

Methods of Harmless Treatment to the Environment and Comprehensive Utilization as a Resource for the Spent Caustic of FCC Gasoline

Fenglin Huang^{1,2}, Xuang Tang², Jurong Liu²

1. Department of Energy & Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China

2. Department of Chemistry & chemical engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, China

E-mail: flhuang@xsyu.edu.cn, hzwd03@sina.com

Abstract: There are a great deal of pollutes in the spent caustic of FCC gasoline, in which the sulfides, phenols, naphthenates, oil and the residual free NaOH are hardly to meet the demand of environment protection for production. According to the different origins and concentration of these pollutes, the research and development of reclamation and comprehensive utilization as a resource for the spent caustic of FCC gasoline are reviewed and discussed, and the methods of harmless treatment including neutralization (by sulfuric acid or CO₂) and oxidization (directly oxidization by air or oxidization by wet air, and the recovery of different spent caustics that is rich of NaOH, inorganic sulfides, organic sulfides and phenol are compared and analyzed. At last it is concluded that the comprehensive utilization for the spent caustic of FCC gasoline by adsorption oxidization in fixed bed is a promising process, in which the concentration of free NaOH could reach 95.41g/L, the removal rate of inorganic sulfides could reach 99%, the removal rate of COD could be higher than 25%, while the maintenance rate of the volatile phenol could be higher than 90%.

Keywords: Spent caustic of FCC gasoline; regenerant; regeneration; reutilization

FCC 汽油碱渣无害化处理与资源化综合利用途径*

黄风林^{1,2}, 唐璇², 刘菊荣²

1. 西安交通大学能动学院, 西安, 中国, 710049

2. 西安石油大学化学化工学院, 西安, 中国, 710065

E-mail: flhuang@xsyu.edu.cn, hzwd03@sina.com

摘要: 为满足绿色环保的生产要求, 针对碱渣含有硫化物、酚类和环烷酸类钠盐、油及反应残余的 NaOH 等污染物的特点, 根据不同来源碱渣特征污染物及其浓度不同的特点, 对硫酸法、碳化法等中和法和直接空气氧化法、湿式空气氧化法等氧化法无害化综合处理 FCC 汽油碱渣工艺以及碱渣中 NaOH、无机硫、有机硫、酚等有用组分的回收利用等碱渣资源化综合利用研究进展进行了评述, 固定床吸附氧化法资源化利用 FCC 汽油碱渣, 游离碱度达 95.41g/L, 无机硫脱除率 99%, 挥发酚保持率在 90%以上, COD 脱除率达到了 25%以上, 具有较好的应用前景。

关键词: FCC 汽油碱渣; 再生剂; 再生; 回用

1 前言

炼化企业为了满足日益严格的车用燃料和基本有机化工原料的质量要求, 消除石油产品中硫化物、酚、环烷酸等杂质的影响, 常采用碱精制、碱净化等工艺对产品进行精制, 致使生产过程中产生大量碱渣废液。碱渣废液一般颜色较深, 伴有恶臭味, 含有较高浓度的硫化物、酚类和环烷酸类钠盐、油类和反应

残余的游离 NaOH 等污染物, 无法直接排入污水处理场。为了满足石油化工工艺绿色环保及清洁生产的要求, 实现碱渣的无害化、资源化, 国内外开展了大量研究工作, 一方面积极探索碱渣的综合治理方法, 一方面寻求碱精制的替代工艺。近年来国内外虽然出现了一些无碱精制工艺, 但由于油品在进行无碱精制前尚需预碱洗, 难以实现碱渣的零排放, 而且新的无碱精制工艺又会产生新的污染物。另外, 从各方面综

资助信息: 中国石油化工股份有限公司资助项目 (502016)

合考虑, 许多研究者仍然认为碱精制工艺是最安全、有效、经济的油品精制工艺^[1]。为此, 积极探索碱渣资源化综合利用工艺, 回收、利用碱渣中的有用组分, 变废为宝, 使最终排放物满足环保要求是目前亟待解决的问题。

