

综述与专论

炼油碱渣处理技术研究进展

王广鹏¹, 刘学东², 姚 嫚¹, 孙立卢¹, 庾保华¹, 颜家保¹

(1. 武汉科技大学 化学工程与技术学院, 湖北武汉 430081;
2. 中国石化武汉股份有限公司, 湖北武汉 430080)

摘要:概括介绍了国内外炼油碱渣废水的主要处理方法, 如化学法、物化法和生物法等, 总结了这些技术方法的优缺点, 并指出生物法和超声波技术的组合工艺是处理炼油碱渣废水的主要发展方向之一。

关键词:碱渣; 处理技术; 进展

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2011)04-0010-04

TECHNOLOGIES FOR TREATMENT OF ALKALINE WASTE FROM OIL REFINERY

WANG Guang-peng¹, LIU Xue-dong², YAO Man¹, SUN Li-lu¹, TUO Bao-hua¹, YAN Jia-bao¹

(1. Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081;
2. Sinopec Wuhan Petroleum Group Co., Ltd. Wuhan 430080, China)

Abstract: Several kinds of treatment technologies effective for alkaline waste at home and abroad were presented, such as chemical, physical and biological methods. It is pointed out that the combined process of biological treatment with ultrasonic technique has become the main development direction for treating alkaline waste.

Keywords: alkaline waste; treatment technology; progress

炼油碱渣是石油碱洗精制时产生的一种污染物浓度高、危害大的碱性废液, 其成分复杂, 含有大量的硫化物、硫醇、酚类、环烷酸等有毒有害污染物^[1-2]。其 COD、硫化物和酚的排放量占炼油厂污染物排放量的 20%~50%^[3], 还含有大量硫醚、噻吩等有机硫化物, 成为炼油厂的主要恶臭污染源。近年来, 随着废水排放标准的提高和社会环保意识的增强, 炼油碱渣处理技术逐渐成为研究的热点。本文对目前国内外碱渣废水的主要处理技术及研究进展进行了简要概述。

1 直接处理法

碱渣废水直接处理法有稀释、深井注入和焚烧处理等。稀释法是将碱渣废水有限的排放到河流或海洋中, 但如果控制不当很可能引起污染的大范围扩散, 随着人们环保意识的增强, 此方法已经不能被接受。深井注入是把碱渣排入地下含盐水的水层, 其中处理井是否可用取决于地区的地理特征, 因此受到很大的限制。以上两种方法只是将污染物进行了转移, 并没有彻底清除污染物, 这都是不符合环保要求的方法。焚烧法是一种简单可靠, 且能达到排放标准的方法, 这也是国内外常用的碱渣处理方法, 但其能耗大、操作成本高, 在处理时要考虑当地的燃烧成本以及燃烧时可能造成的二次污染问题。

2 化学处理法

2.1 中和法

收稿日期: 2011-04-20

基金项目: 湖北省教育厅产学研重点项目(CXY2009B002); 武汉市供需对接项目(200951624497)

第一作者简介: 王广鹏(1986-), 男, 山东聊城人, 工学硕士, 研究方向: 化工环境污染治理。

中和法采用无机酸或酸性物质(如浓硫酸、 CO_2 以及酸渣等)中和碱渣,使pH值达到所要求范围,然后回收分离酚类或环烷酸等有用物质。硫酸中和法是一种传统的碱渣处理方法,回收环烷酸^[4],但是在酸化过程中产生了高浓度的硫化氢,有二次污染。 CO_2 中和法是在一定的温度和催化剂的作用下,利用烟气中的 CO_2 中和碱渣,最终分离出酚及环烷酸的方法。这种方法基本实现了碱渣的资源化利用,具有明显的社会效益和经济效益,但是烟气中的 CO_2 要达到一定的百分含量。酸碱渣中和法是将各种碱渣混和后用酸渣中和pH至6~8之间,产生的中和废水采用多功能组合装置进行预处理后排放。该方法缺点是必须有合适的酸渣可供利用,且废水中的有用物质如环烷酸和粗酚等不便回收。

2.2 空气氧化技术

空气氧化技术^[5-7]是利用空气中的氧气来氧化废水中有机物和还原性物质的技术,主要包括湿式空气氧化法(wet air oxidation,简称WAO)和催化空气氧化法(catalytic wet air oxidation,简称CWO)。

