

高 COD 洗舱含油废水混凝破乳 - 芬顿氧化 预处理工艺研究

曹琳¹, 刘孟秋², 许劲², 许国静¹, 李卷利², 龚河洛², 朱杰东²

(1. 招商局生态环保科技有限公司, 重庆 400067; 2. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045)

摘要: 船舶洗舱废水直接排放会污染环境, 排放前必须经过各种处理工艺的净化, 而含油废水处理是其中的重点和难点。实验选取重庆某公司洗船中心最不利工况下的高 COD 洗舱含油废水, 通过混凝破乳和芬顿氧化进行处理, 分析了混凝破乳过程中混凝剂种类、投加量、pH 值和搅拌时间等影响因素, 确定了芬顿氧化过程的适宜条件, 包括 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、反应时间等, 并通过正交实验确定了洗舱含油废水预处理的最优条件。结果表明: PAC 为适宜的无机混凝剂, 其混凝破乳适宜的投加量为 75 mg/L、初始 pH 值为 8、搅拌时间为 3 min; 芬顿氧化适宜的 H_2O_2 和 Fe^{2+} 浓度分别为 12 500 和 1 250 mg/L、反应时间为 120 min。在最优条件下, 实验水样的 COD 总去除率可达 70%, TP 和石油类几乎全部去除。本研究成果为长江沿岸某城市港口洗舱废水处理项目的预处理工艺提供了工程设计和调试运行的理论指导。

关键词: 船舶洗舱; 高 COD 含油废水; 混凝破乳; 芬顿氧化; 预处理工艺

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2021)05-0042-06

Pretreatment process of oily wastewater with high COD from ship washing by coagulation demulsification and Fenton oxidation

CAO Lin¹, LIU Mengqiu², XU Jin², XU Guojing¹, LI Juanli², GONG Heluo², ZHU Jiedong²

(1. China Merchants Ecological Environmental Protection Technology Co., Ltd., Chongqing 400067, China;

2. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Discharging the wastewater from ship washing directly will pollute the environment, so it has to be processed before discharging, among which the treatment of oily wastewater is an important and difficult task. The high COD oily wastewater from a Chongqing company's ship washing center under the most unfavorable condition was taken as the research object, which was treated by the combined process of coagulation demulsification and Fenton oxidation. During the coagulation demulsification process, the type, dosage, pH value and stirring time of the coagulants were analyzed, suitable conditions in the Fenton oxidation process were also determined, including H_2O_2 concentration, Fe^{2+} concentration and reaction time. Then the optimal conditions for oily wastewater pretreatment were determined through orthogonal experiments. The results show that PAC is a suitable inorganic coagulant, and the suitable dosage for the coagulation demulsification process is 75 mg/L, the initial pH value is 8, and the stirring time is 3 min. The suitable H_2O_2 and Fe^{2+} concentration for Fenton oxidation is 12, 500 mg/L and 1, 250 mg/L respectively, while the reaction time is 120 min. Under optimal conditions, the total COD removal rate of the experimental water samples can reach 70%, in addition, TP and petroleum are almost completely removed. This work provides a theoretical guidance for the engineering design and commissioning of the ship washing wastewater pretreatment project at a certain port of the Yangtze River.

收稿日期: 2021-01-11; 修回日期: 2021-06-17

基金项目: 重庆市技术创新与应用发展专项项目 (cstc2019jscx-msxmX0169); 重庆市技术创新与应用示范项目 (社会民生类一般项目, cstc2018jscx-msybX0307)

作者简介: 曹琳 (1984-), 女, 重庆南岸人, 博士, 高级工程师, 主要从事工业水污染控制技术研发和转化应用。

通讯作者: 许劲 (1968-), 女, 湖北武汉人, 博士, 教授, 研究方向为可持续废水废物处理技术、高盐高浓度难降解工业废水处理、水环境综合治理及水污染控制系统规划。

Key words: ship washing; oily wastewater with high COD; coagulation demulsification; Fenton oxidation; pretreatment process

1 研究背景

化学品运输船舶在换装货物时进行洗舱作业会产生大量的含油、醇、酸、碱、烷、醚和其他化学品类废水,废水水量和水质具有多变性和随机性^[1]。目前已建成投运的洗舱站废水处理量与实际需求相比缺口较大,如未经处理直接排入水体则会产生巨大的环境污染和生态隐患^[2-3]。运油船约占船舶总量的40%或更高比例^[4],其船舶吨位也更大,洗舱废水中的COD浓度和非极性油脂含量高,其中化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)主要由油和各種化学添加剂组成,而非极性油脂和化学添加剂均难以实现生物降解^[5],故洗舱含油废水是各类洗舱废水预处理的重点和难点。目前,相关研究中用于洗舱含油废水的预处理方法主要有气浮^[6]、混凝^[7-8]、膜过滤^[9-10]、高级氧化^[11]、生化处理^[12-13]等,其中膜过滤处理工艺因膜污染、运行费用高等问题难以推广利用^[14];生化处理工艺不能直接对含油废水进行处理,一般作为预处理的后续工艺,混凝/气浮工艺以及芬顿氧化工艺在含油废水预处理中运用广泛^[15-16]。