2 FCC 汽油碱渣的来源及性质

FCC 汽油碱渣来源于催化裂化装置的汽油 Mercox 法脱硫醇单元, 由汽油循环预碱洗碱渣及抽提塔循环 Mercox 剂碱渣组成^[2]。FCC 汽油碱渣一般颜色较深, 伴有恶臭味, 含有较高浓度的无机硫、硫醇、酚以及剩余的游离碱等。国内各炼厂 FCC 碱渣组成见表 1。由表 1 可以看出, 不同炼厂 FCC 汽油碱渣的硫化物、挥发酚、游离碱及 COD 浓度很高, 无法直接排入污水处理场。

Table 1. System resulting data of standard experiment

表 1 国内炼厂 FCC 汽油碱渣的主要组成^[3]

厂家	游离 NaOH/%	中性油/%	硫化物/mgL ⁻¹	挥发酚/mgL ⁻¹	COD/mgL ⁻¹
A	8.0	0.20	26150	100000	535750
B	8.6	4.20	20000	62300	300000
C	10.7	—	8100	90500	340000
D	5.0	—	22000	160000	300000
E	6.0	—	9358	40200	317423

3 FCC 碱渣综合治理工艺现状

目前炼厂采用的 FCC 碱渣无害化处理工艺主要有中和法和氧化法^[2]。中和法包括硫酸中和法和 CO₂ 中和法 (又称碳化法), 其原理是采用硫酸或 CO₂ 将碱渣中和, 回收 FCC 碱渣中的粗酚, 该工艺已取得了一些实际应用效果, 在一定程度上缓解了碱渣处理压力。氧化法的原理是在一定的温度和压力下, 直接利用氧化剂与碱渣反应, 使碱渣中的污染物氧化分解为无害的 CO₂ 和水。目前在用的氧化法主要包括直接空气氧化法、湿式空气氧化法和催化空气氧化法。

3.1 中和法

3.1.1 硫酸中和法

炼厂催化汽油碱渣中含有高浓度的酚钠盐, 采用“浓硫酸酸化回收酚”的综合利用与处理方法^[3], 在回收碱渣中粗酚的同时, 减少了碱渣酸性水中的酚和 COD 浓度, 排出的酸性水中酚浓度在 800~10000mg/L, COD 在 40000~50000mg/L, 可限流排入含油污水处理系统进行处理。碱渣酸化过程排出

的尾气含有高浓度的 H₂S, 可采用焚烧炉焚烧或高空排放等方法进行处理。但该工艺过程存在如下问题:

(1) 采用不脱臭直接酸化工回收酚和环烷酸会产生 H₂S 和有机硫化物释放气, 这些气体焚烧后排放或直接排放都会对大气造成二次污染。采用酞菁钴催化空气氧化脱臭工艺可将 Na₂S 氧化为硫代硫酸钠, 但氧化不彻底, 会影响下一步处理, 同时氧化尾气中还含有较高浓度的 H₂S 和有机硫化物; (2) 此工艺回收的环烷酸和粗酚中, 含有较高浓度的 H₂S 和有机硫化物, 致使回收的产品有恶臭气味, 降低了环烷酸和粗酚的使用价值; (3) 碱渣酸化处理后产生的高浓度废水中的酚、COD 浓度还很高, 若不妥善处理直接排入含油污水处理系统, 会严重冲击污水处理场, 使污水处理合格率下降 50% 左右。

3.1.2 碳化法

针对浓硫酸中和法对设备防腐要求高, 投资大、操作难度大等原因, 将加热炉产生的烟气 (CO₂ 含量约为 6%) 加压至 0.2MPa 左右送至碳化塔经水洗、干燥, 在催化剂作用下与碱渣反应, 将碱渣分解为有机相和无机相, 分离出的无机相经苛化反应即可再生为碱, 过滤后回用, 反应后尾气自压至催化焚烧炉焚烧。炼油碱渣经碳化法处理后其酚的脱除率可达 95% 以上, 硫化物的脱除率在 90% 左右, 回收分离的粗酚和碱达到产品要求^[4,5]。