WAO技术是在高温(280℃~320℃)、高压(2.1~21.1 MPa)条件下,在液相中利用空气作为氧化剂,氧化水中溶解态或悬浮态的污染物的一种处理方法。将有机物最终氧化为二氧化碳和水,无机物则转化成各种盐类^[8]。国内外的研究应用证明,WAO技术处理炼油碱渣具有处理效率高、反应速度快、装置小、适应性广以及二次污染少等特点。但该方法所需条件苛刻,要求反应器耐高温、高压和腐蚀,故设备投资大。为了降低反应温度和压力、提高处理效果降低成本,20世纪80年代中期研究人员开发了一种反应条件较温和的方法——催化空气氧化法(catalytic wet air oxidation,简称CWO)^[9-15],该方法是在湿式氧化法(WAO)基础上加入催化剂,降低反应的活化能,从而使反应能在更加温和的条件下和更短的时间内完成,降低了投资运行成本。国外每年都有大量新型催化剂专利发表,并且被不断应用到CWO技术中,而在国内CWO技术还处于研究、开发、推广阶段。孙珮石、杨英等^[16]通过引进、消化吸收国外的CWO技术,自行设计制造了碱渣废水处理量为20 m³/d的工业应用装置,并在昆明进行了试验运行。结果显示,在适宜条件下COD去除率达到94%,挥发酚

去除率达97%以上,而且脱色和除臭效果也十分明显。

CWO技术效率高、氧化速度快其条件较温和^[17-19],弥补了WAO技术的一些缺点和不足,但所用催化剂活性很容易受到外部因素的影响^[20],如pH、温度等。为了推广湿式催化氧化法在实际工业中的应用,应加强研究与开发高效、稳定的催化剂,进一步降低反应条件,以适应处理高浓度、成分复杂的废水。此外,应继续加强对催化湿式氧化法反应动力学和中间产物的深入研究,以便于控制反应路线及产物,尽量减少实际应用中的盲目性。

2.3 羟基自由基活性氧化法

羟基自由基($\cdot\text{OH}$)因其有极高的氧化电位(2.8 V),所以氧化能力极强,与大多数有机污染物都可以发生快速的链式反应,无选择性地使有害物质氧化成 CO_2 、 H_2O 或矿物盐,无二次污染,是高效环保型的工艺处理技术。孙华峰、杜俊琪等^[21]利用活性氧进行了处理碱渣废水的研究。将预处理后的碱渣废水用微波作用30s后,以5‰的加药量加入活性氧,静置2h后测COD的质量浓度为792 mg/L,COD的去除率为95%,且除臭效果明显。

3 物理化学法

3.1 超声波法

超声波是指频率比人耳所能听到的频率范围更高(即>16 kHz)的弹性波,小振幅超声波波长较短,频率较高,当一定强度的超声波通过媒体时,会产生一系列的物理、化学效应。利用超声技术降解水中的化学污染物,尤其是难降解的有机污染物是近年来发展起来的新型水处理技术^[22]。超声波处理废水具有去除效率高、反应时间短、设施简单、占地面积小等优点。近年来,超声技术在处理微污染水、高浓度难降解的有机废水、污泥以及饮用水杀菌、消毒和工业废水的阻垢、除垢等方面的研究,已取得了较大的成果。

一些研究人员相继开发了几种超声波与其它水处理方法相耦合的新工艺。Trabelsi, Teunissen等^[23]用超声电化学法降解水体中的酚,取得了良好的效果,并认为超声在该工艺中有两个作用:一是机械作用,二是化学作用。Olson^[24]采用超声/臭氧氧化法降解水体中的天然有机物,发现加入超声能够大幅度提高降解速度。其原因是挥发性中

间产物可在空化气泡内直接燃烧和臭氧在超声作用下分解速度加快所致。此外,还有一些学者在探索光催化氧化法与超声相结合用于水处理。

近年来,超声波作为一种深度氧化处理技术,广泛应用于各种高浓度难降解有机废水处理的研究中。对超声波降解有机污染物的机理以及各种影响因素,诸如 pH、温度等,也进行了大量的研究,并取得了一定的理论成果。利用超声波技术,以期解决多组分难降解的炼油碱渣所带来的水体和大气等环境问题,将是一项有重要意义的工作。

