salt.

**Key Words:** Unconventional gas; Produced water; Processing technology; Removal of organics from wastewater; Wastewater desalination

## 0 引言

非常规天然气是指由于各种原因在特定时期内还不能进行盈利性开采的天然气,非常规天然气在目前可以利用的主要包括煤层气、页岩气、致

密砂岩气等。非常规天然气资源潜力大,但其开发过程具有开采寿命长和生产周期长的特点,已成为世界能源研究的热点和突破口<sup>[1]</sup>。目前,非常规天然气开采已经成为我国新能源开发的重要方面。耗水量大和水污染是非常规天然气开发过

程中主要的环境风险之一<sup>[2-3]</sup>。

非常规天然气开采过程会产生空气污染、温室气体排放、采出水污染等环境问题,特别是采出水污染问题已引起关注。采出水主要来源于压裂返排液和非常规天然气地层,压裂液主要含有各种化学药剂,包括减阻剂、防垢剂、杀菌剂、黏土稳定剂和表面活性剂等<sup>[4]</sup>,在水平井压裂结束后,预计在其生命周期中会有60%~70%将返回至地表成为返排水<sup>[5]</sup>。另外,返排水由于长时间接触地层岩石而混入悬浮物、无机盐、重金属、油脂、酚类及酮类等物质<sup>[6]</sup>,因此采出水成分较为复杂。高含盐量、有机物成分复杂两方面原因限制了非常规天然气采出水处理工艺的选择。目前,非常规天然气采出水去向主要为回注地层或者在蒸发池

内自然蒸发。采出水矿化度一般为几万mg/L至几十万mg/L,COD浓度在几百mg/L至几千mg/L,直接回注或者自然蒸发,对地下水、地表水造成了严重的威胁。

## 1 非常规天然气采出水处理现状

国内外典型非常规天然气采出水水质情况<sup>[7-8]</sup>详见表1,目前尚未有非常规天然气采出水处理的行业标准,一般根据企业或周边用水需求,处理出水水质满足回用或者地方外排水质要求。由表1可以看出,采出水主要的超标项是COD、TDS、重金属、氨氮、油含量和悬浮物。因此对于采出水的处理需要重点考虑除油、除有机物、除氨氮、除重金属以及除盐。

表1 国内外典型非常规天然气采出水水质及回用或外排指标要求

mg/L,pH 无量纲

项目	四川某页岩气田	Marcellus 页岩气田	农田灌溉标准 <sup>[9]</sup>	循环冷却水回用 <sup>[10]</sup>	外排标准 <sup>[11]</sup>
pH	5.9~8.6	5.8~7.2	6~9	6~9	6~9
总硬/(CaCO <sub>3</sub> 计)	2 480~13 410	-	未规定	≤700	未规定
氨氮	48~297	-	未规定	15	15
COD	104~3 270	6.2~1 950	≤200	80	100
BOD	15~646	-	≤100	≤5	≤20
TSS	44~267	17~1 150	≤100	≤20	≤70
TDS	3 280~108 800	3.01~261	≤1 000(非盐碱地) ≤2 000(盐碱地)	≤1 000	国家标准未规定; ≤2 000(上海标准 <sup>[12]</sup> ); ≤1 600(北京标准 <sup>[13]</sup> )
石油类	2.4~187.8	7.4~103	≤10	≤0.5	≤5
硫化物	0~368	-	≤1	≤0.1	≤1
氯化物	12 896~110 338	26 400~148 000	≤350	≤500	≤500(北京标准 <sup>[13]</sup> ); ≤350(四川标准 <sup>[14]</sup> )
氟化物	0~75	-	≤2(一般区)	未规定	≤10
总钙	490~14 011	1 440~23 500	未规定	未规定	未规定
总镁	59~6 806	135~1 550	未规定	未规定	未规定
总铁	0~10	10.8~180	未规定	≤0.3	未规定
总钡	0~1 340	21.4~13 900	未规定	未规定	未规定
总汞	0.005~0.6	-	≤0.001	未规定	≤0.05