根据汽油、柴油碱渣的生成机理和酚钠盐或环烷酸钠盐的特性, 可知酚 (ArOH) 或环烷酸 (RCOOH) 的酸性均比 H₂CO₃ 弱。所以含酚钠盐 (或环烷酸钠盐) 碱渣溶液用 CO₂ 处理转化为 ArOH (或 RCOOH), 均可在催化剂作用下与无机相分离。烟气中的 O₂ 还能使碱渣中的 H₂S 转化成 SO₂、S。碳化法既可达到使碳化生成的两相分离的目的, 又降低尾气中的 H₂S 污染。经碳化反应后, 无机相被分离出来, 可以生产碳酸钠, 还可经过苛化处理生成 NaOH 回用。某碱渣碳化法处理装置碱渣平均碳化度为 121%, 无机相酚含量 >6g/L, Na₂S 含量 >5g/L, 环烷酸质量合格, 各项指标均达到设计要求, 有效解决了碱渣带来的环保问题, 经济效益良好^[6,7]。

利用加热炉烟气碳化处理碱渣工艺虽获得了成功应用, 但也存在如下需要改进的问题: (1) 由于加热炉烟气中 CO₂ 浓度过低, 导致碳化反应时间长, 反应不彻底, 无机相中有机物含量过高, 影响再生碱质量。若采用催化烟气 (CO₂ 浓度 >12%) 不但可以提高再生碱质量, 还可节约催化剂的使用量, 也可以考虑在碳

化后增加苛化部分,以生成新鲜碱;(2)碳化塔内存在较严重的发泡现象,降低了碳化塔的处理量;(3)小分子的环烷酸的酸性比碳酸强,利用此方法无法回收;(4)CO₂碳化碱渣易产生乳化现象,导致粗酚和环烷酸分离困难;(5)碳化工艺不仅需就近提供廉价的CO₂废气,还要妥善处理碳化液苛化生成的苛化泥的出路问题。

3.2 氧化法

3.2.1 直接空气氧化法

直接空气氧化法^[8]是在封闭的塔内向碱渣废液中同时注入空气和水蒸汽,将Na₂S氧化成Na₂S₂O₃、Na₂SO₃、Na₂SO₄,将NaSR氧化成RSSR,达到使碱渣脱臭的目的。直接空气氧化法在加压下操作对硫的脱除率可达到90%以上,氧化处理后的碱渣基本上无臭味,但直接空气氧化法脱臭无法深度氧化碱渣中的有机物,对碱渣的COD、总酚的脱除效果不明显。

3.2.2 湿式空气氧化法(WAO)

湿式氧化法(WAO)是由美国化学废物处理公司开发的一种废水深度氧化工艺^[3,9],在湿式氧化工艺过程中,120℃左右时Na₂S便开始氧化为Na₂SO₄。随后各国将此工艺应用到炼油厂废碱渣和乙烯裂解气碱洗过程排出的碱渣的处理上。国外早期采用的湿式空气氧化法都在中压或高压(7.0~10.0MPa)下运行,其氧化温度较高(280~320℃),可将碱渣中的有机物氧化成CO₂和水^[10]。考虑到高压操作对设备要求高且不能回收利用碱渣中的酚和环烷酸的缺陷,我国开发了缓和湿式空气氧化法和催化湿式空气氧化法(CWO)。

缓和湿式空气氧化法^[11]是在一定的压力、温度下进行的液相氧化反应体系,过程对有机物和硫化物为准一级反应,对氧气为零级反应。反应温度和停留时间是影响有机物和硫化物氧化效果的关键指标。处理催化裂化汽油和常压柴油废碱渣时,应在保证废碱水脱臭效果的同时,尽量减少对拟回收物(环烷酸或酚)的破坏,选择较为缓和的工艺条件,如反应温度小于150℃、停留时间大于120min,从而避免挥发酚和环烷酸的氧化破坏。乙烯装置废碱渣中含有高浓度的硫化物,有机污染物较低,回收价值不大,宜选用深度湿式空气氧化处理工艺,如反应温度大于180℃、停留时间60~120min,使S²⁻主要被氧化成SO₄²⁻,降低碱渣的碱性,促进深度氧化以降低COD。