3.2 化学沉淀法

一些学者对化学沉淀法处理炼油碱渣进行了实验研究。钱正刚,余政哲等^[25]采用 CuO 与 Na₂S 作为化学沉淀剂对炼油碱渣进行再生处理,取得了较好的效果。沉淀剂与碱渣废水中的硫化物反应,生成硫化铜沉淀。在温度为 20 ℃,投加沉淀剂 CuO 与 Na₂S 的摩尔比为 1:4 的条件下,碱渣废水中硫化物的去除率达 98% 以上。利用化学沉淀法处理碱渣废水效果明显,但处理过程中要加入大量的化学药剂,并以沉淀物的形式沉淀出来。因此处理后会形成二次污染,如有大量废渣的产生,而目前尚无较好的方法处置这些废渣。

3.3 液膜分离技术

液膜分离技术(Liquid membrane permeation, 简称 LMP),是用液膜模拟生物膜的结构,并利用这种膜的选择透过性高效快速的分离、纯化待分离物质的技术。由于其高效、快速、选择性高等特点,应用于处理回收废水中的酚较其它方法有其显著优点,已在废水处理、湿法冶金、石油化工等许多领域显示出极大的应用潜力。康信煌和熊贞晟^[26]进行了液膜法处理炼油厂碱渣废水的研究,得到了最佳制乳条件和最佳传质条件。当挥发酚浓度低于 7 000 mg/L 时,经一级传质可使含酚量低于 100 mg/L。当挥发酚浓度为 7 000~20 000 mg/L 时,经二级传质可使含酚量低于 100 mg/L,效果显著,处理过的碱渣废水可以直接排入综合污水处理场。

4 生物处理法

生物处理法是通过微生物的新陈代谢作用,使废水中的有机物等污染物质被微生物降解并转化为无害物质的过程。这种方法经济、实用高效,

是目前应用较普遍的废水处理技术。以下主要介绍了曝气生物法和生物强化法两种生物处理技术。

4.1 曝气生物处理法

曝气生物滤池(Biological Aerated Filter, 简称 BAF)集生物氧化和截留悬浮固体于一体,节省了后续沉淀池(二沉池),具有容积负荷、水力负荷大,水力停留时间短,所需基建投资少,出水水质好,运行能耗低,运行费用少的特点。谢文玉,钟理等^[27]对 BAF 工艺进行了改进,采用循环曝气生物滤池(CBAF)新工艺,对稀释中和后的炼油碱渣废水进行生物处理工业试验,取得良好的效果。在适宜的操作条件下,炼油碱渣废水经两级生物处理后,COD、硫化物、挥发酚和石油类平均去除率分别达到 89.3%、99.8%、93.6% 和 85.7%,效果明显。循环曝气生物滤池(BAF)是一种高负荷、高效率、反冲洗周期长和低成本的炼油碱渣废水处理方法,具有良好的应用前景。

宋玉栋^[28]采用曝气生物流化床(ABFT)工艺处理炼油碱渣废水,该工艺由四个反应池串联组成,由于后面三个池的缓冲作用,即使进水污染物浓度发生变化,反应器仍能维持稳定的出水水质,所以该工艺耐冲击负荷能力较强。在水力停留时间 HRT=60 h 条件下,对进水 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 约为 16 000 mg/L, $\rho(\text{总酚})$ 约为 4900 mg/L 炼油碱渣废水的处理取得了较好的效果,总酚去除率达到 99.3%,COD 去除率达到 85% 以上。

4.2 生物强化法(QBR)

为了解决难降解有机废水的处理问题,国外学者首先提出了生物强化技术(Bioaugmentation)的概念,即通过投加具有特定功能的微生物、营养物质或基质类似物,达到提高废水处理效果目的的处理方法。该方法可提高难降解有机物的去除率、改善污泥性能、缩短系统的启动时间、增强系统的运行稳定性和耐冲击负荷能力等。Britt, Jeppe^[29]等研究发现利用生物强化技术可使有机物去除率比普通活性污泥法提高 20%,污泥产量降低 34%,控制了臭气的发生,减轻了二次污染。投加微生物的方法有直接投菌法和固定化微生物法^[30]两种,在 QBR 技术中采用固定化微生物法投加高效微生物,可提高生物处理系统中优势微生物浓度,增加其存留时间,进而提高污染物去除率。

