

技术进展

炼油碱渣处理技术研究与应用进展

谢文玉^{1,2}, 谭国强³, 钟理¹

(1. 华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640; 2. 茂名学院环境工程系, 广东 茂名 525000; 3. 中国石油化工股份有限公司茂名分公司, 广东 茂名 525011)

摘要: 炼油碱渣是石油炼制过程中油品碱洗精制时产生的一种含有大量硫化物、酚类和石油类等污染物的碱性废液。介绍了国内外炼油碱渣主要处理技术与研究进展, 指出了湿式空气氧化法是一种成熟的炼油碱渣处理方法, 目前在国内外已获得广泛的工业应用, 而生物处理法由于其反应条件温和、安全、成本低, 有广阔的应用前景。

关键词: 碱渣; 炼油厂; 处理技术; 进展

中图分类号: TE624

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)06-0010-05

Research and application of treatment technology for alkaline waste from oil refinery

XIE Wen-yu^{1,2}, TAN Guo-qiang³, ZHONG Li¹

(1. School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Department of Environmental Engineering, Maoming College, Maoming 525000, China;

3. Maoming Branch, China Petroleum & Chemical Corporation, Maoming 525011, China)

Abstract: Alkaline waste is a kind of highly toxic and hazardous alkaline wastewater from oil refinery after alkali cleaning of oil products, which contains a great deal of sulfide, phenol and oil pollutants. The dominant treatment technology and research of the alkaline waste from oil refinery domestically and overseas are introduced. The wet air oxidation is a successful treatment technology for alkaline waste, and it has been widely used in oil refineries at home and abroad. The biological treatment is a kind of safe, reliable and low-cost process with good application foreground for the treatment of the alkaline waste from oil refinery.

Key words: alkaline waste; oil refinery; treatment technology; progress

炼油碱渣主要来自石油炼制过程汽油、柴油和液化气等产品碱洗精制时产生的一种含有大量硫化物、硫醇、酚类、石油类、环烷酸等有毒有害污染物的碱性废液, 呈黑褐色, 并带有恶臭气味。一般炼油碱渣的水质情况是: 硫化物质量浓度 > 8 000 mg/L, 酚质量浓度 > 2 000 mg/L, COD 质量浓度 > 20 000 mg/L, pH 在 12 以上。由于该废水的污染物浓度高, 碱性大, 与固体污染物性质相似, 故统称为炼油碱渣。炼油碱渣废水排放量不大, 占炼油污水排放量的 5% ~ 10%, 但其 COD、硫化物和酚类等污染物的排放量占炼油厂污染物排放量的 20% ~ 50%, 成为炼油厂的主要恶臭污染源。国外对炼油碱渣的处理研究及工业化起步较早, 具有代表性的技术是美国的 WAO 技术。美国的研究人员在 20 世纪 50 年代就已经开始该技术的研[1], 目前该技术已发展成熟并得到了广泛应用。后来日本的研究工作较为突出, 主要利用 CO₂ 和硫酸中和法[2-3], 可回收单质

硫, 但中和后的废碱液仍需处理。目前国内大部分炼油厂对碱渣的处理是先采用中和的方法, 再排入含油污水处理场, 高浓度的碱渣进入含油污水生化处理系统后, 会抑制微生物的生长繁殖, 严重时可使微生物大量死亡, 从而影响污水处理场的正常运行和废水的达标排放。因此, 炼油碱渣的处理一直是困扰我国石化炼油企业的一个难题, 从而成为国内外众多学者研究的热点问题之一。本文简要介绍了目前国内外炼油碱渣主要处理技术及研究进展。

1 直接处理法

直接处理法有深井注入、填埋、河道/海洋排放和焚烧法等, 其中以焚烧法为主。深井注入、填埋、河道/海洋排放等方法只是将污染物进行了转移, 并没有达到无害化处理, 因此在许多国家都被视为不符合环保要求的方法。焚烧是一种可靠的氧化处理法, 其特点是操作简单, 且可满足达标排放要求。焚

