

废水处理催化湿式氧化法及其催化剂的研究进展

谭亚军 蒋展鹏 余 刚

(清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘要 湿式氧化法是为处理高浓度有毒有害废物或废水而发展起来的行之有效的方法,在国外已得到广泛重视和应用。本文介绍了湿式氧化法的基本概念,着重阐述了近来催化湿式氧化法中有关催化剂的研究进展和方向。

关键词 湿式氧化 催化湿式氧化 废水处理

1 湿式氧化法的局限性及其改进

湿式空气氧化法^[1](Wet Air Oxidation,简称 WAO)是一种有效的手段,它指在高温、高压下,在液相中,用氧气或空气作为氧化剂,氧化水中溶解态或悬浮态的有机物或还原态的无机物的一种处理方法。传统的湿式氧化法对于高浓度、有毒有害、难生物降解的有机废水的处理是比较有效的,但是其实际推广应用仍受到限制:(1)一般要在高温高压的条件下进行,对设备材料要求耐高温高压并耐腐蚀,所以设备系统的一次性投资大。另外反应中须维持高温高压下进行,所以仅适于小流量高浓度的废水处理;对于低浓度的废水,则不是很经济。(2)即使在很高的温度下,对某些有机物如多氯联苯、小分子羧酸的去除效果也不理想,难以做到完全氧化。(3)湿式氧化过程中可能会产生某些毒性更强的中间产物。

为了克服以上不足,自 70 年代以来在传统的湿式氧化法基础上发展起来了催化湿式氧化处理技术,以使反应能在更温和的条件下和更短的时间内完成。催化湿化氧化法在日本等国已获得工业化规模的应用,每年都有大量催化剂专利出现;最近在欧洲也掀起了催化湿式氧化的研究热,而在我国有关这方面的研究还较少。研究和开发新型高效催化剂对于推广催化湿式氧化在各种有毒有害

废水处理的应用,具有较高的实用价值。

2 催化湿式氧化法

催化湿式空气氧化法是在传统的湿式氧化处理工艺中,加入适宜的催化剂以降低反应所需的温度与压力,提高氧化分解能力,缩

表 1 催化湿式氧化法常用催化剂^[2]

类 别	催 化 剂
金属盐	PbCl ₂ , RuCl ₃ , RhCl ₃ , IrCl ₄ , K ₂ PtO ₄ , NaAuCl ₄ , NH ₄ ReO ₄ , AgNO ₃ , Na ₂ Cr ₂ O ₇ , Cu(NO ₃) ₂ , Cu ⁺ SO ₄ , CoCl ₂ , NiSO ₄ , FeSO ₄ , MnSO ₄ , ZnSO ₄ , SnCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , Cu(OH) ₂ , Cu(II), CuCl, Fe ²⁺ , CuSO ₄ - (NH ₄) ₂ SO ₄ , MnCl ₂ , Cu(BF ₄) ₂ , Mn(AC) ₂
氧化物	WO ₃ , V ₂ O ₅ , MoO ₃ , ZrO ₄ , TaO ₂ , Nb ₂ O ₅ , HfO ₂ , OsO ₄ , CuO, Cu ₂ O, Co ₂ O ₃ , NiO, Mn ₂ O ₃ , CeO ₂ , SnO ₂ , Fe ₂ O ₃
复合氧化物	CuO-Al ₂ O ₃ , MnO ₂ - Al ₂ O ₃ , CuO - SiO ₂ , CuO - ZnO - Al ₂ O ₃ , RuO ₂ - CeO ₂ , RuO ₂ - Al ₂ O ₃ , RuO ₂ - ZrO ₂ , RuO ₂ - TiO ₂ , Mn ₂ O ₃ - CeO ₂ , Rh ₂ O ₃ - CeO ₂ , PtO - CeO ₂ , IrO ₂ - CeO ₂ , PdO - TiO ₂ , Co ₃ O ₄ - BiO(OH), Co ₃ O ₄ - CeO ₂ , Co ₃ O ₄ - BiO(OH) - CeO ₂ , Co ₃ O ₄ - BiO(OH) - Ln ₂ O ₃ , CuO - ZnO, "OG", SnO ₂ - Sb ₂ O ₄ , SnO ₂ - MoO ₃ , Fe ₂ O ₃ - Sb ₂ O ₄ , SnO ₂ - Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ - Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ , Cu-Mn-Fe 氧化物, Cu - Mn 氧化物, Cu - Mn - Zn 氧化物, Co - Mn - 氧化物, Co - Cu 氧化物, Cu - Mn - Co 氧化物