非常规天然气采出水需要控制的水质指标,一般选择三级工艺:一级预处理,二级污染物强化处理,三级是脱盐处理。非常规天然气采出水处理工艺如图1所示。

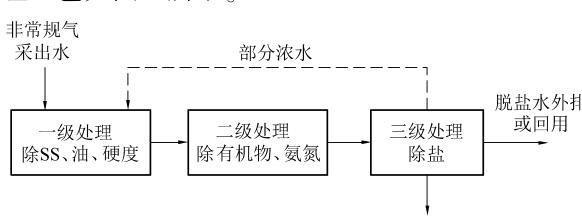


图1 非常规天然气采出水处理工艺

### (1) 一级预处理

一级预处理主要目的是除悬浮物和降硬度。采出水中含大量Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>以及Sr<sup>2+</sup>等金属离子,需药剂软化处理,然后再进一步除悬浮物。

### (2) 二级污染物强化处理

二级污染物强化处理,深度去除采出水中有害物质,确保后续脱盐过程膜浓缩系统或者蒸发浓缩系统的稳定运行,保证产水水质达标。基于采出水含盐量非常高的特点,一般以化学氧化的方式进行污染物的脱除,也有研究人员尝试采用化学氧化联合高盐生物菌降解的

工艺以降低运行成本。

### (3) 三级脱盐处理

废水脱盐技术综合应用膜浓缩、蒸发浓缩及蒸发结晶工艺,目前废水脱盐零排放工程应用较多的工艺为纳滤膜分盐、逐级膜浓缩、蒸发浓缩及结晶工艺。

## 2 采出水关键处理技术现状

### 2.1 降硬技术

目前废水降硬技术主要有化学沉淀、离子交换、电渗析、絮凝等,每种处理技术都有其优点及局限性。

#### (1) 化学沉淀法

化学沉淀主要有沉淀软化法和生物降解尿素产碳酸盐沉淀法两种方法。沉淀软化法主要有石灰软化法及其组合工艺,如石灰/苏打软化法,石灰/苏打/磷酸软化法等。该方法的主要缺点是出水 pH 需加酸调节<sup>[15]</sup>,造成了废水中盐的增加。基于此,F. Hammes 等<sup>[16-17]</sup>针对含高浓度钙离子的工业废水开发了利用生物催化产碳酸盐降硬度的方法。通过尿素的生物催化分解产生 CO<sub>2</sub>,与废水中钙离子生成碳酸钙沉淀,该方法降硬效率高,出水 pH 稳定,但尿素分解生成的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度较高,增加了出水的潜在风险及后续处理成本。该技术还有待进一步优化,以控制 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的出水浓度。

#### (2) 吸附与离子交换法

O.K.Junior 等<sup>[18]</sup>利用乙二胺四乙酸二酐(ED-TAD)对丝光纤维素和甘蔗渣进行化学改性后进行钙离子和镁离子的去除研究,结果表明该材料对钙离子和镁离子的吸附容量分别由 15.6 mg/g、13.5 mg/g 增至 54.1 mg/g、42.6 mg/g,表现出了较好的降硬效果。用杏核壳、泥炭等制备出的活性炭等材料也被众多学者应用于钙、镁等二价金属离子的去除研究<sup>[19-20]</sup>。

离子交换树脂也是一种常用的降硬材料。辽河油田采用改性大孔弱酸阳离子树脂和螯合树脂去除稠油污水中的硬度离子<sup>[21]</sup>,可将出水硬度控制在 0.1 mg/L 以内,满足锅炉给水要求,降硬效果显著。基于树脂良好的降硬性能,很多研究者将阴阳离子交换树脂联用,利用阴离子树脂去除 COD,利用阳离子树脂降硬度<sup>[22]</sup>,该联合树脂相比于混凝加石灰软化工艺,污泥量、占地面积、处理效果等方面优势明显,目前该技术主要作为膜系统的预处理工艺。

