

SCR 脱硝催化剂失活机理研究进展

张 焱, 徐晓亮, 缪明烽

(中环(中国)工程有限公司, 江苏南京 210008)

摘要:在烟气脱硝系统中,选择性催化还原催化剂的中毒和再生是广泛关注的问题。本文从催化剂的烧结、As、Ca、碱金属中毒等方面阐述了 SCR 脱硝催化剂的失活机理。通过总结催化剂的各种失活机理,可以有针对性地根据燃料的特性以及飞灰的成分进行 SCR 脱硝系统的优化设计,从而有针对性的制定防止催化剂失活的措施,这对延长催化剂寿命,降低 SCR 脱硝系统的运行维护费用具有重要意义。

关键词:SCR;脱硝催化剂;失活

中图分类号:X701.7

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2011)04-0014-05

ADVANCE IN DEACTIVATION MECHANISM FOR SCR DENITRATION CATALYST

ZHANG Ye, XU Xiao-liang, MIAO Ming-feng

(GCL Engineering Limited, Nanjing, 210008, PRC)

Abstract: Deactivation and regeneration of SCR catalysts have caught wide attention. Based on a comprehensive literature review, deactivation mechanisms of traditional SCR catalysts by catalyst sintering, arsenic, calcium, alkali and so on were discussed. Based on the research on various deactivation mechanisms, the optimal design of SCR denitration system and measures of preventing catalyst deactivation can be performed according to the boiler characteristics, fuel characteristics, and fly ash components and are of great significance for expanding catalyst lifetime and reducing the operation and maintenance cost of the system.

Keywords: SCR; denitration catalyst; deactivation

随着控制 NO_x 排放法规的日趋完善,NO_x 造成的空气污染越来越引起人们的重视。目前,控制 NO_x 排放的措施大致分为两类:一类是燃烧控制技术,即通过各种技术手段,抑制或还原燃烧过程中的 NO_x,达到降低 NO_x 排放的目的;另一类是烟气净化技术,即脱除烟气中的 NO_x。烟气脱氮技术有湿法脱氮、催化分解法、固体吸附法、液体吸收法、等离子活化法、微生物法、选择性非催化还原(SNCR)法和选择性催化还原(SCR)法等。其中 SCR 法目前被认为是最好的烟气脱氮技术,它是

在某些特定催化剂的作用下,用氨(或其它还原剂)选择性的将 NO_x 还原为 N₂ 和 H₂O 的方法^[1]。

催化剂是 SCR 烟气脱硝系统中最核心的部件,其性能好坏直接影响 SCR 烟气脱硝系统的整体脱硝效果。由于造成催化剂失活的因素很多,因此研究总结脱硝催化剂的失活机理,对延长催化剂寿命、降低 SCR 烟气脱硝系统的运行费用具有重大意义,从而针对具体的锅炉特性和燃料特性,可以制定恰当的防范措施。本文将会从各个方面较为全面的分别阐述催化剂的失活机理。

1 催化剂的烧结

烧结是催化剂失活的重要原因之一,而且催

化剂的烧结过程是不可逆的。烧结导致的催化剂活性降低,是不能通过催化剂再生的方式恢复的。一般在烟气温度高于 400 °C 时,烧结就开始发生。按照常规催化剂的设计,当烟气温度低于 420 °C,催化剂的烧结速度处于可以接受的范围。当反应器入口烟气温度高于 450 °C 并持续一定时间时,催化剂的寿命将会在短时间内大幅降低。目前商用 SCR 烟气脱硝催化剂多为 $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ 系催化剂,其中 V_2O_5 为活性成分, WO_3 为稳定成分, TiO_2 为载体物质。在 SCR 烟气脱硝中,催化剂的 TiO_2 的晶型为锐钛型,烧结后会转变成金红石型,从而导致晶体粒径成倍增大,以及催化剂的微孔数量锐减,催化剂活性位数量锐减——即催化剂失活。适当提高催化剂中 WO_3 的含量,可以提高催化剂的热稳定性,从而提高其抗烧结能力。