收稿日期: 2007-02-07; 修回日期: 2007-05-06

基金项目: 广东省科技计划项目(2005A40201002)

作者简介: 谢文玉(1970-), 女, 博士生, 副教授, 主要从事环境工程专业教学和科研工作, 0668-2923433, gdmxwy@163.com。

烧使硫化物在高温($\leq 950^\circ\text{C}$)和常压下氧化生成硫酸盐,使有机碳氢化合物生成 CO_2 和 H_2O ,使氢氧化钠转化成碳酸钠。但其缺点是能耗大,操作成本高,因此在燃料便宜的地方可以选择该处理方法^[4]。

2 中和法

中和法是指向碱渣废水中投加酸性物质,将废水的pH调至要求的范围。炼油碱渣主要采用无机酸(常用硫酸)和酸性气体(CO_2 、 H_2S)中和,产生的 H_2S 气体送入火炬燃烧,经中和处理后的碱渣废水限流排入炼油污水处理场,再经炼油污水处理场处理后排放。该方法是目前国内炼油厂广泛采用的处理方法。

中国石化金山石化总厂和扬子石化公司均采用硫酸中和法^[5],该方法是将浓硫酸通入废碱液,在中和罐内进行反应,中和产生的 H_2S 气体送到火炬燃烧。用硫酸中和存在严重的腐蚀问题。由于废碱液组成波动较大,给硫酸加入量的控制带来困难,导致酸不是过量,就是不够,从而使得设备和管线常处于酸、碱的交替腐蚀状态。中国石化燕山石化一厂和茂名石化公司采用的是 CO_2 中和法^[6],即在碱渣处理塔内通入 CO_2 气体,气、液逆流接触发生反应,溶液中的硫化钠被转化成碳酸钠和碳酸氢钠后从塔底排放,反应过程中放出的 H_2S 气体从塔顶引出,送入火炬燃烧,生成的 SO_2 排入大气。以上2种中和处理法都存在把火炬燃烧生成的 SO_2 直接排入大气,从而造成严重的大气污染问题,且中和处理后的碱渣排入炼油污水处理场,对炼油污水处理场造成严重冲击,影响污水处理场的正常运行和总排废水的达标排放。

3 湿式空气氧化法

湿式空气氧化法(wet air oxidation,简称WAO)是在高温($150 \sim 350^\circ\text{C}$)和高压($0.5 \sim 20.0 \text{ MPa}$)条件下,以空气中的氧气为氧化剂,在液相中将有机污染物氧化为 CO_2 和水等无机物或小分子有机物的过程。

WAO是一种有效的处理高浓度、有毒有害、生物难降解废水的高级氧化技术。由于WAO工艺最初是由美国的F.J.Zimmermann在1944年研究提出的,并取得了多项专利,故也称为齐默尔曼法^[1]。20世纪70年代以来,WAO在国外发展很快。该方法的优点是没有由于尾气排放造成的大气污染问题,但由于该法需要在较高压力和较高温度条件下运行,对设备的要求较高,投资较大,能耗较高,因此国

内运用较少。国内从20世纪80年代才开始进行WAO的研究,先后进行了造纸黑液、含硫废水、含酚废水、炼油废碱液等实验研究。在含硫废水处理过程中,WAO法能将废水中的硫成分充分氧化成无机硫酸根,有效地脱除了臭味。对于难生化处理的高浓度有机废水,经WAO处理后,废水中生化需氧量(BOD)及COD值显著提高,可作为生化处理的预处理^[7-8]。