### (3) 强化结晶技术降硬

G.A.van Houwelingen 等<sup>[23]</sup>在 1993 年就研究了流化床在饮用水降硬中的应用,通过在流化床反应器内填充一定量的晶核物质,对金属离子进行吸附及共沉淀实现硬度离子的脱除。此后,众多研究者对优化结晶过程方面做了大量的研究工作。该技术主要的晶核物质为石英砂,也有研究将粒状方解石(CaCO<sub>3</sub>)充当晶核<sup>[24]</sup>,后者作为晶核的优点是有利于结晶固体的资源回收利用。

#### (4) 混凝/絮凝强化降硬技术

由于硬度离子具有形成沉淀颗粒的特性,混凝/絮凝常被用作膜系统预处理技术以降硬度离子,避免造成滤膜污染。

I.Katz 等<sup>[25]</sup>研究了同步 MBR-混凝工艺能有效去除废水中的磷酸盐,同时对废水中碱度的去除也可达 75%,可有效缓解碳酸钙沉淀造成的结垢问题。S.H.Chuang 等<sup>[26]</sup>通过对某工业园区废水 1 年的运行数据分析,发现 RO 处理前选用 PAC 混凝-溶气气浮(DAF)联合工艺可有效改善硬度的去除效果,减少 RO 膜的离子负荷,使得 PAC 混凝-DAF-活性炭(AC)-RO 处理工艺在污水回用中表现出了极大的优势。此外,近年来发展起来的电絮凝也被认为是一种现代、高效的硬度软化技术。M.Malakootian 等<sup>[27]</sup>研究了电絮凝降硬,采用铁棒电极,在 pH=10、电压为 12 V、反应时间为 60 min 时取得了最好的降硬效果,总硬度的去除率达到 97.4%。

### 2.2 高盐废水有机物脱除技术

采出水中有机污染物的存在会导致严重的膜污染、蒸发浓缩无法正常运行,还会造成结晶盐按危废处置,显著增加处理成本及环境污染风险。因此有机污染物的有效脱除是采出水后续脱盐过程稳定运行的关键因素之一,也是采出水达标处理的关键环节。

目前针对非常规天然气采出水这种高浓盐水中有害有机物的脱除方法主要有混凝沉淀、活性炭吸附、生物法、铁炭微电解、高级氧化法等。混凝沉淀一般需要先加入絮凝剂然后再进行沉淀,絮凝剂大致可分为 3 类:有机高分子絮凝剂、无机高分子絮凝剂和无机低分子絮凝剂,最常用的是有机高分子絮凝剂聚丙烯酰胺<sup>[28]</sup>。混凝沉淀的主要处理对象是废水中的细小悬浮颗粒和胶体微粒,对分子量<1 k Dalton 的有机物去除效果有限<sup>[29]</sup>。活性炭吸附法对有机物去除率高,但活性炭吸附

容量有限,吸附饱和后再生困难,耗量大,运行费用高<sup>[30]</sup>。本文主要介绍生物法和高级氧化法。

### (1) 生物法

非常规天然气采出水为高含盐废水,TDS 几千~几万/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,较高的盐度会抑制微生物的生长,且采出水所含有机物基本上很难生物降解,增加了生物降解的难度。目前生化降解高浓盐水污染物的发展方向一是采用合适的生物反应器和生物工艺,二是筛选和培养嗜盐微生物<sup>[31]</sup>。对于高浓盐水 COD 的去除,生物法的缺点在于微生物对盐的耐受范围有限,抗冲击能力差。

#### ① 耐盐生物反应器和生化工艺

厌氧生物法处理含盐废水可以承受的盐浓度范围相比好氧生物法更窄,而生物膜法的耐盐能力要强于普通活性污泥法<sup>[32]</sup>。膜生物反应器(MBR)、移动床生物膜反应器(MBBR)在高盐废水处理领域的应用逐渐引起人们的关注。

MBR 技术将生物降解和膜的高效固液分离结合,实现较好处理效果的同时,大大减少占地面积。朱砂砾等<sup>[33]</sup>研究发现,高盐废水生化难以降解的原因在于高盐度容易导致污泥混合液黏度、密度增大,影响污泥的沉降性能,而间歇曝气膜生物反应器相比序批式反应器(SBR)更耐废水盐度的冲击,可适应盐度 10 g/L 的废水处理。