3.2.3 催化湿式空气氧化

催化湿式空气氧化^[12,13](CWO)技术是八十年代中期在WAO基础上发展起来的新技术,由于使用了

催化剂,温度、压力分别降低到200~280℃、3.0~7.0MPa,减少了设备投资和费用。但应用于CWO的催化剂主要包括过渡金属及其氧化物、复合氧化物和盐类,价格昂贵。

缓和湿式空气氧化法和催化湿式空气氧化法的处理工艺条件较直接空气氧化工艺操作条件苛刻,化学反应深度大,既可以使碱渣中的硫化物发生反应,又可以降低碱渣COD,但存在一次投资大,操作费用高等缺点。

上述碱渣治理方法、工艺的主要目的是为了满足碱渣无害化排放的综合治理要求,并未充分利用碱液中残留的游离碱、环烷酸、杂酚等资源,经济效益欠佳。

环境保护与污染治理的发展战略有三个^[14]:(1)实施源头控制,即减少污染物排放直至零排放;(2)实施资源化处理,即对目前技术上难以实现零排放的污染物,想方设法变废为宝;(3)实施无害化处理,即对无法资源化处理的污染物,让它从有毒转化为低毒、无毒,有害变为无害,并且在这个转化过程中不出现新的污染物。

炼油厂碱洗形成的碱渣组成复杂,含有较高浓度的硫化物、酚类和环烷酸类的钠盐、油和反应残余的游离NaOH等污染物,无法直接排入炼油厂污水处理场。过去国内炼油厂都立足于综合治理,尽量转化碱渣中对环境有严重损害的物质,使它们转化成对环境无害或损害较小物质。近年来,随着人们对环境保护意识的增强和环境立法的日益严格,人们在不断加强碱渣综合治理的同时,提出了碱渣资源化综合利用,对碱渣中的污染物采取综合治理与利用相结合的办法。

4 碱渣资源化综合利用研究现状

4.1 碱渣中NaOH的综合利用

目前炼化装置的碱渣排放量均无限制,排碱周期主要靠经验控制,一般以精制产品的总硫含量或酸值达标为准。在实际操作中,为确保油品质量,注碱严重过量,排碱频次过高,所有碱渣都含有一定的残余碱。若能合理利用这些余碱资源,可大幅度缩减碱渣排放量。为充分利用碱渣资源,切实开展了以下碱渣回用工艺。(1)常压汽油碱渣脱臭后回用于常压汽油和常压柴油电精制碱洗^[8];(2)常压柴油碱渣破乳后循环使用^[2];(3)催化液态烃碱渣与常压汽油碱渣、常压柴

油碱渣相比,游离碱浓度高,污染物少,是一种宝贵资源,可代替新鲜碱回用于常压汽油碱洗和常压柴油电精制碱洗^[15]。炼油碱渣的合理回用,既降低了碱渣中富含 NaOH 的浓度,又节省酸中和阶段的酸用量,有效节省全厂 NaOH 的消耗,减少碱渣的排放量。

4.2 含无机硫废碱渣的综合利用

常用的漂白碱法硫酸盐制浆用蒸煮液的主要成分为 NaOH 和 Na₂S。乙烯生产过程中产生的废碱渣中含有少量剩余 NaOH 和在碱洗过程中生成的 Na₂S、NaHS、Na₂CO₃ 等无机盐,为合理利用乙烯过程中产生的废碱液,可将乙烯碱洗过程中产生的废碱液用于造纸工业,以利用废碱液中的 NaOH 和 Na₂S,生产的纸张质量,完全能达到或超过国家纸张标准。但由于乙烯废碱液含有少量的硫醇和黄油而具有难闻的臭味,应加强劳动卫生保护^[16]。