WAO由于其处理污染物的高效性和彻底性,成为炼油碱渣处理的典型技术,在国外发达国家应用广泛。WAO处理炼油碱渣的工艺原理是:在高温和高压条件下通过一系列氧化反应和水解反应,将炼油碱渣中的无机硫化物和硫醇氧化成硫酸盐,其反应进行的程度与温度有重要的关系:当温度为 $150 \sim 175^\circ\text{C}$ 时,硫化物可完全氧化为硫酸盐;同时,酚也基本上被氧化,但高分子质量酚的氧化反应较慢,取代酚的氧化则要求温度高于 175°C 。当烃类质量浓度为 $100 \sim 500 \text{ mg/L}$ 时,完全氧化的温度为 200°C ,而当烃类质量浓度高于 1000 mg/L 时,完全氧化的温度需超过 240°C 。此外,液态烃的氧化程度还取决于其化学结构^[9]。

根据使用的温度和压力情况可将WAO分为3种类型:①低压湿式空气氧化(LPWAO)法,温度 $100 \sim 150^\circ\text{C}$,压力 $0.5 \sim 1.0 \text{ MPa}$;②中压湿式空气氧化(MPWAO)法,温度 $150 \sim 250^\circ\text{C}$,压力 $1.0 \sim 4.0 \text{ MPa}$;③高压湿式空气氧化(HPWAO)法,温度 $250 \sim 350^\circ\text{C}$,压力 $4 \sim 20 \text{ MPa}$ 。WAO的典型工艺代表有高压湿式空气氧化法(Zimpro法,美国Zimpro公司)、中压湿式空气氧化法[NPC法,日本石化(Nippon Petrochemical)公司]、低压催化湿式氧化工艺法(LOPROX,德国Bayer公司)。

美国Zimpro公司最早研制开发出WAO工业化应用装置(Zimpro法),并将其用于石化废碱液、烯烃生产废洗涤液等有毒有害工业废液或废渣的处理。Zimpro工艺要求高温($> 260^\circ\text{C}$)、高压($> 10 \text{ MPa}$)操作条件,对有机物和硫化物处理效率高,反应时间短。Zimpro法技术最为成熟,应用最广,但其对反应器要求十分苛刻(耐高温、高压和耐腐蚀),投资成本大,因此限制了其推广应用^[10]。据报道,处理能力为 37.8 L/min 的装置,其基础建设投资约需480万美元^[9]。日本石化公司以处理石化碱渣废水中的硫化物而不氧化烃类有机物为处理目标而开发的NPC法,由于不考虑烃类等污染物的处理,降低了运行压力和温度,从而降低了对设备材质的要求,并通过

有效利用反应热降低了运行成本。该工艺操作温度为 190℃ 左右,操作压力为 3 MPa 左右,对硫化物的去除效果理想,同样处理能力的 NPC 装置的工程造价仅为 Zimpro 装置的 1/4,目前已经在日本和东南亚建成 10 套左右 NPC 处理装置。NPC 法是专门为废碱液处理而开发的,经济上较为合理,但出水中仍含有有机污染物,需进一步后续处理^[9]。德国 Bayer 公司在 1990 年开发出了低压催化湿式氧化(LO-PROX)工艺,采用纯氧曝气,在 0.5~2.0 MPa、低于 200℃ 的温度下,用于对石化行业的有毒有害废液进行预处理以改善废水的可生化性,对反应器材质的要求不高,工程投资较为经济合理。

我国福建炼油化工有限公司于 2002 年首次引进 Zimpro 公司开发的 WAO 工艺来处理炼油碱渣废水并运行成功^[11],该装置进水流量为 0.8 m³/h,在温度为 260℃ 和 8.6 MPa 条件下,在反应器内停留 1 h。氧化后的尾气引入制硫尾气排放筒高空排放,处理后的废水直接排放到厂区污水处理场,不会对污水处理系统产生冲击,彻底解决了碱渣的后续治理和恶臭污染问题。