含油废水是油相以液滴的形式分散于水相中形成的分散体系^[17]。油相在废水中主要以浮油、分散油、乳化油、溶解油和油固体复合物等5种形式存在^[18]。研究表明,含油废水中的乳化油滴表面会形成一层带有电荷的界膜,在油滴外围形成双电层结构,油滴间相互排斥,故含油废水在动力学上有一定的稳定性^[19];同时由于表面活性剂、沥青质和胶质等物质的存在,其稳定性得到增强^[20-21]。故破乳是处理含油废水的关键。破乳过程主要包括油滴和水的分层、油滴絮凝和油水分离^[22],主要受到界面张力^[23]、界面膜性质^[24]和界面电荷^[25]的影响。无机混凝剂有助于减少界面膜上的电荷密度,从而影响乳化油的双电层结构,其中更高或更低价态和半径更小的离子可以产生更好的破乳效果^[23,26]。由于油滴和水存在密度差^[27],配合气浮可实现更好的破乳效果。芬顿氧化过程中的 Fe^{2+} 不仅能作为催化剂,同时能够兼作混凝剂^[28]。通过芬顿氧化单元对前端混凝破乳的含油废水进行处理,可进一步降低含油量,有效去除COD,提高废水的可生化性。

目前国内尚缺乏设计合理、可借鉴的洗舱站工程,洗舱废水污染形势依旧严峻,一方面需增进科学

统筹,保证基础设施建设^[29];另一方面,合理高效地组合多种工艺是洗舱废水处理的发展方向^[30]。本研究旨在通过实验分析为长江沿岸某城市港口洗舱废水处理项目的预处理工艺段提供工程设计和调试运行参数。

2 材料与方法

2.1 实验水样

水样取自重庆某公司洗船中心,选用最不利工况下的高COD洗舱含油废水,其pH值为6.4~6.9,COD浓度约为15 000 mg/L,总磷(total phosphorus, TP)浓度为29~32 mg/L,石油类浓度约为625 mg/L,氨氮浓度约为2.72 mg/L,总氮(total nitrogen, TN)浓度约为7.42 mg/L。

2.2 实验方法

(1)取定量水样探究无机混凝剂种类、投加量、pH值、搅拌时间对混凝破乳效果的影响,反应后静置30 min 分层代替气浮,取距离烧杯底部约3 cm处的清液进行水质分析;确定无机混凝剂的种类,以投加量、pH值、搅拌时间的单因素分析为基础,开展混凝破乳效果的正交实验,确定适宜的混凝破乳条件。

(2)取在适宜条件下混凝破乳后的清液,在调整初始pH值为3的条件下探究 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、反应时间对芬顿氧化效果的影响,反应后回调pH值为9终止反应,静置3 h后取液面下约3 cm处的清液进行水质分析;以 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、反应时间的单因素分析为基础,开展芬顿氧化效果的正交实验,确定适宜的芬顿氧化条件。

2.3 分析方法

测定COD采用快速消解分光光度法;测定TP采用钼酸铵分光光度法;测定石油类采用红外分光光度法;使用Omni纳米粒度及高敏度Zeta电位分析仪分别测定平均纳米粒度和Zeta电位。

3 结果与分析

3.1 混凝剂及反应条件对破乳效果的影响

3.1.1 混凝剂对破乳效果的影响 选择6种常用无机混凝剂 FeSO_4 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、聚合硫酸铁(PFS)以及聚合氯化铝(PAC)进行混凝破乳实验探究。在反应温度为25℃、混凝剂投加量为200 mg/L、助凝剂PAM投加量为1 mg/L时,不改变水样pH值、控制搅拌时间为5 min,考察6种不同