短时间,防止设备腐蚀和降低成本。应用催化剂能加快反应速度,主要从两个方面来解释。一是降低了反应的活化能;二是改变了反应历程。由于氧化催化剂有选择性,有机化合物的种类和结构不同,因此要对催化剂进行筛选评价。适于氧化反应的催化剂大多为过渡金属氧化物,因为过渡金属氧化物晶格中的氧很容易被引入或去除。目前应用于WAO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。已有多种过渡金属氧化物被认为具有湿式氧化催化活性,其中贵金属系列(如以Pt、Pd为活性成分)的催化剂活性高、寿命长、适应性强,但是价格昂贵,应用受到限制。所以在研究开发中一般比较重视非贵金属催化剂,其中过渡金属如Cu、Fe、Ni、Co、Mn在不同的反应中都具有较好的催化性能。表1给出了一些催化湿式氧化法中常用的催化剂。

3 均相催化湿式氧化

催化湿式氧化的最初研究集中在均相催化剂上,均相催化的反应温度更温和,反应性能更专一,有特定的选择性,均相催化的活性和选择性,可以通过配体的选择、溶剂的变换促进剂的增添等因素,精细地调配和设计。均相催化的作用机理清楚明了,易于研究和把握。村上幸夫等人^[3]以甲醛、甲醇为对象,对Cu、Co、Ni、Fe、Mn、V盐的催化能力进行了研究,发现在230℃,氧分压2MPa,Cu盐具有明显的催化作用。Imamura^[4]以乙酸为对象,反应温度235℃,氧分压2.9MPa,发现Cu(NO₃)₂的催化作用最好,Fe(NO₃)₃次之,而其它盐类几乎无催化作用,使用Zn(NO₃)₂时甚至比不使用催化剂时效果更差。研究还发现Cu(NO₃)₂的催化能力优于Cu-SO₄和CuCl₂。秋常研二^[5]研究应用催化湿式氧化法处理丙烯腈生产废水对Cu、Zn、Fe、Cr、Ni、Co、Mo的催化活性进行了研究,试验结果表明Cu具有明显最强的催化作用。

从80年代开始,国内也逐渐开始了催化湿式氧化的研究。汪仁^[6]等人研究了均相催化湿式氧化法处理造纸草浆黑液。结果表明铜盐催化剂效果最好。张秋波^[7]等人对煤气化废水(含酚7866mg/L,COD_{Cr}22928mg/L)的均相催化湿式氧化进行了研究,结果表明硝酸铜以及它与氯化亚铁的混合物具有很高催化活性,在合理的处理条件下,酚、氰、硫化物的去除率接近100%,COD_{Cr}去除率达65%~90%,对多环芳烃类具有明显的去除效果。王怡中^[8]等人以,-二甲氧基硫代磷酸氯生产废水为代表研究了有机磷农药废水湿式空气氧化预处理工艺,在165~170℃,氧分压0.7MPa条件下,pH值调至4~5,Cu²⁺对有机磷的湿式氧化有明显的催化作用,可生化降解性显著提高。台湾人Lin^[9]研究了CWAO处理脱浆废水,选用CuSO₄和Cu(NO₃)₂作为催化剂,在温度200℃、空气压力7MPa和1L/min空速下,60min内COD_{Cr}去除率达80%。

针对不同废水,均相Cu²⁺催化剂(尤其是Cu(NO₃)₂)无疑是催化效果最好的一种均相催化剂,在本世纪70年代便出现了有关均相催化湿式氧化专利流程,并且获得了实际工业运用。

4 非均相催化湿式氧化

在均相催化湿式氧化系统中,催化剂混溶于废水中。为避免催化剂流失所造成的经济损失以及对环境的二次污染,需进行后续处理以便从出水中回收催化剂,这样流程较为复杂,提高了废水处理的成本。使用非均相催化剂时,催化剂以固态存在,催化剂与废水的分离比较简便,可使处理流程大大简化。由于多相催化剂具有活性高、易分离、稳定性好等优点,因此从70年代后期,湿式氧化研究人员便将注意力转移至高效稳定的多相催化剂上,主要有贵金属系列、铜系列和稀土系列3大类。而采用贵金属作为催化剂的催化

湿式氧化已经实用化,为了降低价格重点研究非贵金属催化剂。

4.1 贵金属系列

在多相催化氧化中,贵金属系列被认为对于氧化反应具有高活性和稳定性,已经被大量使用于石油化工和汽车尾气治理等行业。法国人 Gallezot^[10]对贵金属系列催化剂作了较为系统的催化湿式氧化研究,使用铂系贵金属负载于活性炭为催化剂,分别对乙二醛酸和小分子羧酸做了 CWAO 研究。对于乙二醛酸,稍高于室温,发现催化活性 $0 = \text{Ru} < \text{Rh} < \text{Pd} < \text{Ir} < \text{Pt}$,同这些元素的还原性一致;对于小分子羧酸,绝大部分乙酸和草酸均在 53 时即被氧化成 CO_2 。J. Atwater^[11]通过浸渍法得到负载于活性炭上的 5% 的 Ru 及 15% 的 Pt,发现在 60 的低温下几乎能将含微量酚废水完全氧化成无机物。