MBBR 是新发展的生物膜反应器,将活性污泥法和生物膜法有效结合,无需污泥回流和反冲洗,优点突出。李坤等人<sup>[34]</sup>的研究表明,通过复合耐盐微生物菌剂强化 MBBR 工艺可有效提高生物耐盐范围以及有机负荷的冲击,可耐受的进水盐浓度为 5%~7%。

#### ② 嗜盐微生物

通过特定驯化后活性污泥能够处理高盐度废水,一般适于 5%以内的盐度。对于更高盐度的废水,通常采用添加嗜盐菌来处理。彭勃等<sup>[35]</sup>研究发现,投加嗜盐菌可提高对  $\text{Cl}^-$  浓度的耐受能力。进水 COD 平均浓度为 550 mg/L 左右,氯离子浓度由 12 g/L 增至 21 g/L,投加嗜盐菌的反应器 COD 去除率均可保持在 85%以上。

### (2) 高级氧化法

高级氧化法利用反应过程产生的强氧化性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )氧化分解水中有毒污染物,目前发展了 Fenton 及类 Fenton 氧化法、光催化氧化法、电化学氧化法、臭氧催化氧化法等,应用前景广阔。

#### ① Fenton 氧化和类 Fenton 氧化

传统 Fenton 氧化法操作简单,反应速度快。某炼油企业 RO 浓水采用 Fenton 法处理,COD 从 100 mg/L 下降到 50 mg/L 左右,处理效果显著<sup>[36]</sup>。

传统 Fenton 氧化技术存在的主要问题是  $\text{H}_2\text{O}_2$  耗量大、铁泥产生量大等,同时反应过程需要调节 pH,增加系统盐含量。基于此,近年逐渐发展出 Fenton 流化床、非均相 Fenton、电-Fenton、光电-Fenton 等技术。Fenton 流化床技术通过引入外加颗粒来实现  $\text{Fe}^{3+}$  的异相结晶,可有效降低污泥产生量和运行成本,该技术在制浆造纸废水深度处理等领域已得到应用<sup>[37]</sup>。

#### ② 电催化氧化

电催化氧化一方面通过产生  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HClO}$  氧化降解有机物,另一方面可通过阳极直接降解有机物。电催化氧化法在降解有机物的同时实现氨氮的脱除,且应用于高盐废水其电流效率提高,因此,电催化氧化研究广泛。电催化氧化处理效果主要受电极材料性能影响,另一方面也与废水中的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度有关。Bagastyo 等<sup>[38]</sup>比较了  $\text{Ti}/\text{Pt}-\text{IrO}_2$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2-\text{Sb}$ 、 $\text{Si}/\text{BDD}$  三种电极材料的影响。发现  $\text{Cl}^-$  浓度的增加有助于提高所有电极的 COD 去除率,但是生成氯代有机物等有毒副产物, $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的增加可提高  $\text{Si}/\text{BDD}$  电极的有机物去除效果。

能耗较高、电极寿命低且价格昂贵等因素,制约电催化氧化法大范围推广应用,同时高氯环境易产生有毒副产物也是值得注意的问题。

#### ③ 光催化氧化

光催化氧化是利用光源如紫外光或可见光照射  $\text{TiO}_2$  等半导体催化剂,催化生成  $\cdot\text{OH}$  或者  $\text{HO}_2^-$  和  $\text{O}_2^-$  等活性氧类进行有机物氧化。Westerhoff 等人<sup>[39]</sup>采用紫外光/ $\text{TiO}_2$  催化(UV/ $\text{TiO}_2$ )处理反渗透浓水,研究发现  $\cdot\text{OH}$  可以稳定地产生,经处理后溶解性有机碳可从 40 mg/L 下降为 2 mg/L,去除率高达 95%。相比电催化氧化,UV/ $\text{TiO}_2$  光催化氧化对有机物的降解效率更高,同时能耗降低 50%左右。该技术工业化的瓶颈在于提高光催化效率、开发新型光催化剂(如可见光催化剂)以及解决粉体催化剂的回收问题。