无机混凝剂对洗舱含油废水混凝破乳效果的影响,

实验结果见图 1。

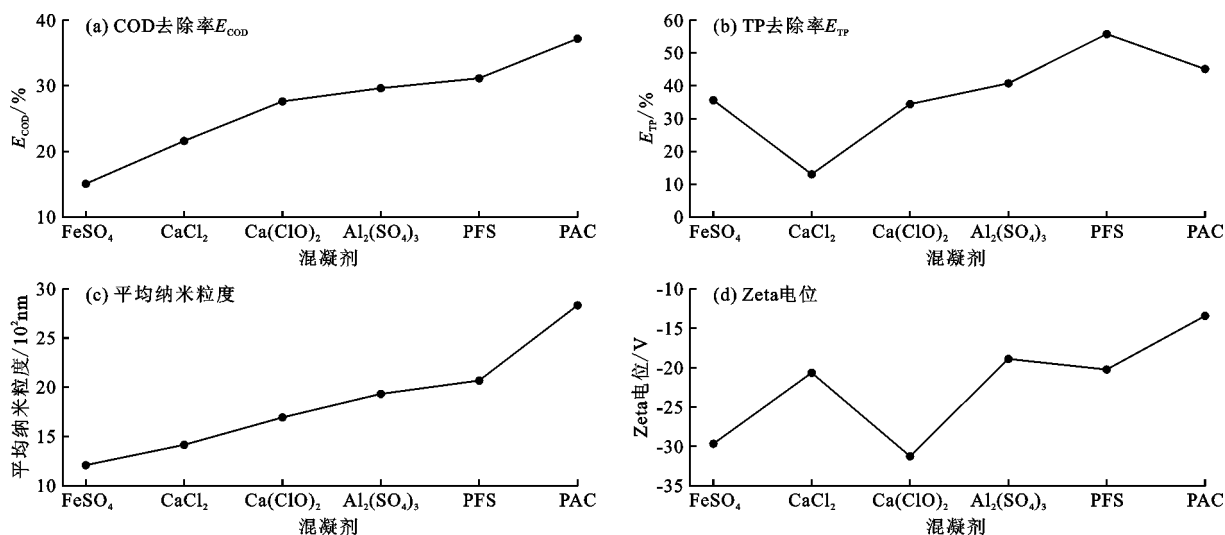


图 1 各无机混凝剂对混凝破乳效果的影响

无机混凝剂通过影响乳化油的双电层导致 Zeta 电位绝对值减小,从而导致油滴直径增大,稳定性变差。由图 1 可知,随着混凝剂改变, E_{COD} (COD 去除率)和平均纳米粒度的变化趋势相似,Zeta 电位的绝对值波动减小,表明破乳混凝阶段去除的 COD 以油类为主。由实验结果可知,阳离子对乳化油的影响程度排序为 $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$,这与理论相符,同时高价态聚合物相比其他无机盐具有更好的破乳能力;理论上阴离子对乳化油的影响程度排序应为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{ClO}^-$,这表明阳离子比阴离子对该种乳化油双电层的影响更明显。但 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 比 CaCl_2 破乳效果更好,分析认为 ClO^- 氧化性较强并发生了水解。无机混凝剂生成的氢氧化物会网捕

吸附一些磷,同时可生成不溶性磷酸盐。PFS 去除 TP 的效果优于 FeSO_4 ,尽管 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶度积小于 FePO_4 ,但 Fe^{3+} 生成的磷酸盐絮体较大且更易去除;而 FePO_4 溶度积小于 AlPO_4 是 PFS 去除 TP 效果优于 PAC 的主要原因。综合考虑 E_{COD} 和 E_{TP} (TP 去除率),选择对洗舱含油废水进行破乳处理的适宜无机混凝剂为 PAC。

3.1.2 投加量对破乳效果的影响 在反应温度为 25 ℃、混凝剂 PAC 投加浓度 c 分别为 25、50、75、100、125、200、250、300 mg/L、助凝剂 PAM 投加量均为 1 mg/L 时,不改变水样 pH 值,控制搅拌时间为 5 min,考察混凝剂投加量对洗舱含油废水混凝破乳效果的影响,实验结果见图 2。