中国石化抚顺石油化工有限公司对 WAO 处理炼油碱渣进行了深入研究^[5,12-13],提出了“缓和湿式氧化脱臭-酸化回收酚或环烷酸-SBR 法”处理碱渣废水的工艺流程,开发出了低温湿式氧化工艺——缓和湿式氧化工艺,其反应温度为 150~180℃,压力为 2.3~2.7 MPa。该工艺是利用空气中的氧在较低的温度和压力下,将碱渣中的硫化物氧化为硫代硫酸盐、亚硫酸盐或硫酸盐,脱除碱渣的臭味,并将酚等有机物部分氧化,提高碱渣的可生化降解性。该研究院还对经缓和湿式氧化脱臭处理后碱渣的粗酚回收条件进行了研究,采用浓硫酸酸化回收碱渣中的酚,当 pH 达到 6 时,酚开始析出,酚析出完全所需要的 pH 为 2~4,此时加酸量为碱渣体积的 5.5%~6.5%。实验表明,当含酚碱渣中酚的质量浓度小于 20 g/L 时,酚回收率只有 30%,回收意义不大;当碱渣中酚的质量浓度大于 20 g/L 时,才有较高的回收价值。然后在序批式活性污泥(SBR)单元,经过氧化脱臭后的碱渣在 SBR 反应池中按设定程序完成生物降解酚等有机物和固相微生物与废水的固液分离过程,出水 COD 质量浓度 < 500 mg/L,已达到二级生物处理系统进水水质的控制指标。该技术解决了炼油厂长期存在的炼油碱渣处理过程中对大气的恶臭污染和高浓度废水对炼油污水处理场的冲击问题,为炼油厂碱渣处理提供了一项完整和适用的

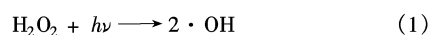
专有成套技术。目前该技术已成功应用于上海、大庆、青岛等地的 10 余家国内石化企业并取得良好效果。

国内外的研究结果证明,WAO 是炼油碱渣的理想预处理方法。经过处理后的碱渣不再具有恶臭气味,COD 大幅降低,生化降解性能得到改善,再经生化系统适当处理后可以达标排放。WAO 具有处理效率高、反应速度快、装置小、适应性广、资源可回收以及二次污染少等特点,已获得广泛应用。但是该技术需在高温和高压条件下进行,要求反应器耐高温、高压和腐蚀,故设备投资大。

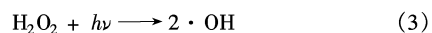
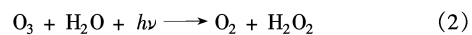
4 化学氧化法和光化学氧化法

化学氧化法是通过加化学药品作为氧化剂与水中的硫化物等还原性无机物和有机物进行氧化还原化学反应从而去除污染物的方法,常用的氧化剂有 O₃、H₂O₂、次氯酸钠等。臭氧是很强的氧化剂,可以很快将硫化物转化为单质硫或硫酸盐。臭氧在水溶液中不稳定,因此必须现场制备,而且其制备成本较高,目前在加拿大等国已有工程实践应用的报道。该方法处理高浓度污水存在药剂消耗量大、成本高的缺点。化学氧化法也可使用催化剂,加快反应的速度和处理效率,常采用铜、铁、锰等的金属和金属盐作催化剂^[14],因此也称为化学(催化)氧化法。

光化学(催化)氧化法是指氧化剂在光的辐射下产生氧化能力很强的自由基,通过这些强氧化性的自由基来氧化污染物的过程。根据氧化剂种类的不同,光氧化可分为 UV/H₂O₂、UV/O₃、UV/H₂O₂/O₃ 等系统^[15-19]。其中 UV/H₂O₂ 系统的氧化机理是:1 分子的 H₂O₂ 首先在紫外光(λ < 300nm)的照射下产生 2 分子的·OH,即:



UV/O₃ 是利用臭氧在紫外光的照射下分解产生的活泼的次生氧化剂来氧化有机物的。其氧化反应为自由基型,自由基产生机理为:



张冬梅等^[20]采用 UV/O₃、UV/H₂O₂、UV/TiO₂/H₂O₂ 系统对炼油高浓度废碱水进行了预处理实验研究。结果表明,3 种方法均有较好的处理效果,在该实验条件下,UV/TiO₂/H₂O₂ 法的除油效果明显。在 UV/O₃ 系统中,紫外光使废水 COD_{Cr}、油、酚的降解率分别提高 24%、31%、28%,特别是将废水 BOD₅/COD_{Cr} 值平均提高到 0.45,有效地改善了废水