4.3 高含有机硫废碱渣的综合利用

采用沉淀剂与含有机硫的废碱液进行固液反应^[17,18],经过过滤可以回收 NaOH,碱液中的有机硫由滤渣吸附除去,灼烧滤渣得到的沉淀剂可循环使用。研究表明沉淀法回收 NaOH,不仅可以沉淀 S²⁻,而且 RS⁻ 也得以氧化,且滤渣对有机硫有强烈吸附作用,可得到无色无臭的再生碱液。沉淀法再生含有机硫的废碱渣为化学反应和物理吸附的双重作用。采用该方法可实现有机硫废碱渣的综合利用,不仅能得到再生的 NaOH 溶液和副产品 Na₂S₂O₅,而且能彻底消除含有机硫废碱液对环境的污染。以氧化铝为担体,采用浸渍法制备了活性组分负载量不同的再生剂,静态实验表明在活性组分 MO 负载量为 0.4619g/g 再生剂,再生剂用量 0.48g/mL 碱渣,反应时间 4.5h,反应温度 40~50℃时,再生后碱液中的无机硫脱除率达到 90%,游离 NaOH 浓度达到 70~80g/L^[19]。通过固定床反应器对碱渣再生进行了动态研究。结果表明:碱的再生是一个化学反应与物理吸附共同作用的过程,在物理吸附段、反应吸附段和再生反应段各段中,化学反应与物理吸附所起作用大小不同:在 40℃,再生剂装填量 146.5g、进料速度 1mL/min 时,再生 180min 后游离碱度达 95.41g/L,无机硫脱除率 99%,挥发酚保持率保持在 90%以上,COD 脱除率达到了 25%以上。失活的再生剂经灼烧再生后,可循环利用。经 5 次失活-再生后,再生剂的活性比新鲜再生剂降低约 10%^[19]。

根据 H₂SO₄、H₂S、H₂CO₃、RSH 酸性强弱顺序

(H₂SO₄>H₂SO₃>H₂CO₃>H₂S>RSH) 提出采用 98% 硫酸对高含有机硫废碱液进行酸化^[20],使 H₂S、RSH 以游离态形式存在于酸化废液中,选用一种高沸点萃取剂萃取 H₂S、RSH,可得到含硫萃取剂和由硫酸钠、硫酸组成的酸化废水。加热含硫萃取剂,蒸出 H₂S、RSH,萃取剂可得到再生,灼烧 H₂S、RSH 生成的 SO₂ 用 45% 碳酸钠溶液吸收,生成焦亚硫酸钠副产品,酸化废水加碱中和制备硫酸钠副产品。

4.4 含酚碱渣中酚的脱除与回收

采用 CO₂ 法和 H₂SO₄ 法处理碱渣虽然可以回收环烷酸及粗酚,但其排出物酸化水或碳化液中杂酚、油类仍很高,含量为数百至数万 mg/L 不等。酚是一种杀菌剂,生化处理通常要求进水水质总酚小于 100mg/L,因此酸化水或碳化液若不妥善处理,直接排入污水处理场会引起细菌失活率过高,严重冲击污水处理装置。国内为此展开了大量强化脱酚的技术研究。

4.4.1 吸附脱酚

以苯乙烯、二乙烯苯的共聚物为骨架,经氯甲基化、交联制成了一种带有一定极性的新型树脂—RH 大孔吸附树脂。该树脂具有比表面大,孔径适当,抗干扰能力强,对带有苯环的化合物具有良好的吸附和脱附能力的特点,将这一树脂用于吸附碱渣中酚类物质。结果表明,该树脂可用于碱渣废水的处理,在进水酚含量为 8000mg/L 左右、出水酚含量控制在 100mg/L 时,碱渣中的酚可回收 90% 以上,树脂对酚的饱和吸附量可达 130mg/mL;脱附后树脂可重复使用,碱渣废水中的硫化物未造成树脂中毒而降低树脂的吸附量^[21]。

4.4.2 络合萃取脱酚

基于可逆络合反应的萃取分离方法^[22](简称络合萃取法)对于极性有机物稀溶液的分离具有高效性和高选择性的特点,国内外研究者针对有机羧酸、酚类、醇类、脂肪胺和芳香胺类、带有两性官能团的有机物等稀溶液体系的络合萃取作了大量研究工作。在络合萃取工艺过程中,溶液中待分离溶质与含有络合剂的萃取剂接触,络合剂与待分离溶质反应形成络合物,并使其转移至萃取相内。进行逆向反应时溶质得以回收,萃取剂循环使用。与通常的萃取平衡分配系数相比,络合萃取法在低溶质浓度下可以提供非常高的分配系数值,随溶质浓度的提高,络合剂接近化学计量饱和。因此络合萃取法可以实现极性有机物在低浓区