QBR 技术在中石油大港石化公司的一期柴油碱渣废水处理、二期汽油碱渣和综合碱渣废水处理项目中得到成功运行^[31]。应用显示,正常使用过程不需要定期补充高效微生物,微生物会进行自然繁殖及再生,运行过程活性高、适应能力强。具有较强的耐负荷冲击能力,其 COD 容积处理负荷高达 10~20 kg/(m³·d)。对 COD 浓度在 30 000~200 000 mg/L 范围内变化的碱渣废液,经过 QBR 技术处理后 COD 可以降低至 1 000 mg/L 以下,去除效率在 98% 以上。与该企业之前计划采用的焚烧和催化氧化法相比,生物强化处理技术处理碱渣废液的投资仅为焚烧法、催化氧化法的 1/6,其运行成本为焚烧法、催化氧化法的 1/10,节约了大量能耗和投资,经济效益显著。

生物强化技术可以利用原有的水处理设施,并通过生物增强技术能明显地提高水处理浓度范围,而且操作简便,易于管理,该技术与传统生物处理技术相结合,已成为废水生物处理的必然趋势。

5 结语

炼油碱渣成分复杂、污染物浓度高、难降解,必须对其进行预处理后才能排入综合污水处理厂。在空气氧化技术中,湿式空气氧化法(WAO)技术成熟、处理效果好,但该方法条件苛刻,以致设备投资大、运行成本高;催化空气氧化法(CWO),条件较温和、效率高,弥补了 WAO 技术的一些缺点和不足,但该技术的应用不是特别成熟,尤其是所用催化剂的外部影响因素较多,有待进一步研究。超声法在环保领域中的应用虽然目前还处于探索阶段,但对废水中高浓度有机物尤其是对酚的降解处理研究已经取得了较大的成果。超声法节省时间、操作程序简单,可以和催化剂一起使用,也可以与其它方法联用,而且没有二次污染,因此超声法在碱渣废水处理方面有很大潜力。生物法具有条件温和、能耗低、投资少、处理效率高、操作稳定安全等优点,有及其广阔的发展前景。现在应当结合基因工程的研究成果,进一步筛选培养高效微生物,利用生物强化技术(QBR)开发出更加高效、经济、节能的生物处理系统。生物法和超声波技术的组合工艺是未来处理炼油碱渣废水主要的研究内容和发展方向之一。

参考文献

- [1] 唐国建,梁远凯,郭光宇,等. LTBR 碱渣废水处理工艺的改进与完善[J]. 工业水处理, 2010, 30(4): 81~83.
- [2] Ellis CE. Wet Air Oxidation of Refinery Spent Caustic [J]. Environmental Progress, 1998, 17(1):28~30.
- [3] Arati Kolhatkar, Kerry L. Sublette. Biotreatment of refinery spent sulfidic caustic by specialized cultures and acclimated activated sludge[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1996, 5(1): 945~957.
- [4] 刘月娥,丁成立,闵梨园. 炼油厂碱渣的综合利用[J]. 水处理技术, 2005, 30(5):80~82.
- [5] Kacar Y, Alpay E, Ceylan VK . Pretreatment of Afyon alcaoloide factory's wastewater by wet air oxidation (WAO)[J]. Water Research, 2003, 37(1): 170~176.
- [6] 蔡红梅. 低温湿式空气氧化法处理废碱液的研究[J]. 化工环保, 2002,22(1): 1~7.
- [7] M. J. Dietrich, T. L. Randall, P. J. Canney, Wet Air Oxidation of Hazardous Organics in Wastewater. Environment Progress , 1985, 4(3):171~177.
- [8] 项美丽. 湿式氧化法处理废碱液[J]. 工业水处理, 2004, 24(12): 62~64.
- [9] Wanpeng Zhu, Yuejing Bin, Zhonghe Li. Application of catalytic wet air oxidation for the treatment of H-acid manufacturing process wastewater[J]. Water Research, 2002, 36(8): 1947~1954.
- [10] A.D. Dhale, V.V. Mahajani, Studies in treatment of disperse dye waste: membrane-wet oxidation process [J]. Waste Management, 2000, 20(1): 85~92.
- [11] Igarashi T. , Hataya R. , Oyama. T. . Estimation of pyrite oxidation rate by sulfate ion discharged from a catchment [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2003, 77(2): 151~165.
- [12] 陈拥军,襄和瑞,杨民,等. 催化湿法氧化法在苯酚废水预处理中的应用研究[J]. 工业水处理, 2002, 22(6): 19~22.
- [13] G. Neri, A. Pistone, C. Milone, et al. Galvagno wet air oxidation of p-coumaric acid over promoted ceria catalysts[J]. Applied Catalysis. B, 2002, 38(4): 321~329.
- [14] Klinke HB, Ahring BK, Schmidt AS , et al. Characterization of degradation products from alkaline wet oxidation of wheat straw[J]. Bioresource Technology, 2002, 82(1): 15~26.
- [15] 杨少霞,冯玉杰,万家峰,等. 湿式催化氧化技术的研究与发展概况[J]. 哈尔滨工业大学学报. 2002, 34(4): 540~544.
- [16] 孙珮石,杨英,陈嵩,等. 湿式催化氧化处理炼油碱渣废水试验研究[J]. 水处理技术, 2005, 3(1): 46~49.
- [17] Robert R, Barbati S, Rieq N. Intermediates in wet oxidation of cellulose: identification of hydroxyl radical and characterization of hydrogen peroxide[J]. Water Research, 2002, 36(19): 4821~4829.
- [18] Yurii I. Matatov-Meytal, Moshe Sheintuch. Catalytic Abatement of Water Pollutants [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1998, 37(2) :309~326.