的可生化性,因此是一种较好的预处理技术。孙连阁^[21]采用化学氧化、化学催化氧化、光化学氧化和光化学催化氧化相结合的方法处理乙烯裂解废碱液中所含的高浓度硫化物和有机物,采用了 O_2 、 O_3 、 H_2O_2 、UV、 O_3 /UV、 O_3/H_2O_2 、 H_2O_2 /UV、 O_3/H_2O_2 /UV、 O_3/H_2O_2 /UV/MnCl₂、 O_2 /MnCl₂以及 O_3 /MnCl₂工艺进行静态实验,结果表明, O_2 /MnCl₂、 O_3 /MnCl₂和 O_3 /H₂O₂/UV/MnCl₂3个工艺对硫化物的处理结果都可以达到排放标准要求。经过反复实验,确定了两步法的处理工艺,即废碱液经化学催化氧化(O_2 /MnCl₂)处理硫化物后,再用光化学氧化法(H_2O_2 /UV)降解其中的有机物。

化学(催化)氧化和光化学(催化)氧化法处理炼油碱渣目前仍处于实验室研究阶段,还未见有关工业应用报道。

5 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被微生物降解并转化为无害物质的过程。它是目前应用较普遍的废水处理技术,而且经济、实用和高效。

由于高浓度的硫化物和酚类污染物对废水常规生化处理系统中的微生物有毒害作用,使用常规生化处理工艺的难度大。因此必须采用适宜工艺对其进行预处理,以消除硫化物和酚类污染物对常规微生物的抑制作用。但是硫化物和酚类污染物是可生化降解的污染物,这些污染物都具备较强的生物氧化性,可以在特定的条件下培养驯化大量高效专用降解菌,如硫细菌和噬酚菌,使硫化物和酚类污染物可以在常温、常压下通过简单的生物处理方式降解。目前,生物脱硫和生物降酚工艺在国内外有相关的研究报道。生物脱硫工艺主要用于含高浓度硫酸盐的有机废水^[22]、含硫废水^[23-25]和含H₂S废气^[26-27]、油品脱硫^[28]等处理。

笔者所在课题组^[29]采用上流式曝气生物滤池对炼油厂含较高浓度酚的汽提废水进行预处理工业试验,取得了满意的试验结果:在进水酚质量浓度为95~200 mg/L时,经曝气生物滤池处理后,出水酚质量浓度低于9.0 mg/L,酚降解率>90%,完全可以消除它对污水处理场的冲击。因此炼油碱渣可以采用生物处理的方法进行,且生物处理法反应条件温和、成本低,适合我国国情,具有广阔的应用前景。

然而传统污水生物处理工艺不可避免地具有占

地面积比较大、处理系统复杂、运行管理难度大、处理效率低等缺点。曝气生物滤池是20世纪80年代在欧美国家发展起来的一种污水处理技术,它将生物处理和过滤2种处理过程(即生物降解去除有机物、氨氮等,过滤去除悬浮物质)合并在同一单元中完成^[30],兼有活性污泥法和生物膜法两者的优点。曝气生物滤池的工艺原理是以滤池中填装的粒状填料(如陶粒、焦炭、石英砂、活性炭等)为载体,使微生物附着生长在滤料表面形成大量生物膜,在滤池内部进行曝气以保证微生物正常耗氧的需要;当污水流经滤料时,利用滤料上生物膜中高浓度活性微生物的氧化分解作用以及滤料粒径较小的特点,充分发挥微生物的生物代谢、生物絮凝、生物膜和填料的物理吸附和过滤作用以及反应器内沿水流方向食物链的分级捕食作用,实现污染物的高效去除,同时利用反应器内好氧、缺氧区域的存在,实现脱氮除磷的功能。随着处理过程的进行,在滤料缝隙间会蓄积大量的活性污泥,形成污泥滤层,也起到了很好的氧化降解和吸附过滤作用^[31]。与活性污泥法相比,曝气生物滤池工艺具有较高的生物量、生物活性,占地面积小(约为活性污泥法占地面积的1/3)和无需设置二沉池等优点^[32],因此该工艺具有负荷大、处理效率高、出水水质好、占地面积小、运行成本低等特点,是废水处理工艺的理想选择。