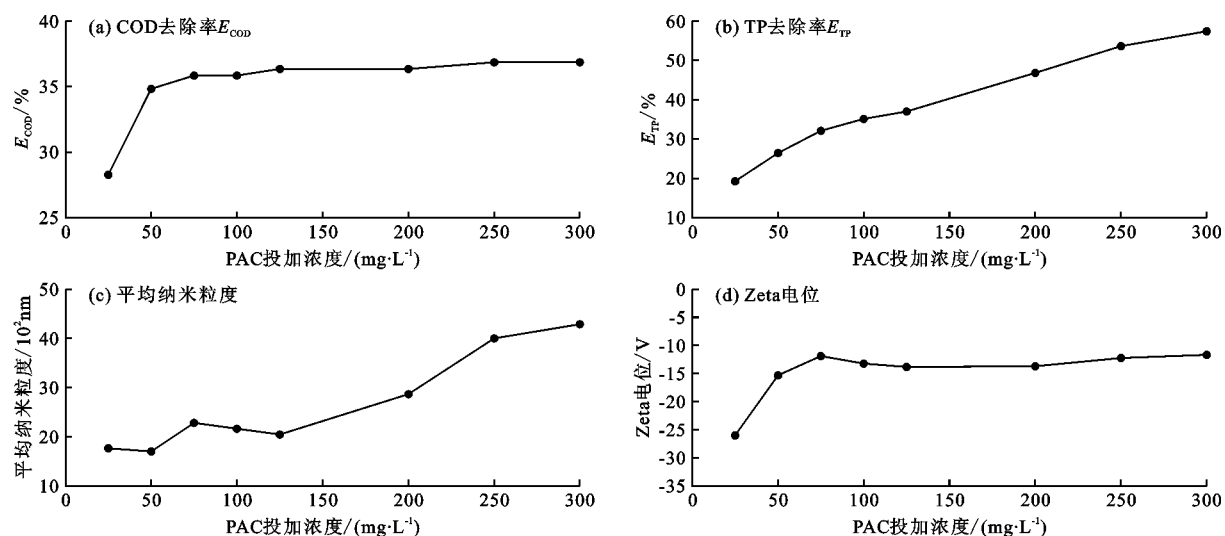


图 2 混凝剂 PAC 投加浓度 c 对混凝破乳效果的影响

由图2可知,当PAC投加量达到50 mg/L以上时, E_{COD} 基本保持稳定;Zeta电位先随PAC投加浓度的增大而增高,在75 mg/L附近达到最小的绝对值,而后趋于稳定; E_{TP} 和油滴的平均纳米粒度与PAC投加浓度呈正相关。以上结果表明,当PAC投加浓度达到50 mg/L及以上时,乳状液中的油类污染物的去除率已基本稳定,继续增大投加浓度对去除COD以及电位变化的作用不明显。综合考虑处理效果和经

济性,选择PAC对船舶洗舱含油废水进行破乳处理的适宜投加量为50 mg/L,以此开展后续实验。

3.1.3 pH值对破乳效果的影响 在反应温度为25℃、混凝剂PAC投加量为50 mg/L、助凝剂PAM投加量为1 mg/L时,调节水样pH值分别为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10,控制搅拌时间为5 min,考察pH值对洗舱含油废水混凝破乳效果的影响,实验结果见图3。

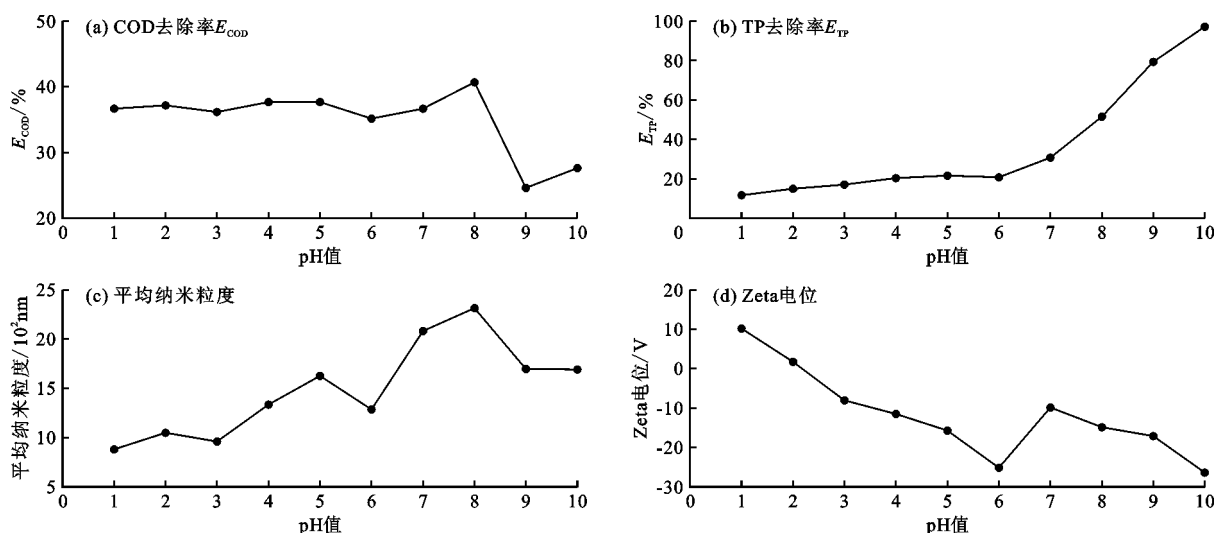


图3 pH值对混凝破乳效果的影响

由图3可知, E_{COD} 在酸性及中性条件下波动较小,在pH=8附近有极大值,随着碱性增加先骤降后略有增大; E_{TP} 在酸性条件下随着pH升高而缓慢增大,在碱性条件下随着pH升高而急剧增大;油滴平均粒径随pH值变化总体呈先增大后减小的趋势,在pH=8时有极大值;Zeta电位在强酸性条件下呈正值,在pH=2附近为等电位点,总体随着pH值的增大而降低,在中性条件附近有所增高,而后又降低。实验结果表明在强酸性条件下虽然达到等电位点,但是酸性不利于PAC发挥效用,油滴的粒径仍较小,进而影响破乳效果;pH=8附近为PAC产生效果较好的区域,对乳状液的压缩双电层作用最为明显,使得Zeta电位不降反升;随着碱性增强,生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体会与 OH^- 生成偏铝酸根,使得PAC变质而影响处理效果;随着碱性继续增强,强碱性会在一定程度上弥补PAC的失效但会增加药剂量。综合考虑处理效果和经济性,选择PAC对洗舱含油废水进行混凝破乳处理的适宜pH值为8,以此开展后续实验。