目前国内 SCR 烟气脱硝系统基本不设旁路,一旦进入 SCR 烟气脱硝系统的烟气温度超出了催化剂所能承受的最高温度,烟气也只能流经催化剂。因此,在锅炉炉膛吹灰器不能正常吹灰,脱硝系统入口烟气温度大幅度上升等故障工况下,为了避免催化剂的烧结失活,应当果断降低锅炉负荷,以保护脱硝催化剂。

2 砷中毒

砷是大多数煤种中都存在的成分,SCR 催化剂的砷中毒是由气态砷的化合物不断聚积,堵塞进入催化剂活性位的通道造成的^[2],烟气中气态砷的主要形态为 As_2O_3 ,在 SCR 催化剂所处的温度区间会部分生成 As_3O_5 或 As_4O_6 ^[3]。Morita 等^[2]给出的催化剂砷中毒机理见图 1,Pritchard 等^[4]给出的

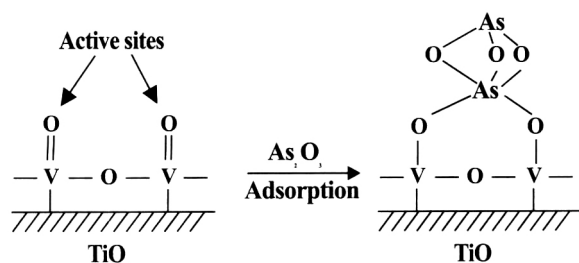


图 1 Morita 研究的砷中毒机理

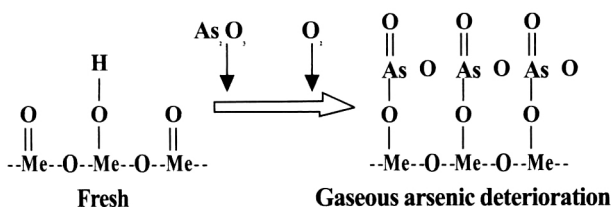


图 2 Pritchard 研究的砷中毒机理

催化剂砷中毒机理见图 2。Hans 等^[5]通过 ES-EM 照片显示, As_2O_3 主要沉积并堵塞催化剂的中孔,即孔径在 0.1 μm 到 1 μm 之间的孔。砷的气相浓度取决于锅炉型式和煤的化学组成,液态排渣锅炉所产生的烟气当中气态砷的浓度要远远高于固态排渣炉,但无论是应用哪一种炉型,催化剂都会出现明显的砷中毒现象^[6]。

在燃烧各阶段,采用一系列物理化学方法减少烟气中的砷含量可有效降低砷对催化剂的中毒作用。如燃烧前,采用物理化学方法减少原煤中的砷含量^[7];燃烧过程中,通过向炉内喷钙抑制气态砷的形成^[8]等,为现阶段去除砷对催化剂影响的主要方法。此外,从催化剂角度分析,可以通过改善催化剂的物理特性和化学特性两方面来避免催化剂砷中毒。比如,改善催化剂的化学特性,一是改变催化剂的表面酸位点,使催化剂对砷不具有活性,从而不吸附砷的氧化物;另一种方法是通过采用钒和钼的混合氧化物,经高温煅烧获得稳定的催化剂,使砷吸附的位置不影响 SCR 的活性位^[8]。Parvulescu 等^[9]的研究表明,以 $V_9Mo_6O_{40}$ 作为前驱物制得 $TiO_2-V_2O_5-MoO_3$ 催化剂具有较强的抗砷中毒能力。相比于相同 V 和 Mo 负载量的催化剂,这种催化剂对砷化物的吸收容量明显增加,同时催化剂活性组分分布的改变及催化剂制备过程中新物质的生成改变了催化剂的表面张力,从而使得催化剂抗砷中毒的性能增强。

3 钙中毒

碱土金属元素对于 SCR 催化剂的影响主要表现在氧化物在催化剂表面的沉积并进一步发生反应而造成孔结构堵塞^[5],Benson 等^[10]对催化剂表面 XRD 的检测结果表明,催化剂表面沉积的碱土金属化合物主要为 $CaSO_4$,其余为 $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ 和