笔者所在课题组对曝气生物滤池工艺的曝气方式进行了改进,采用隔离曝气生物滤池工艺的方法对炼油碱渣进行了中试和工业化生物预处理试验研究,取得了良好的试验效果^[33-35]。在适宜的操作条件下,炼油碱渣COD_{Cr}平均去除率超过85%,硫化物去除率超过99%,石油类污染物的去除率超过85%,酚类污染物的降解率超过88%,且隔离曝气生物滤池工艺中生物活性高、处理效果好、处理时间短、抗冲击能力强^[35]。曝气生物滤池对炼油碱渣的处理是在常温、常压下进行,且生物处理方法成本低,操作安全,为炼油碱渣的处理提供了一种新的工艺选择。

6 结语和展望

石油炼油过程中产生的碱渣废水,由于其污染物浓度高、危害大,必须对其进行预处理,以保证污水处理厂的正常运行和最终处理出水达到国家规定的排放标准,达到治理污染、保护环境的目的,有利于经济、环境和社会的可持续发展。

湿式空气氧化法是一种成熟的炼油碱渣处理方

法,处理效率高,处理彻底,日益受到人们重视并实现了工业应用,但是该技术需在高温和高压条件下进行,对反应器(耐高温、高压和防腐蚀)要求较高,故设备投资大,且运行费用较高;化学氧化法和光化学氧化法存在药剂费用大、成本较高和光利用率低等问题,目前主要处于实验室研究阶段;生物法处理高含硫和含酚炼油碱渣废水的最大优点是成本低,如果条件合适,还有可能将废水中硫化物以单质硫的形式回收,从而消除碱渣废水中硫化物和酚类污染物的危害。此外,生物处理炼油碱渣具有条件温和、能耗低、投资少、不需要催化剂、无化学污泥、占地面积少、处理效率高、操作稳定安全等优点,有广阔的应用前景。但是生物处理炼油碱渣高效菌种的筛选、微生物群落结构、污染物降解机理等仍有待进一步研究。随着分子生物学和化学工程技术的不断发展,生物处理炼油碱渣技术必将取得更大进展。