3.1.4 搅拌时间对破乳效果的影响 在反应温度为25℃、混凝剂PAC投加量为50 mg/L、助凝剂

PAM投加量为1 mg/L时,调节原水pH值为8,控制搅拌时间 t 分别为1、3、5、7、10、15、30 min,考察搅拌时间对洗舱含油废水混凝破乳效果的影响,实验结果见图4。

由图4知, E_{COD} 、 E_{TP} 、平均纳米粒度和Zeta电位4个指标变化趋势相似,且 E_{COD} 、 E_{TP} 和平均纳米粒度的变化幅度都很小。实验结果表明,搅拌时间对破乳效果的影响较小,在反应前期主要为PAC水解絮凝发生作用,故4个指标均呈现增大趋势,而在7 min之后继续搅拌不再有利于反应体系中PAC絮体的稳定。综上所述,选择PAC对洗舱含油废水进行混凝破乳处理的适宜搅拌时间为7 min。

3.1.5 破乳效果正交实验 在上述单因素分析实验的基础上,进行PAC对洗舱含油废水破乳处理效果的正交实验。因素PAC投加浓度分别取25、50、75 mg/L,因素pH值分别取7、8、9,因素搅拌时间分别取3、5、7 min。

用 $L_9(3^4)$ 对 E_{COD} 进行正交实验设计,实验1~9号的 E_{COD} 分别为29.64%、39.18%、22.60%、36.17%、41.19%、24.11%、38.18%、42.70%、29.13%;用 $L_9(3^4)$ 对 E_{TP} 进行正交实验设计,实验

1~9 号的 E_{TP} 分别为 20.02%、45.87%、75.90%、25.02%、52.96%、81.32%、36.28%、58.39%、82.57%。破乳正交实验极差分析显示,各因素对 E_{COD} 和 E_{TP} 的影响顺序均为 pH 值 > PAC 投加量 > 搅拌时间。综合考虑实验结果和经济性,确定当反应温度为 25℃ 时, PAC 对洗舱含油废水处理的适宜条件为: PAC 投加浓度为 75 mg/L、pH 为 8、搅拌时间为 3 min。在该条件下,实验水样的 E_{COD} 约为 42%, E_{TP} 约为 58%, 石油类去除率约为 96%。

3.2 芬顿氧化条件对 COD 去除率的影响

3.2.1 双氧水浓度、亚铁离子浓度、反应时间对 COD 去除率的影响 芬顿氧化影响单因素分析实验所用水样均选取最优混凝破乳条件下处理后的水样。依据《芬顿氧化法废水处理工程技术规范》(HJ

1095—2020)设计实验如下:

(1) 双氧水 (H_2O_2) 浓度影响探究: 调节初始 pH 值为 3, 控制 H_2O_2 浓度分别为 1 000、2 000、4 000、6 000、8 000、10 000、12 500、15 000、20 000 mg/L, 控制 Fe^{2+} 浓度均为 H_2O_2 浓度的 1/10, 在反应 90 min 后回调 pH 值为 9;

(2) 亚铁离子 (Fe^{2+}) 浓度影响探究: 调节初始 pH 值为 3, 控制 H_2O_2 浓度均为 12 500 mg/L, 控制 Fe^{2+} 浓度分别为 125、250、625、1 250、2 500、3 750 mg/L, 在反应 90 min 后回调 pH 值为 9;

(3) 反应时间影响探究: 调节初始 pH 值为 3, 控制 H_2O_2 浓度均为 12 500 mg/L, 控制 Fe^{2+} 浓度均为 1 250 mg/L, 分别反应 15、30、60、90、120、150、180、240 min 后回调 pH 值为 9。实验结果见图 5。