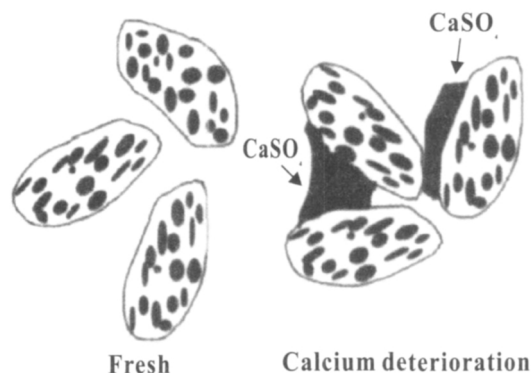


图 3 Nicosia 研究的钙中毒机理

CaCO₃, 其中, CaSO₄ 和 CaCO₃ 是由 CaO 分别与 SO₃ 和 CO₂ 反应得到的。Nicosia 等^[11]通过 NH₃ 的 TPD 和 DRFIT 的测量证实, Ca 也能够和 K 一样, 影响 Bronsted 酸性位和 V⁵⁺=O 上 NH₃ 的吸附, 而对于 Lewis 酸性位则几乎没有任何影响, 但在同等摩尔分数下, Ca 的影响比 K 小。Ca 元素的中毒机理可由图 3 表示。

烟气中的 CaO 可以将气态 As₂O₃ 固化, 从而缓解催化剂砷中毒的影响, 但是 CaO 浓度过高又会加剧催化剂的 CaSO₄ 堵塞, Scot 等^[12]的研究表明: 在一定的砷浓度下, 随着煤中 CaO 含量的增大, 催化剂寿命先增大后减小, 这是由于在 CaO 含量较低时, 催化剂寿命主要受砷中毒影响, 当 CaO 含量较大时, 催化剂寿命主要受 CaSO₄ 堵塞影响。

4 碱金属中毒

碱金属元素被认为是对催化剂毒性最大的一类元素, 不同碱金属元素毒性由大到小的顺序为^[13,14]: Cs₂O>Rb₂O>K₂O>Na₂O>Li₂O, 除碱金属氧化物以外, 碱金属的硫酸盐和氯化物也会导致催化剂的失活^[15]。

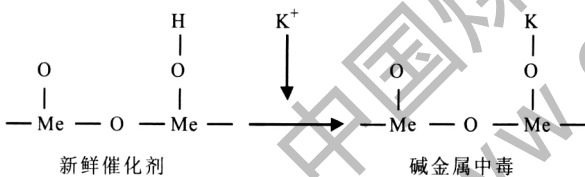


图4 碱金属中毒机理

在实际燃煤电厂中, 由于含量的关系, 碱金属元素中 K 的影响是最显著的^[16]。碱金属化学中毒的机理是: K 与催化剂表面的 V-OH 酸位点发生反应, 生成 V-OK, 使催化剂吸附 NH₃ 的能力下降^[16,17](如图 4), 从而使参与 NO 还原反应的 NH₃ 的吸附量减少并降低了其参与 SCR 反应的活性。Larsson 等^[18,19]利用 ICP-AES 观察了 KCl 和 K₂SO₄ 在催化剂表层的浸入深度, 指出了不同种类钾盐在催化剂表层的聚积位置和浓度是不同的。Zheng 等^[16]利用生物质燃料发电厂的调查研究并结合实验, 对 K 在催化剂内部的积累和渗透机理进行了研究。认为与催化剂孔洞尺寸相当的含 K 气溶胶颗粒由于其较大的比表面积和扩散系数可直接渗入催化剂内部, 与 V-OH 反应生成 V-OK。Zheng 等^[17]的研究还表明: 催化剂 K 中毒失活速率远大

于比表面积减少的速率, 由此可知 K 引起的催化剂中毒主要是化学中毒。Kamata 等^[20]通过脱硝活性实验证实, 随着催化剂表面 K₂O 含量的增加, NO 转化率急剧下降, 当 K₂O 的沉积量达到 2wt% 时, 催化剂表面过量的 K 降低 V-OH 和 W-OH 基团的酸强度, 使得催化剂的活性进一步下降至几乎为 0。Nicosia 等^[21]利用 V₆O₂₀H₁₀ 模型对 K 中毒的 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂中与活性 V 物质键合的 O1s 的结合能进行密度泛函理论(DFT)计算, 结合程序升温脱附 (NH₃-TPD), 漫反射红外光谱(DRIFT)以及 X 射线光电子能谱(XPS)等分析手段, 对碱金属中毒机理进行了研究。认为 K 占据了催化剂表面的 V₆O₂₀H₁₀ 模型的非原子孔位, 使得 V-OH Bronsted 酸位以及 V⁵⁺=O 的活性受到抑制, 从而使得催化剂的脱硝活性降低。