的完全分离。由于溶质的分离取决于络合反应，络合萃取法的另一个突出特点是它的高选择性。实施络合萃取法的关键在于针对不同的体系选定络合剂、助溶剂和稀释剂及其组成。络合剂应具有相应的官能团，与待分离溶质形成一定的缔合键能，即便于形成络合物，实现相转移，但缔合键能不宜过高，保障络合物容易完成第二步逆向反应，使络合剂再生。络合剂在发生络合反应、分离溶质的同时，其含水量应尽量少或容易实现溶剂中水的去除。络合萃取过程中应无其他副反应，络合剂的热稳定好，不易分解和降解，避免不可逆损失。络合反应在不同条件下，正逆反应均应具有较大的动力学推动力，以缩小过程设备体积。

碱渣废水属于高浓度含酚废水，常用的酚回收方法是利用与水不相溶的有机溶剂萃取废水中的酚。采用通常的溶剂萃取工艺处理含酚废水，一般只能为二次生化处理提供预处理，残液含酚很难一步达到排放标准。酚和水都是极性物质，选择分配系数大的溶剂做萃取剂时，溶剂在水中的溶解度也大，这必然造成较大的溶剂损失和溶剂的二次污染。基于可逆络合反应的络合萃取对极性有机物稀溶液具有高效性和高选择性，使含有被分离溶质的废水与含有络合剂的萃取剂充分接触，络合剂与被分离溶质反应生成络合物而转移到萃取相中，从而实现分离溶质的目的。通过改变温度、pH 值等简单方法，可使络合反应逆向进行，从而回收溶质，再生萃取剂供循环使用。TBP（磷酸三丁酯）煤油溶液-碱渣体系络合萃取酚的可行性研究表明^[23]，采用 TBP 浓度为 30% 的煤油作为络合剂，在 25℃，pH8.5 时与高含酚碱液以体积比 1:1 混合进行单级萃取，脱酚率可达到 99%。利用 TBP 煤油-酚体系的 pH 值摆动效应进行反萃取使溶剂再生，溶剂回收率接近 100%。利用 TBP 煤油溶液对碳化液进行多级连续逆流离心萃取脱酚及萃取剂反萃再生过程研究表明^[24]，在弱碱性条件下，采用 30% TBP 煤油溶液络合萃取脱酚，具有很好的脱酚效果。适宜的萃取操作条件为：温度 35~45℃，溶剂比 R 不大于 1:4，pH 值小于 10，萃取理论级数为 3~4。在上述条件下，可以将碱渣碳化液酚浓度由 10200mg/L 降至 100mg/L 以下，脱酚率大于 99%。富含酚萃取剂可通过碱洗反萃的方式再生循环使用，在 50℃、溶剂比 R' 为 2.5:1、反萃用碱浓度为 7.5% 的条件下，通过 4 个理论级的反萃操作，可将萃取剂中酚浓度由 51200mg/L 反萃至小于 2500mg/L，反萃率大于 95%，高浓度含酚碳化液可

不经调节 pH 值和通常在通常温度下直接进入装置进行脱酚处理。

5 建议

(1)对油品碱洗过程加强控制和管理，充分利用碱渣中的余碱浓度，在常减压、催化裂化装置中采取碱液逐级多次利用，每级补充一些新鲜碱液的方法，可大大减少了废碱渣的排放量，废碱液的处理成本也大为降低。

(2)根据各种碱渣特征污染物的不同，分类治理。催化汽油碱渣高含酚，常压柴油碱渣环烷酸含量高，可对其单独处理提取杂酚、环烷酸。液态烃碱渣和常压汽油碱渣污染物浓度低，余碱浓度高，可充分利用余碱将其回用于油品精制。

随着我们国家对环境要求和环境立法的日趋严格，作为生产民用燃料和化工原料的炼油厂，必须在完成国家对汽油、柴油、化工原料质量环保要求的同时，做好碱渣的治理和综合利用工作，充分回收利用碱渣中的有用资源，变废为宝，减少污染物和废弃物的排放。