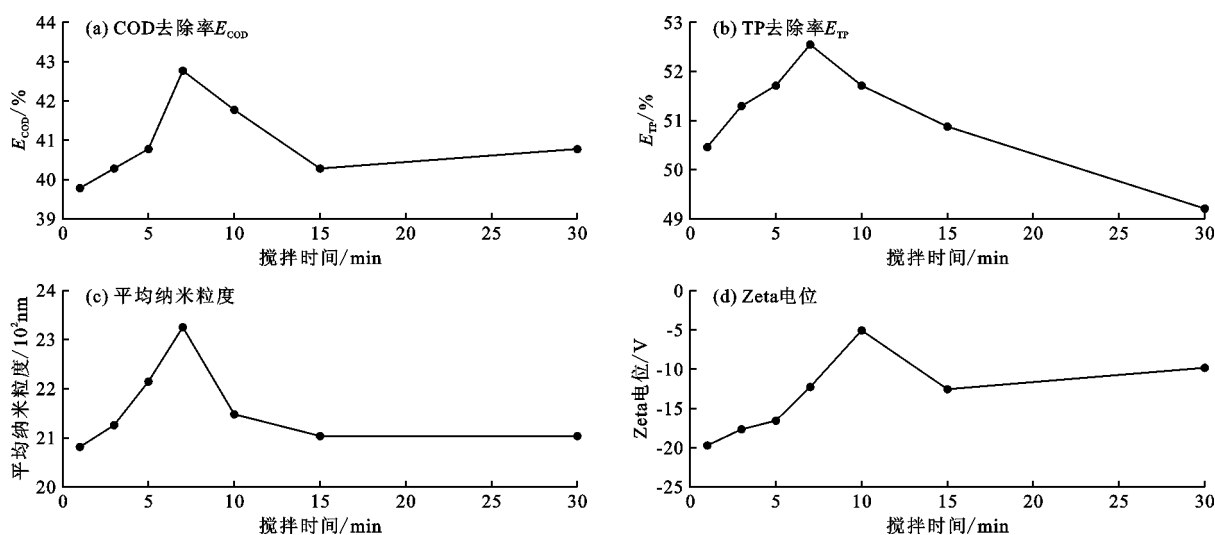


图4 搅拌时间 t 对混凝破乳效果的影响

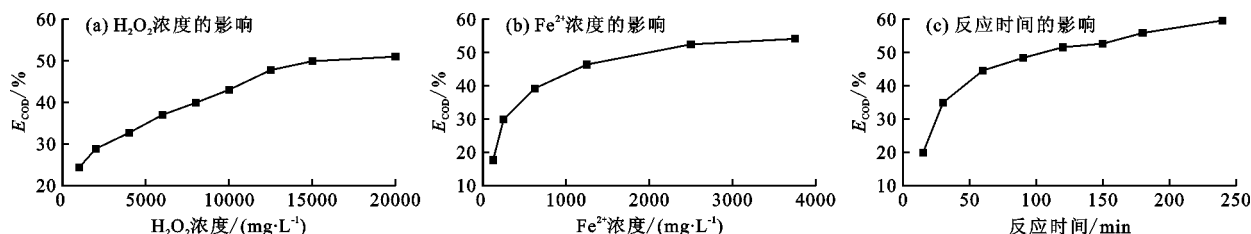


图5 双氧水浓度、亚铁离子浓度及反应时间对 COD 去除率的影响

由图 5 可知,当 H_2O_2 与 Fe^{2+} 比例一定时, E_{COD} 随着 H_2O_2 浓度的增加而增大,而后趋于平缓,这说明产生的 $\cdot OH$ 量也相应增加,但是过高浓度的 H_2O_2 会使得 Fe^{2+} 快速被氧化为 Fe^{3+} , 同时会抑制 $\cdot OH$ 的产生,而且由 Fe^{3+} 催化的类芬顿氧化相比由 Fe^{2+} 催化的芬顿氧化速度更慢;当 H_2O_2 浓度一定时,增加 Fe^{2+} 浓度会使得 E_{COD} 快速增大,而后趋于平缓,这是由于当 Fe^{2+} 浓度过低时不利于促进芬顿

氧化,而 Fe^{2+} 浓度过高时会大量还原 H_2O_2 , 无法充分发挥芬顿试剂的氧化能力;随着反应进行, E_{COD} 在 60 min 后增大速率变缓,这表明由 Fe^{2+} 催化的芬顿氧化大约在 60 min 时转为由 Fe^{3+} 催化的类芬顿氧化,反应速度变慢。

3.2.2 芬顿氧化正交实验 在上述单因素分析实验的基础上,进行芬顿氧化条件对 E_{COD} 影响的正交实验,因素 H_2O_2 浓度分别取 7 500、10 000、12 500

mg/L,因素 Fe^{2+} 浓度分别取 750、1 000、1 250 mg/L,因素反应时间分别取 60、120、180 min。

用 $L_9(3^4)$ 对 E_{COD} 进行正交实验设计,实验 1~9 号的 E_{COD} 分别为 38.20%、41.38%、49.66%、43.29%、47.11%、41.38%、40.74%、44.56%、52.20%,芬顿氧化正交实验极差分析显示各因素对 E_{COD} 的影响顺序为 Fe^{2+} 浓度 > 反应时间 > H_2O_2 浓度。综合考虑实验结果和经济性,确定当反应温度为 25℃ 时,芬顿氧化对混凝破乳后的洗舱含油废水处理适宜条件为: H_2O_2 浓度为 12 500 mg/L、 Fe^{2+} 浓度为 1 250 mg/L、反应时间为 120 min。在该条件下,芬顿氧化阶段的 E_{COD} 约为 52%,由于 Fe^{2+} 和氧化生成的 Fe^{3+} 对磷有较好的絮凝作用, E_{TP} 达到 90% 以上,石油类浓度指标已低于检测限。