#### ④ 臭氧催化氧化

臭氧催化氧化采用非均相催化剂催化臭氧产生  $\cdot\text{OH}$ ,其臭氧利用效率高,催化效果好,无二次污染。李亮等采用负载型过渡金属催化剂,臭氧

催化氧化处理炼油 RO 浓水,进水 COD 为 198~276 mg/L、石油类质量浓度为 8.6~13.2 mg/L 时,可实现 COD 去除率 70%~80%,石油类去除率 94%~98%,出水满足达标排放的要求<sup>[40]</sup>。

张培龙等<sup>[41]</sup>采用 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>复合工艺,通过微气泡曝气处理炼油厂 RO 浓水,在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>初始摩尔比为 0.5、溶液 pH 为 8~9、臭氧浓度为 80~100 mg/L、温度为 10~28 ℃条件下,对 COD 为 90~140 mg/L 的 RO 浓水氧化处理 4~10 h,出水 COD 在 39.9~49.9 mg/L。

中海油天津化工研究设计院沈洪源等<sup>[42]</sup>采用臭氧催化氧化与电催化氧化组合工艺处理石化反渗透 RO 浓水。反渗透浓水 COD 在 250~350 mg/L,电导率高达 8 000~10 000 μS/cm,属极难生化废水,设计浓水水量<20 m<sup>3</sup>/h。出水 COD ≤60 mg/L,COD 去除率达到 76%~83%。

高级氧化法是利用羟基自由基(·OH)氧化分解水中有机污染物,非常规天然气采出水中较高的 Cl<sup>-</sup>等无机盐离子会捕获·OH,导致氧化效率明显下降,是高级氧化法应用于高含盐废水有机物降解需要解决的难题。臭氧催化氧化技术不产生毒副产物、不增加系统盐含量等特点,在高盐废水脱除有机物得到较为广泛的应用,同样需要解决受 Cl<sup>-</sup>影响氧化效率降低的问题。

### 2.3 废水脱盐技术

目前废水脱盐技术主要是膜法和热法处理技术。膜技术主要有常规反渗透(RO)、高压反渗透(DTRO)、震动反渗透和电渗析技术等,除一般反渗透技术外,投资均较高。一般反渗透适于低含盐量,浓水含盐量可做到 5%左右;高压反渗透一般适于较高的含盐量,浓水含盐量可做到 12%;电渗析浓水可浓缩至 20%以上,一般联合多级反渗透使用,通过多级反渗透将废水浓缩至 6%以上,浓水再进电渗析具有较好的经济性。膜处理技术都需要考虑有机物污染、结垢及硅污染的问题,为了提高系统的稳定性,需做好预处理。

热法脱盐应用较多的技术为多效蒸发(MED)和机械压缩再循环蒸发(MVR)。MED 技术处于经济性考虑一般最多做到四效,实际生产中多为双效蒸发和三效蒸发。MVR 技术在热力学效率上更高,其综合能耗(约 400 MJ/t)仅为 MED(约 1 200 MJ/t)的 30%<sup>[43]</sup>,对无蒸汽来源的厂家更宜采用。热法脱盐,理论上讲对进水 TDS 没有限制,但从经济性考虑一般适于高浓度含盐

废水蒸发浓缩。

### 3 结论与建议

(1)非常规天然气采出水水质较为复杂,高化学需氧量(COD)、高溶解性总固体(TDS)、高硬度、高氯化物,且含有复杂的有机污染物,水质指标大大超过了污水回用指标。采出水的处理和利用是非常规天然气开采的主要环境问题,如果处理不好,会对河流水系及地下水造成污染。

(2)目前,国内尚无成型的采出水处理技术,一般采用三级处理技术,一级除油、降硬等预处理,二级污染物强化脱除,三级脱盐处理。主要处理技术有絮凝沉淀技术、高级氧化技术、热处理技术、膜处理技术等,一般需根据具体采出水水质和处理要求,采用多种技术结合,以实现经济有效处理的目标。