- [7] 孙克勤, 钟秦, 于爱华. SCR 催化剂的砷中毒研究 [J]. 中国环保产业, 2008, 14(1): 40~42.
- [8] 沈伯雄, 施建伟, 杨婷婷等. 选择性催化还原脱氮催化剂的再生及其应用评述[J]. 化工进展, 2008, 27(1): 64~67.
- [9] Parvulescu V I, Grange P, Delmon B. Catalytic removal of NO [J]. Catalysis Today, 1998, 46(4): 233~316.
- [10] Benson S A, Laumb J D, Crocker C R et al. SCR Catalyst Performance in Flue Gases Derived from Sub-bituminous and Lignite Coals[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86: 577~613.
- [11] Nicosia D, Czekaj I, Krocher O. Chemical Deactivation of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ SCR Catalysts by Additives and Impurities from Fuels, Lubrication Oils and Urea Solution (PartII): Characterization Study of the Effect of Alkali and Alkaline Earth Metals [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 77: 228~236.
- [12] Scot P, Chris D. SCR catalyst management: enhancing operational flexibility [C]// Power plant air pollutant control mega symposium, Baltimore, MD, 2006: 12~15.
- [13] Chen J P, Yang R T. Mechanism of Poisoning of the V_2O_5/TiO_2 Catalyst for the Reduction of NO by NH_3 [J]. Journal of Catalysis, 1990, 125: 411~420.
- [14] Larsson A C, Einvall J, Andersson A et al. Targeting by Comparison with Laboratory Experiments the SCR Catalyst Deactivation Process by Potassium and Zinc Salts in a Large-scale Biomass Combustion Boiler [J]. Energy and Fuels, 2006, 20: 1398~1405.
- [15] Lisi L, Lasorella G, Malloggi S et al. Single and Combined Deactivating Effect of Alkali Metals and HCl on Commercial SCR Catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environ, 2004, 50(4): 251~258.
- [16] Zheng Y, Jensen A D, Johnsson J E et al. Deactivation of $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ SCR catalyst at biomass fired power plants: elucidation of mechanisms by lab and pilot-scale experiments [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(3-4): 186~194.
- [17] Zheng Y, Jensen A D, Johnsson J E. Deactivation of $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ SCR catalyst at a biomass-fired combined heat and power plant[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 60(3-4): 253~264.
- [18] Larsson A C, Einvall J, Andersson A et al. Targeting by Comparison with Laboratory Experiments the SCR Catalyst Deactivation Process by Potassium and Zinc Salts in a Large-scale Biomass Combustion Boiler [J]. Energy and Fuels, 2006, 20: 1398~1405.
- [19] Moradi F, Brandin J, Sohrabi M et al. Deactivation of Oxidation and SCR Catalysts Used in Flue Gas Cleaning by Exposure to Aerosols of High and Low Melting Point Salts, Potassium Salts and Zinc Chloride Applied[J]. Catalysis B: Environmental, 2003, 46: 65~76.