3.3 预处理阶段 COD 去除率分析

在实验条件下,混凝破乳阶段的 E_{COD} 约为 42%,芬顿氧化阶段的 E_{COD} 约为 52%。经过预处理阶段,COD 总去除率可以达到 70%,最不利工况下的 COD 浓度由 15 000 mg/L 降至约 4 000 mg/L。高 COD 含油废水经预处理后与其他分质处理的洗舱废水一起进入调节池混合调质,可达到生化处理单元的进水要求。

4 结 论

(1) 实验条件下,混凝破乳适宜的 PAC 投加浓度为 75 mg/L,初始 pH 值为 8,搅拌时间为 3 min;芬顿氧化适宜的 H_2O_2 浓度为 12 500 mg/L, Fe^{2+} 浓度为 1 250 mg/L,反应时间为 120 min。实验水样的 COD 总去除率可达 70%,TP、石油类几乎全部去除。

(2) 使用混凝剂 PAC 可同步实现对洗舱含油废水的破乳和混凝,实际工程中可以将破乳池和混凝气浮池合并,精简工艺流程,有效提高处理效率。

(3) 加快推进危化品洗舱站项目建设是全面贯彻落实习近平总书记关于推动长江经济带发展的重要讲话精神的重要举措。混凝破乳协同芬顿氧化的预处理工艺对洗舱含油废水的处理效果较好且运行稳定,可为未来长江沿线洗舱站设计运营提供一定的理论指导。

参考文献:

[1] 樊健,季健,陆朝阳,等. 散装化学品洗舱废水处理工程实例[J]. 江西化工,2019(1):80-82.
[2] 徐培红,郭君. 关于长江干线散装液体危险化学品船洗舱站现状与发展对策的思考[J]. 航海,2018(5):34-38.

[3] 张馨,关天浩. 高锰酸钾预氧化-混凝沉淀组合工艺处理含油废水研究[J]. 辽宁化工,2016,45(4):426-429.
[4] 陈珺. 长江船舶洗舱:带着问题去改变[J]. 中国水运(上半月),2019(5):15-16.
[5] 雷乐成,陈琳,张瑞成. 油田废水的 COD 构成分析及可生物降解性研究[J]. 给水排水,2002,28(6):44-47.
[6] SATHTHASIVAM J, LOGANATHAN K, SARP S. An overview of oil-water separation using gas flotation systems[J]. Chemosphere, 2016, 144: 671-680.
[7] 王长青,张西华,宁朋歌,等. 含油废水处理工艺研究进展及展望[J]. 化工进展,2021,40(1):451-462.
[8] YANG Zhen, YAN han, YANG Hu, et al. Flocculation performance and mechanism of graphene oxide for removal of various contaminants from water[J]. Water Research, 2013, 47(9): 3037-3046.
[9] 夏宇. 混凝-亲水疏油型 PVDF 膜工艺处理含油废水的应用研究[D]. 苏州:苏州科技大学,2016.
[10] 曲余玲,毛艳丽,张东丽,等. 冷轧含油废水处理技术及工艺现状[J]. 工业水处理,2012,32(10):9-12.
[11] 马亮亮,赵莉,杨公博,等. 地铁车辆基地含油废水处理工艺应用研究[J]. 给水排水,2015,51(S1):245-248.
[12] 郭萌瑾. 改进 A/O 工艺处理炼化含油废水及微生物群落结构研究[D]. 北京:中国石油大学,2018.
[13] 毕芳. 涡凹气浮-曝气生物滤池组合工艺处理含油废水的工程实践[D]. 广州:华南理工大学,2012.
[14] 张吉库,张馨. 曝气-强化混凝-陶瓷膜微滤组合工艺处理含油废水[J]. 水处理技术,2016,42(7):114-117.
[15] 林璟瑶,曾慧萍. “混凝-气浮”工艺处理含油废水调试分析[J]. 广东化工,2016,43(6):123-124+128.
[16] 王伟燕. 膜生物反应器与 Fenton 组合工艺处理含油废水的研究[D]. 天津:天津科技大学,2014.
[17] SOUZA R S, PORTO P S S, PINTOR A M A, et al. New insights on the removal of mineral oil from oil-in-water emulsions using cork by-products: Effect of salt and surfactants content[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 285: 709-717.
[18] 荆王松,梅荣武,王泉源. 气浮/UASB/芬顿/AO 工艺处理含油废水[J]. 中国给水排水,2018,34(8):103-105,109.
[19] 陈伟,王祎昱,谭琴,等. 船舶含油污水的破乳絮凝处理研究[J]. 工业水处理,2016,36(2):25-29.
[20] 张涛,阮金锴,程巍. 切削液废水处理技术研究进展[J]. 环境工程学报,2020,14(9):2362-2377.
[21] 刘娟,赵亚溥,胡斌,等. 油水乳状液的稳定机理及其化学破乳技术的研究进展[J]. 化工进展,2013,32(4):891-897.