References (参考文献)

- [1] F. J. Suarez, Pluses and Minuses of Caustic Treating[J], Hydrocarbon processing, 1996, 75, (10), P117~123.
- [2] Yu Wei, Comprehensive Utilization and Thorough Treatment to Alkaline Residue of Refinery [J], Environment Protection In Petrochemical Industry, 2001,(2), P43~47 (Ch).
余伟, 炼油厂碱渣的治理与综合利用[J], 石油化工环境保护, 2001, (2), P43~47.
- [3] Han Jianhua, Treatment Process for Sulfur Containing Waste alkaline from Refinery [J], Environment Protection In Petrochemical Industry, 2000, (1), P34~39 (Ch).
韩建华, 炼油厂含硫碱渣处理工艺[J], 石油化工环境保护, 2000, (1), 34~39.
- [4] Bai Yuehua, Bai Yunhong, Lei Xunmao, Application of Additive Carbonized Method to Treating Reclaimable Alkali Residue[J], Environment Protection In Petrochemical Industry, 1999, (1), P55~57 (Ch).
白跃华, 白云虹, 雷勋茂, 应用添加剂烟气碳化处理回收碱渣[J], 石油化工环境保护, 1999, (1), P55~57.
- [5] Tom Russo, Environmentally friendly solution for spent caustic disposal[J], Chemical Processing, 1997, 5, P45~47.
- [6] Song Ping, He Aiguo, Qiao Linguo, etc, Carbonization Treatment Technology of Caustic Sludge and Its Application[J], Petroleum Geology and Engineering, 2001, 15(4), P49~50 (Ch).
宋平, 何爱明, 乔林国等, 碳化法处理碱渣技术及其应用[J], 石油地质与工程, 2001, 15(4), P49~50.
- [7] He Aiming, Cao Qinghao, Liu Jianping, etc, Application of Alkaline Residue Carbonization Treatment in Industry[J], Natural Gas and Oil, 2002, 20(2), P35~36 (Ch).
何爱明, 曹清浩, 刘建平, 碱渣碳化法处理在工业中的应用[J], 天然气与石油, 2002, 20(2), P35~36.
- [8] Yu Wei, Deodorization Treatment of Alkali Waste through oxidation and its Reuse[J], Environment Protection In Petrochemical Industry, 2000, (4), P35~39 (Ch).