- [20] Kamata H, Takahashi K, Odenbrand CUI. The Role of K_2O in the Selective Reduction of NO with NH_3 over a $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ Commercial Selective Catalytic Reduction Catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 139: 189~198.
- [21] Nicosia D, Czekaj I, Krocher O. Chemical Deactivation of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ SCR Catalysts by Additives and Impurities from Fuels, Lubrication Oils and Urea Solution (PartII): Characterization Study of the Effect of Alkali and Alkaline Earth Metals [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 77: 228~236.
- [22] Stphert T R, 王剑波等. SCR 催化剂在高 CaO 煤项目中的应用 [C]// 中国环境科学学会学术年会优秀论文集, 2006: 2807.
- [23] Chen J P, Cichanowicz J E. Deactivation of the Vanadia Catalyst in the Selective Catalytic Reduction Process [J]. Air Waste Manage October, 1990, 40: 1403~1409.
- [24] 吴宁, 宋蕃, 李水清等. SCR 烟气脱硝过程中 SO_2 和 SO_3 的测量[J]. 煤炭转化, 2006, 29(2): 84~87.
- [25] Crocker C R, Benson S A, Laumb J D. SCR Catalyst Blinding due to Sodium and Calcium Sulfate Formation, PreprPap-Am Chem Soc ,Div[J]. Fuel Chem, 2004, 49(1): 169~173.
- [26] Yue Y, Yao Q, Li S Q et al. Emission Characteristics of PM10 and Trace Elements from a Coal-fired Power Plant Equipped with ESP [C]// 5th Asia-Pacific Conference on Combustion. The University of Adelaide, Australia, 2005: 18~20.
- [19] Hu XJ, Lei LC, Chen G H. On the degradability of printing and dyeing wastewater by wet air oxidation[J]. Water Research, 2001, 35(8): 2078~2080.
- [20] 张世鸿, 涂学炎, 杨中民, 等. 模拟废水丁二酸的催化湿式氧化处理. 环境科学, 2003, 24(1): 107~112.
- [21] 孙华锋, 杜俊琪. 羟基自由基活性氧在高浓度有机废水处理中的应用[J]. 现代化工, 2010, 30(1): 102~105.
- [22] 朱昌平, 何世传, 单鸣雷, 等. 水处理用声化学反应器研究进展[J]. 应用声学, 2005, 24(3): 197~200.
- [23] Trabelsi F, Ratsimba B, Wilhelm AM, et al. Oxidation of phenol in wastewater by sonoelectro chemistry [J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(10): 1857~1865.
- [24] T. M. Olson. Oxidation kinetics of natural organic matter by sonolysis and ozone[J]. Water Research, 1994, 28(6): 1383~1391.
- [25] 钱正刚, 余政哲. 用沉淀技术处理炼油厂的碱渣[J]. 化工环保, 2005, 25(4): 298~300.
- [26] 康信煌, 熊贞晟. 液膜法处理石化厂碱渣含酚废水的研究[J]. 南昌航空工业学院学报, 1997,(2):73~78.
- [27] 谢文玉, 钟理, 陈建军, 等. 用循环曝气生物滤池工艺处理炼油碱渣废水[J]. 化工学报, 2008, 59(1): 214~220.
- [28] 宋玉栋, 杨健, 杨婧晖, 等. 曝气生物流化床处理高浓度含酚废水[J]. 环境科学研究, 2010, 3(7): 930~935.
- [29] Britt-Marie Wilen, Jeppe Lund Nielsen, Kristian Keiding, et al. Influence of microbial activity on the stability of Activated sludge flocs[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2000,18(2): 145~156.
- [30] Degiorgi C. F. , Pizarro R. A. , Smolko E. E. , et al. Hydrogels for immobilization of bacteria used in the treatment of metal-contaminated wastes [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63(1): 109~113.
- [31] 牟彤, 白冰, 崔毓利. 高效生物处理技术在炼油厂碱渣废水处理中的应用[J]. 油气田保护, 2007, 17(1): 23~26.

(上接第 13 页)