5 三氧化硫中毒

烟气中含的 SO₂ 也能使催化剂中毒。烟气中的 SO₂ 在钒基催化剂作用下被催化氧化为 SO₃, 与烟气中的水蒸汽以及 NH₃ 反应, 生成一系列铵盐 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄HSO₄, 这样不仅会造成 NH₃ 的浪费, 而且还会导致催化剂的活性位被覆盖, 导致催化剂失活。此外, SO₂ 与催化剂中的金属活性成分发生反应, 生成金属硫酸盐导致催化剂失活。Stpbert 等^[22]的研究表明: 对于高 CaO 煤, 在其他各种致毒因素同时存在的情况下, 硫酸钙是使催化剂失活的主要原因。在 CaO 与 SO₃ 的反应过程中, CaO 首先在催化剂表面沉积, 沉积速度相对较慢, 沉积在催化剂表面的 CaO 与烟气中的 SO₃ 的反应属于气-固反应。由于在催化剂表面有活性物质催化氧化生成的 SO₃, 其浓度相对较高, 反应速率很快; 快速反应后生成的 CaSO₄ 的体积会膨胀 14% 左右, 由此会遮蔽反应活性位, 堵塞催化剂表面, 影响反应物在催化剂表面的扩散。

6 P 中毒

研究发现, 磷元素的一些化合物也对 SCR 催化剂有钝化作用, 包括 H₃PO₄, P₂O₅ 和磷酸盐^[23]。Kamata 等^[20]通过脱硝活性测试, 得到催化剂的活性随着 P₂O₅ 负载量的增加而下降, 但相比碱金属的影响则要小很多。BET 结果表明, 催化剂的比表面积和比孔容随着表面 P₂O₅ 负载量的增加而逐渐减小。Kamata 等^[20]还通过 DRFIT 和 Raman

spectra 确认了 SCR 催化剂的磷中毒机理,该机理被认为是 P 取代了 V-OH 和 W-OH 中的 V 和 W, 生成了 P-OH 基团, P-OH 的酸性不如 V-OH 和 W-OH, 但可以提供较弱的 Bronsted 酸性位, 所以当负载量较小时, 催化剂的磷中毒现象并不十分明显。P 也可以和催化剂表面的 V=O 活性位发生反应, 生成 VOPO_4 一类的物质, 从而减少了活性位的数量。

7 水的毒化

水在烟气中以水蒸气的形式出现, 水蒸气在催化剂表面的凝结, 一方面会加剧 K、Na 等碱金属可溶性盐对催化剂的毒化, 另一方面凝结在催化剂毛细孔中的水蒸气, 在温度增加的时候, 会汽化膨胀, 损害催化剂细微结构, 最终可能导致催化剂的破裂。

8 催化剂孔隙积灰堵塞

在所有导致 SCR 催化剂中毒的因素当中, 积灰是最复杂、影响最大的一个。催化剂表面的积灰过程可用如下机理来解释: (1) 含有钾、钠、钙和镁等元素及其氧化物的飞灰颗粒随烟气进入 SCR 反应器时沉积在催化剂表面。(2) 飞灰颗粒与烟气中的 CO_2 反应, 部分氧化物转变为碳酸盐; 同时由于在催化剂表面 SO_2 部分被氧化成 $\text{SO}_3^{[24]}$, 颗粒会进一步发生硫酸盐化^[25]。(3) 固态的金属氧化物与碳酸盐、硫酸盐与催化剂表面渐渐融为一体, 部分小颗粒渗入催化剂内部。(4) 催化剂表面活性位逐渐丧失, 同时内部孔结构发生堵塞, 导致催化剂中毒。