(下转第 55 页)

- 163: 1143 – 1164.
- [15] JPLF B, PAIVA R, COLLISCHON W, et al. Climate change impacts on South American water balance from a continental-scale hydrological model driven by CMIP5 projections[J]. *Climatic Change*, 2020, 159(4): 503 – 522.
- [16] 贾仰文,王浩,倪广恒,等. 分布式流域水文模型原理与实践[M]. 北京:中国水利水电出版社,2005.
- [17] 郝振纯,李丽,王加虎,等. 分布式水文模型理论与方法[M]. 北京:科学出版社,2010.
- [18] SULTANA Z, COULIBALY P. Distributed modelling of future changes in hydrological processes of Spencer Creek watershed[J]. *Hydrological Processes*, 2011, 25: 1254 – 1270.
- [19] QIN Huanhuan, CAO Guoliang, KRISTENSEN M, et al. Integrated hydrological modeling of the North China Plain and implications for sustainable water management[J]. *Hydrology Earth System Sciences*, 2013, 17(10): 3759 – 3778.
- [20] 李玲. 华北平原大型区域地下水流数值模型的构建与应用[D]. 北京:中国地质大学,2013.
- [21] ZHENG Chunmiao, LIU Jie, CAO Guoliang, et al. Can China cope with its water crisis? —Perspectives from the North China Plain[J]. *Ground Water*, 2010, 48(3): 350 – 354.
- [22] 秦欢欢,孙占学,高柏. 农业节水和南水北调对华北平原可持续水管理的影响[J]. *长江流域资源与环境*, 2019, 28(7): 1716 – 1724.
- [23] 秦欢欢. 基于分布式水文模型和系统动力学方法的华北平原水资源可持续利用研究[D]. 北京:北京大学,2014.
- [24] CAO Guoliang, ZHENG Chunmiao, SCANLON B R, et al. Use of flow modeling to assess sustainability of groundwater resources in the North China Plain[J]. *Water Resources Research*, 2013, 49(1): 159 – 175.
- [25] ABBOTT M B, BATHURST J C, CUNGE J A, et al. An introduction to the European Hydrological System—Système Hydrologique Européen, “SHE”, 1: History and philosophy of a physically-based, distributed modeling system[J]. *Journal of Hydrology*, 1986, 87(1–2): 45 – 59.
- [26] ABBOTT M B, BATHURST J C, CUNGE J A, et al. An introduction to the European Hydrological System—Système Hydrologique Européen, “SHE”, 2: Structure of a physically-based, distributed modeling system[J]. *Journal of Hydrology*, 1986, 87(1–2): 61 – 77.
- [27] GRAHAM D N, BUTTS M. Flexible integrated watershed modelling with MIKE SHE[M]. Los Angeles: CRC Press, 2005.
- [28] 高占义,王少丽,胡亚琼,等. 气候变化对地下水影响研究[M]. 北京:中国水利水电出版社,2013.

(上接第47页)

- [22] KANG Wanli, JING Guolin, ZHANG Hongyan, et al. Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 272(1–2): 27 – 31.
- [23] 董晶颖. 破乳-分置式 MBR 工艺处理特低渗透油田采出水的效能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
- [24] PAL R. Viscosity models for multiple emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 22(3): 428 – 438.
- [25] BERTON C, GENOT C, GUIBERT D, et al. Effect of lateral heterogeneity in mixed surfactant-stabilized interfaces on the oxidation of unsaturated lipids in oil-in-water emulsions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 377(1): 244 – 250.
- [26] 夏立新. 油水界面膜与乳状液稳定性关系的研究[D]. 大连:中国科学院研究生院(大连化学物理研究所), 2003.
- [27] MUKHOPADHYAY S, GHOSH S K, JUVEKAR V A. Mathematical model for swelling in a liquid emulsion membrane system[J]. *Desalination*, 2008, 232(1–3): 110 – 127.
- [28] 赖胜辉. 芬顿试剂处理含油废水应急技术的研究[J]. *中国环保产业*, 2020(8): 39 – 42.
- [29] 李表奎. 长江干线散装液体危险品船舶洗舱站选址研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2017.
- [30] 陈艺敏. 组合工艺处理含油废水研究综述[J]. *宁夏工程技术*, 2019, 18(3): 271 – 274.