(3)有机物脱除是采出水脱盐处理的关键之一,也是技术难题。采出水无机离子尤其是氯离子含量高,对催化氧化反应产生的羟基自由基有抑制作用,对催化氧化技术提出更高的要求,而国外并没有可以借鉴的经验。一方面开发耐盐催化剂及耐盐催化氧化技术;另一方面培养嗜盐菌,形成耐盐生化技术,有效降低有机物处理成本;第三方面研发高性能、抗污染膜材料,形成膜浓缩新工艺。三方面有效结合可促进解决非常规天然气采出水这种高盐废水有机物脱除的难题。

(4)在第三级脱盐过程中,随着废水的逐级浓缩,有机物也逐步浓缩,建议增加高级氧化工序进一步降低有机物含量,以保证浓缩结晶系统的稳定运行和结晶盐的资源化,避免结晶盐作为危废处置。

### 参考文献

- [1] 王中华. 国内页岩气开采技术进展 [J]. 中外能源, 2013, 18 (2): 23~32.
- [2] VENGOSH A, JACKSON R B, WARNER N, et al. A critical review of the risks to water resources from unconventional shale gas development and hydraulic fracturing in the United States [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48 (15): 8334~8348.
- [3] 陆争光. 基于环境风险评价的页岩气水务管理框架及其模块分析 [J]. 工业用水与废水, 2016, 47 (4): 16~21.
- [4] Gregory K B, Vidic R D, Dzombak D A. Water management challenges associated with the production of shale gas by hydraulic fracturing [J]. Elements, 2011, 7 (3): 181~186.
- [5] Council G W P, Consulting A. Modern shale gas development in the United States: A primer [M]. Oklahoma City: Ground