煤燃烧后所产生的飞灰绝大部分为细小灰粒, 由于烟气流经催化反应器的流速较小, 一般为 6m/s 左右, 气流呈层流状态, 细小灰粒聚集于 SCR 反应器上游, 到一定程度后掉落到催化剂表面。由此, 聚集在催化剂表面的飞灰就会越来越多, 最终形成搭桥造成催化剂堵塞。烟气中除了细小灰粒, 也可能存在部分粒径较大的爆米花状飞灰, 颗粒一般大于催化剂孔道的尺寸, 会直接造成催化剂孔道的堵塞。电厂因为锅炉炉型和燃用煤质的差异, 所产生的烟气成分的差别是巨大的, 燃用褐煤和烟煤的电厂飞灰中通常含有大量的碱金属元素和碱土金属元素, 主要为 K、Na、Ca 和 Mg, 这些矿物质主要存在于石英、黏土、碳酸盐、硫酸

盐、硫化物和含磷矿物质中, Benson 等^[10]通过比较实际电厂反应器入口处烟气中的飞灰成分与催化剂表面沉积的飞灰成分, 得出催化剂表面沉积的飞灰主要是一些粒径小于 $5\ \mu\text{m}$ 的颗粒, 与烟气中的飞灰相比, 硫酸盐化的颗粒数目明显增加, Yue 等^[26]还发现 As 和 Na 等元素更容易在小颗粒上富集, 进而对催化剂造成严重毒害。

9 结论

选择催化还原催化剂中毒是烟气脱硝过程中的关键问题。引起催化剂失活的原因有多种, 烧结、磨损和积灰现象都会引发催化剂的失活, 许多种金属氧化物、非金属氧化物以及盐酸盐和硫酸盐都能够导致 SCR 催化剂中毒。而中毒的原因是复杂并且各不相同的: 碱金属元素能够中和活性位的酸性并减少活性位的数量; 碱土金属元素的沉积会造成孔结构的堵塞; 飞灰中的砷会堵塞进入活性位的通道等等。同时, 大都 SCR 催化剂失活都不是受某单一因素影响, 是受到各种错综复杂的因素互相影响的, 比如: 低飞灰状况下, 砷中毒是催化剂活性降低的主要原因; 高飞灰状况下, 硫酸钙引起的堵塞又是引起催化剂失活的主要原因。研究总结 SCR 脱硝催化剂的各种失活机理, 可以有针对性地根据锅炉特性、燃料特性以及飞灰成分进行 SCR 脱硝系统的优化设计, 制定恰当的防止催化剂失活的措施, 对延长催化剂寿命、降低 SCR 脱硝系统的运行维护费用具有重要意义。

参考文献

- [1] 韦正乐. 烟气 NO_x 低温选择性催化还原催化剂研究进展 [J]. 化工进展, 2007, 26(3): 320-325.
- [2] Morita I, Hirano M, Bielawski G T. Development and Commercial Operating Experience of SCR De NO_x [C]/ Catalysts for Wet-bottom Coal-fired Boilers, Presented at Power-gen International Conference, Orlando, FL, 1998: 8-11.
- [3] Senior C L, Lignell D O, Sarofima A F et al. Modeling Arsenic Partitioning in Coal-fired Power Plants[J]. Combustion and Flame, 2006, 147: 209-221.
- [4] Pritchard S, Kaneko S, Suyama K et al. Optimizing SCR Catalyst Design and Performance for Coal-fired Boilers [J]. Joint Symposium Stationary Combustion NO_x Control, 1995: 16-19.
- [5] Hans J H, Nan Y T, Cui J H. Application of SCR Denit rification Technology onto Coal-fired Boilers in China[J]. Thermal Power, 2007, 8: 13-18.
- [6] Staudt J E, Engelmeyer T, Weston W H et al. Deactivation of SCR Catalyst with Arsenic-Experience at OUC Stanton and Implications for Other Coal-fired Boilers [C]/ The Conference on Selective Catalytic Reduction (SCR) and Selective Non-catalytic Reduction (SNCR) for NO_x Control. Pittsburgh, PA, 2002: 15-16.

- [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)