为了加速催化湿式氧化法在我国的应用,一些研究人员也直接进行国际上已经被实用化的贵金属系列催化剂的研究,取得了一些成绩。杜鸿章等人^[12]研制出了高催化氧化活性、高稳定性的湿式氧化催化剂 Ru-Ce/TiO_2 ,用于处理焦化厂含 $\text{COD}_{\text{Cr}} 6305 \text{ mg/L}$, $\text{NH}_3\text{-N } 3775 \text{ mg/L}$ 的高浓度焦化污水。在 280 ,8.0MPa,液体空速 1h 处理后出水 COD_{Cr} 降为 50mg/L, $\text{NH}_3\text{-N} < 10 \text{ mg/L}$,并通过了 1 000h 寿命实验,确定其催化剂稳定性良好。Qin^[13]等研究了在 230 及 pH12 下催化湿式氧化氨,在 Cr,Mn,Fe,Co,Ni,贵金属等多种非均相催化剂中发现 3% $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的活性最高,氨的氧化分解速度几乎提高了 4 倍。

日本在催化湿式氧化研究及应用中走在了前面,其中大阪瓦斯公司在催化湿式氧化处理技术上做了大量研究^[14],在催化剂的制备与应用等方面已相当成熟。催化剂以 TiO_2 或 ZrO_2 为载体,在其上附载百分之几的 Fe,Co,Ni,Ru,Rh,Pd,Ir,Pt,Au,Tu 中的

一种或多种活性组分。催化剂有球形和蜂窝状的,处理悬浮物含量高的废水时,为避免堵塞,使用蜂窝状催化剂。进一步的研究表明,可用于处理制药、造纸、纤维、酒精、印染等工业废水。

另外日本触媒化学工业株式会社^[15]在催化湿式氧化处理技术方面做了大量工作。其催化剂的制备方法为,首先用共沉淀,焙烧等步骤制得 Ti-Zr 、 Ti-Si 、 Ti-Zn 等的复合氧化物的粉末,掺加淀粉等粘合剂捏成蜂窝状载体,孔径为 2 ~ 20mm,壁厚 0.5 ~ 3mm,孔隙率 50% ~ 80%。然后用浸渍法在其上负载百分之几的 Mn,Fe,Co,Ni,Ce,W,Cu,Ag,Au,Pt,Pd,Rh,Ru,Ir 或其水不溶性化合物制成催化剂,对 $\text{COD}_{\text{Cr}} 40 \text{ g/L}$,总氮 2.5g/L,SS10g/L 的废水,在 240 ,5MPa 的条件下,对 COD_{Cr} 、总 N、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率分别为 99.9%,99.2%,99.9%。

4.2 铜系列

贵金属的昂贵稀有某种程度上限制了其在催化湿式氧化中的应用,由于 Cu^{2+} 均相催化剂表现出了高活性,因此研究人员自然地对 Cu 系列在非均相催化湿式氧化技术进行了大量研究。结果表明正如人们所预料的那样,多相 Cu 系列氧化物在多种废水的催化湿式氧化中同样显示出了其卓越的催化性能;但是同时它也存在一个致命的弱点— Cu^{2+} 的溶出问题。南斯拉夫 Levec 和 Pintar^[16]在 130 和低压情况下研究了 $\text{CuO}\cdot\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂处理含酚废水。实验发现,氧化过程为包括多相-均相自由基的链式反应;酚的去除速率与酚浓度成正比,与氧分压成 0.25 次方的关系,活化能为 84kJ/mol。英国人 Mantzavinos^[17]以橄榄油厂的 p- 氧杂萘邻酮为研究对象,分别使用均相催化剂 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} ($\text{pH} = 1.0$) 和多相催化剂 $\text{CuO}\cdot\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{pH} = 3.5$, 7,12),在温度 130 ~ 170 ,氧分压 2.3 ~

32.3bar 下做了 CWAO 研究。从易分离的角度来看 , 多相催化剂优于均相催化剂 , 并且显示出良好的催化性能 , 30min 内即可去除 COD_{Cr}90% , 产物生物降解性大为增加。催化剂的溶出量取决于操作条件。