- Water Protection Council, 2009: 96.
- [6] 孟德伟, 贾爱林, 冀光, 等. 大型致密砂岩气田气水分布规律及控制因素——以鄂尔多斯盆地苏里格气田西区为例 [J]. 石油勘探与开发, 2016, 43 (4): 607–614.
- [7] Akob D M, Cozzarelli I M, Dunlap D S, et al. Organic and inorganic composition and microbiology of produced water from pennsylvania shale gas wells [J]. Applied Geochemistry, 2015, 60 (9): 116–125.
- [8] Lutz B D, Lewis A N, Doyle M W. Generation, transport, and disposal of wastewater associated with marcellus shale gas development [J]. Water Resources Research, 2013, 49 (2): 647–656.
- [9] GB 5084—2005.《农田灌溉水质标准》[S].
- [10] HG/T 3923—2007.《循环冷却水用再生水水质标准》[S].
- [11] GB 8978—1996.《污水综合排放标准》[S].
- [12] DB 31/199—2009.《上海市地方污水综合排放标准》[S].
- [13] DB 11/307—2013.《北京市水污染排放标准》[S].
- [14] DB 51/190—93.《四川省水污染物排放标准》[S].
- [15] 李继震, 于文举, 王志军, 等.曝气-石灰碱化法除铁除锰、降低水的硬度和溶解性总固体含量的研究 [J].给水排水, 2000, 26 (4): 12–13.
- [16] Hammes F, Seka A, De K. ijfS, et al. A novel approach to calcium removal from calcium-rich industrial wastewater [J]. Water Research, 2003, 37 (3): 699–704.
- [17] Kim Y H, Yeom S H, Ryu J Y, et al. Development of a novel UASB/CO<sub>2</sub>-stripper system for the removal of calcium ion in paper wastewater [J]. Process Biochemistry, 2004, 39 (11): 1393–1399.
- [18] Junior O K, Gurgel LVA, GnLF, et al. Removal of Ca (II) and Mg (II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse grafted with EDTA dianhydride (EDTAD) [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79 (1): 184–191.
- [19] Soleimani M, Kaghazchi T. Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones: An agricultural waste [J]. Bioresource Technology, 2008, 99 (13): 5374–5383.
- [20] Brown P A, Gill S A, Alien S J. Metal removal from wastewater using peat [J]. Water Research, 2000, 34 (16): 3907–3916.
- [21] 谢加才.稠油污水循环利用技术与应用[C].//中国石油学会.二〇〇八年全国石油石化企业节能减排技术交流会论文集.2008: 334–344.
- [22] Apell J N, Boyer T H. Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness [J]. Water Research, 2010, 44 (8): 2419–2430.
- [23] Van Houwelingen G A, Nooijen W. Water softening by crystallization recovers its costs [J]. European Water Pollution Control, 1993 (3): 33–35.
- [24] Aldaco R, Garea A, Irabien A. Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor [J]. Water Research, 2007, 41 (4): 810–818.
- [25] KatzI, Dosoretz C G. Desalination of domestic waste water effluents: phosphate removal as pretreatment [J]. Desalination, 2008, 222 (1/2/3): 230–242.
- [26] Chuang S H, Chuang T C, You S J, et al. Evaluation of waste water reclamation processes in a high-tech industrial park [J]. Desalination, 2005, 175 (2): 143–152.
- [27] Malakootian M, Mansoorian H J, Moosazadeh M. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-red electrodes for removing hardness from drinking water [J]. Desalination, 2010, 255 (1/2/3): 67–71.
- [28] 纪鸿, 刘文丽, 管大元, 等.煤泥水处理技术研究现状探析[J].煤质技术, 2013 (5): 63–66.
- [29] 刘增军, 童祯恭, 侯煜望, 等.原水有机物分子量分布及去除特性研究——基于北方某水厂实测数据[J].华东交通大学学报, 2014, 31 (4): 123–129.
- [30] 郭富斌.反渗透浓水处理中试方案的初步研究[J].化工管理, 2015 (17): 225.
- [31] 雷云, 解庆林, 李艳红.高盐度废水处理研究进展[J].环境科学与管理, 2007, 32 (6): 94–98.
- [32] 邹小玲, 丁丽丽, 赵明宇, 等.高盐度废水生物处理研究[J].工业水处理, 2008, 28 (9): 1–4.
- [33] 朱砂砾, 谢康, 夏四清.盐度对序批式反应器与间歇曝气膜生物反应器污水处理效果的影响[J].环境污染与防治, 2012, 34 (2): 14–18.
- [34] 李坤, 徐军, 云干, 等.复合耐盐微生物菌剂强化MBBR工艺处理高盐废水[J].环境工程学报, 2015, 9 (6): 2829–2834.
- [35] 彭勃, 彭书传, 王进, 等.混凝-生物强化联合处理环氧树脂高盐废水[J].环境工程学报, 2015, 9 (6): 2595–2600.
- [36] 王晓.炼油废水处理与回用技术应用研究[J].给水排水, 2015, 41 (2): 59–61.
- [37] 马厚悦, 刘燕韶, 许修祯. Fenton流化床氧化技术在制浆造纸废水深度处理中的应用[J].中国造纸, 2014, 33 (8): 35–39.
- [38] Bagastyo A Y, Batstone D J, Rabaey K, et al. Electrochemical oxidation of electrodialysed reverse osmosis concentrate on Ti/Pt-IrO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb and boron-doped diamond electrodes [J]. Water Research, 2013, 47 (1): 242–250.
- [39] Westerhoff P, Moon H, Minakata D, et al. Oxidation of organics in retentates from reverse osmosis wastewater reuse facilities [J]. Water Research, 2009, 43 (16): 3992–3998.
- [40] 李亮, 阮晓磊, 滕厚开, 等.臭氧催化氧化处理炼油废水反渗透浓水的研究[J].工业水处理, 2011, 31 (4): 43–45.
- [41] 张培龙, 于丽, 庞立飞, 等.微气泡曝气O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>处理RO浓水的效能及影响因素[J].环境工程学报, 2014, 8 (1): 242–248.
- [42] 沈洪源, 李忠才.炼化废水深度处理回用技术与运行实践[J].工业水处理, 2015, 35 (8): 110–112.
- [43] 徐振刚, 孙晋东.中煤集团煤化工污水处理思考与实践[J].煤炭加工与综合利用, 2014 (8): 28–32.