- 余伟, 碱渣的氧化脱臭处理及回用[J], 石油化工环境保护, 2000, (4), P35~39.
- [9] D. J. De Angelo, A. Q. Wilhelm, Wet Air Oxidation of Caustic Liquors[J], Chemical Engineering progress, 1983, 79(3), P68~73.
- [10] Wang Chengxin, The Status and Progress of Wet Air Oxidation for Treatment of Spent Alkali Liquor[J], Environment Protection In Petrochemical Industry, 1995, (1), P29~32 (Ch).
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), P29~32.
- [11] Guo Hongshan, Wet Air Oxidation Treatment of Waste Caustic Liquor from Refinery and Ethylene Plant[J], Petroleum Processing And Petrochemicals, 2000, 31(10), P39~43 (Ch).
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), P39~43.
- [12] Tan Yajun, Jiang Zhanpeng, Yu Gang, Wet Air Oxidation and Catalytic Wet Air Oxidation Process For Wastewater Treatment [J], Environmental Engineering, 1999, 17(4), P14~17 (Ch).
谭亚军, 蒋展鹏, 余刚, 废水处理催化湿式氧化法及其催化剂的研究进展[J], 环境工程, 1999, 17(4), P14~17.
- [13] Yang Min, Du Shu, Wang Xiangao, etc, The Investigation on Catalytic Wet Air Oxidation of Spent Caustic Wastewater[J], Environmental Engineering, 2001, 19(1), P13~15 (Ch).
杨民, 杜书, 王贤高等, 催化湿式氧化处理碱渣废水的研究[J], 环境工程, 2001, 19(1), P13~15.
- [14] Liang Chaolin, Green Chemical Engineering and Green Environmental Protection[M], Beijing: China Petrochemical Press, 2002, 5.
梁朝林, 绿色化工与绿色环保[M], 北京: 中国石化出版社, 2002, 5.
- [15] Shen Zhigang, Alkaline Residue of Gasoline from FCC used to Purify Straigat Run Gas oil[J], Environment Protecycion In Petrochemical Industry, 1995, (2), P38~41 (Ch).
沈志刚, 炼油厂催化汽油碱渣回用[J], 石油化工环境保护, 1995, (2), P38~41.
- [16] Cao Zhiqin, Utilization of Waste Base Solution Generated by Petrochemical Industries in Paper Mill[J], Environmental Protec- tion of Oil & Gas Fields, 1999, 9(1), P31~34 (Ch).
曹志钦, 石油化工废碱液在造纸厂的应用[J], 油气田环境保护, 1999, 9(1), P31~34.
- [17] Tang Xiaodong, Yang Shiguang, Comprehensive Utilization of Waste Alkali Liquor Containing Organic Sulfides[J], Environ- mental Protection Of Chemical Industry, 1999, 19(5), P294~297 (Ch).
唐晓东, 杨世琰, 含有机硫废碱液的综合利用[J], 化工环保, 1999, 19(5), P294~297.
- [18] Xu Rong, Tang Xiaodong, Yang Lin, The New Method of Sour Natuml Gas Condensate Caustic Washing Waste Liquid Regen- eration[J], Natural Gas Industry, 1994, 14(3), P66~68 (Ch).
徐荣, 唐晓东, 杨林, 含硫天然气凝析油碱洗废液再生新方法[J], 天然气工业, 1994, 14(3), P66~68.
- [19] Liu Jurong, Huang Fenglin, Ni Binghua, Reclaim Of Alkali From Alkali Waste Of Fcc Naphtha Caustic Wash[J], Petroleum Proce- ssing and Petrochemicals, 2004, 35(9), P74~78 (Ch).
刘菊荣, 黄凤林, 倪炳华, FCC 汽油碱精制后碱渣中碱的再生[J], 石油炼制与化工, 2004, 35(9), P74~78.
- [20] Wang Guoyuan, Tang Xiaodong, Tang Jiusheng, Comprehensive Utilization of Waste Alkali Liquor in Oil Refineries[J], Chemical Engineering of Oil and Gas, 2001, 30(4), P209~211 (Ch).
王国远, 唐晓东, 高久生, 炼油废碱液的综合利用研究[J], 石油与天然气化工, 2001, 30(4), P209~211.
- [21] Zhao Renxing, Du Jing, Yan Xiluan, etc, Research on Application of RH Macroporous Adsorption Resin to Treat Alkali Dregs from Oil Refinery[J], Environmental Protection Of Chemical Industry, 1995, 15(1), P12~17 (Ch).
赵仁兴, 杜静, 阎西銮等, RH 大孔吸附树脂处理炼油厂碱渣废水的研究[J], 化工环保, 1995, 15(1), P12~17.
- [22] Dai Youyuan, Qin Wei, Zhang Jin, Extraction Technique of organic matter[M], Beijing: Chemical Industry Press, 2003, 5.
戴猷元, 秦伟, 张谨, 有机物络合萃取技术[M], 北京: 化学工业出版社, 2003, 5.
- [23] Jiang Yanbin, Qian Yu, Huang Lina, etc, Wastewater Treatment of Alkali Dregs in Oil Refinery -Study of Dephenolization Using Solvent Extraction[J], Chemical Engineering, 2000, 28(5), P39~41 (Ch).
江燕斌, 钱宇, 黄理纳等, 炼油碱渣废水处理-萃取脱酚实验研究[J], 化学工程, 2000, 28(5), P39~41.
- [24] Jiang Yanbin, Qian Yu, Li Xiuxi, etc, Extraction Dephenol For Caustic Phenolic Sludge In Refinery[J], Petroleum Refinery Engineering, 2001, 31(5), P45~49 (Ch).
江燕斌, 钱宇, 李秀喜等, 高浓含酚炼油碱渣碳化液萃取脱酚的研究[J], 炼油设计, 2001, 31(5), P45~49.