参考文献

- [1] Zimmermann F J. New waste disposal process[J]. Chem Eng, 1958, 56: 117 - 120.
- [2] 国家环境保护总局. 石油化学工业固体废物治理[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 251.
- [3] 何吉娣. 脱硫工艺中废碱液及硫化氢的处理[J]. 石油化工环境保护, 1986(10): 36 - 37.
- [4] 吕玉臣, 洪传辉. 废碱液工业化处理技术评价[J]. 广东化工, 1997(5): 66 - 68.
- [5] 韩建华. 炼油厂含硫碱渣处理工艺[J]. 石油化工环境保护, 2000, 23(1): 34 - 39.
- [6] 杜静. 炼油厂碱渣废水的处理研究[J]. 石油化工环境保护, 1996, 19(4): 30 - 35.
- [7] Kacar Y, Alpay E, Ceylan V K. Pretreatment of afyon alcaolide factory's wastewater by wet air oxidation(WAO)[J]. Wat Res, 2003, 37(1): 170 - 176.
- [8] 王玲. 低温低压湿式氧化法处理含硫废水[J]. 医药工程设计, 1999(5): 30 - 32.
- [9] 王诚信. 废碱液湿式空气氧化处理的现状与进展[J]. 石油化工环境保护, 1995(1): 29 - 32.
- [10] 赵国方, 赵宏斌. 有机废液湿式氧化处理的现状与进展[J]. 江苏化工, 2000, 28(5): 23 - 25.
- [11] 梁生于, 朱倩. 湿式氧化法处理碱渣的工业应用[J]. 石油化工环境保护, 2003, 26(3): 34 - 37.
- [12] 郭宏山. 炼油及乙烯装置废碱液湿式氧化处理工艺的研究[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(10): 39 - 43.
- [13] 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 - 6.
- [14] 余政哲, 孙德智, 彭永臻, 等. 化学氧化及高级氧化工艺处理废碱液的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(8): 1111 - 1113.
- [15] Summerfelt S T. Ozonation and UV irradiation-an introduction and examples of current applications[J]. Aquacultural Engineering, 2003, 28: 21 - 36.
- [16] Chu W, Ching M H. Modeling the ozonation of 2,4-dichlorophoxyacetic acid through a kinetic approach[J]. Wat Res, 2003, 37: 39 - 46.
- [17] Balçoğlu I A, Ötöker M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ process[J]. Chemosphere, 2003, 50: 85 - 95.
- [18] Javier Benitez F. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, B89: 51 - 65.
- [19] Safarzadeh-amiri A. O₃/H₂O₂ treatment of methyl-tert-butyl ether (MTBE) in contaminated waters[J]. Wat Res, 2001, 35(15): 3706 - 3714.
- [20] 张冬梅, 俞惠敏, 杨菊, 等. 炼油高浓度有机废碱水预处理方法研究[J]. 环境工程, 2005, 23(2): 36 - 38.
- [21] 孙连阁. 乙烯废碱液中硫化物和有机物处理及相关机理研究[D]. 大庆: 大庆石油学院, 2003.
- [22] Buisman C J, Letting A G. Sulfide from anaerobic waste treatment effluent of a papermill[J]. Wat Res, 1990, 24(3): 313 - 319.
- [23] Buisman C J, Geraats B G, Ijspeert P. Optimization of sulfur production in a biotechnological sulfide-removing reactor[J]. Biotech Bioeng, 1990, 35: 50 - 56.
- [24] Buisman C J. Kinetics of chemical and biological sulfide oxidation in aqueous solutions[J]. Wat Res, 1990, 24(5): 667 - 671.
- [25] Buisman C J. Biotechnological sulfide removal from effluent[J]. Wat Sci & Tech, 1991, 24(3/4): 347 - 356.
- [26] Millero F J. Oxidation of H₂S in seawater as a function of temperature, pH, and ionic strength[J]. Environ Sci & Technol, 1987, 21(5): 439 - 443.
- [27] Dezhm P. Digester gas H₂S control using iron salts[J]. JWPCF, 1998, 60(4): 514 - 517.
- [28] 韩金玉, 吴懿琳, 李毅. 生物脱硫技术的应用研究进展[J]. 化工进展, 2003, 22(10): 1072 - 1075.
- [29] 钟华文, 廖艳, 谢文玉, 等. 炼油厂汽提废水预处理工业试验[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(12): 53 - 55.
- [30] Stephenson T, Mann A, Upton J. The small footprint wastewater treatment process[J]. Chem Ind, 1993, 14: 533 - 536.
- [31] 崔福义, 张兵, 唐利. 曝气生物滤池技术研究与应用进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(10): 1 - 7.
- [32] Mac Coy W S. Compact system reportedly produces effluent comparable to conventional activated sludge process[J]. Water Environmental Technology, 1997, 2: 39 - 42.
- [33] 钟理, 彭少洪, 陈建军. 曝气生物氧化法预处理炼油厂高浓度污水[J]. 化工进展, 2005, 24(9): 1050 - 1053.
- [34] 陈建军, 钟理. 炼油厂碱水生化预处理研究[J]. 化工科技, 2006, 14(1): 30 - 34.
- [35] 陈建军, 钟理. 炼油碱渣生物氧化预处理工业化试验研究[J]. 现代化工, 2006, 26(4): 49 - 52. ■