国内近来主要是针对多相铜系列作了一些催化湿式氧化研究 , 尹玲等人^[18] 考察了铜、锰、铁复合物催化剂的制备条件。 Cu Mn Fe = 0.5 2.5 0.5 (原子比) 的复合氧化物催化剂 , 对高浓度的丁烯氧化脱氢酸洗废水的湿式氧化处理有很好的催化活性。进一步研究表明 , 该催化剂对丙烯腈、乙酸、乙酸联苯胺、硝基酚都有较好的去除效果。唐受印等人^[19] 以三环唑农药生产废水为处理对象 , 利用正交法选择合适的处理工艺参数 , 并且考虑了 17 种化合物的催化活性。试验发现各催化剂活性依次为 : 单组分金属盐 > 单组分氧化物 > 复合型 > 混合型。在金属氧化物中 CuO 和 Al₂O₃ 催化活性最高 , COD_{Cr} 去除率达 77% 以上。清华大学针对萘系磺酸染料中间体废水研究了湿式氧化法和催化湿式氧化法 , 发现温度和 pH 值是影响处理效果的最主要因素。优选了 CulNilFel / Al₂O₃ 为催化剂 , 在 150 °C 、氧分压为 3MPa , 反应 30min 后 , 溶液的 COD_{Cr} 去除率约为 85% , 与不使用催化剂时 250 °C 的处理效果相近。

在催化湿式氧化中 , 铜系列催化剂由于其高活性和廉价性是被研究最多的。但是由于其在湿式氧化苛刻的反应条件下溶出问题而至今并未见到其实际应用的报道。对于如 Cu, Co, Cr, Ni, Mn, Zn, Fe, Mo 等元素做出的大量系统研究表明其活性与稳定性是矛盾的 , 故而一直未走向实用。

4.3 稀土系列

因为贵金属系列催化剂价格昂贵 , 铜系列的过渡金属氧化物又始终存在溶出问题 , 近来研究较多的还有以 Ce 系列为代表的稀土氧化物。 Ce 系列稀土金属元素催化剂早

已被应用于气体净化、 CO 和碳氢化合物的氧化、汽车尾气治理等方面 , 证明其具有良好的催化活性和稳定性。日本人 Imamura^[20] 用共沉淀、煅烧的方法制得的 Mn-Ce(7 3) 复合氧化物催化剂 , 对乙酸、丁胺、聚乙烯醇、吡啶、氨的湿式氧化均有较好的催化作用 , 其催化效果优于可溶性铜盐与 Co-Bi(5 1) 复合物催化剂。据电子自旋共振 (ESR) 和化学分析用光电子能谱 (ESCA) 分析认为 , 将 Ce 掺加到锰氧化物中 , 可形成 Mn³⁺, Mn²⁺ 等低价态的锰。随着 Ce 掺入量的增加 , Mn(2p3/2) 的结合能降低 , 而 Ce(3d5/2) 的结合能则升高了。这种多化合价态的体系的存在 , 有助于电子的转移。意大利人 Leitenburg^[21] 以乙酸为研究对象使用催化剂 CeO₂-ZrO₂-CuO 和 CeO₂-ZrO₂-MnO₂ 的混杂物作 CWAO 研究 , 发现 Cu(或 Mn) 与 Ce 之间的协同作用能提高催化活性 , 并且溶出量极少 , 催化剂稳定性好。我国的稀土资源丰富 , 而稀土是优良的载体 , 在湿式氧化苛刻的反应条件下非常稳定 , 故而可望得到重视和应用。

5 结语

(1) 湿式氧化法是处理高浓度、有毒有害、难降解废水的一种有效手段 , 而研制适于湿式氧化的高活性催化剂 , 可以达到提高处理效率、加快反应速度、降低设备投资和运行费用的目的。

(2) 由于其极高的催化活性和催化理论研究需要 , 均相催化至今仍是研究重点之一 ; 而因性能和使用上的优越性 , 非均相催化剂则是实际应用研究发展的方向。贵金属系列由于其高活性及稳定性已经成为多相催化湿式氧化流程中的主流催化剂 , 但是由于其价格昂贵而不妨可以进行减少贵金属成分含量的实验研究。

(3) 铜系列为代表的过渡金属氧化物由于其廉价易得并且具有高催化活性 , 若能深入其溶出理论研究 , 找到控制办法 , 则实是多

相催化湿式氧化的一大飞跃。

(4) 稀土系列催化剂被证明具有良好的载体性能和稳定性,在湿式氧化反应中也表现出一定的催化活性。但是能否结合其它过渡金属形成某些复合金属氧化物而解决贵金属系列的昂贵和铜系列的溶出问题,这应成为目前的研究重点和方向。

(5) 催化剂的研究应以稳定性为先导,首先确定一些稳定的主要成分(如Ce,Fe,Ti,Zr等),再力图提高其活性;并且是由单组分向多组分复合催化剂发展,而稳定、广谱、高效的多相催化剂的出现必将带来湿式氧化法的又一次巨大飞跃。

参考文献

- 1 Dietrich,M.J. Wet Air Oxidation of Hazardous Organics in Wastewater. Environ. Prog.,1985. 4(3) :171
- 2 唐受印. 湿式氧化法处理高浓度有机废水. 浙江大学博士论文,1996
- 3 [日]村上幸夫. 合成有机化合物废水の湿式酸化处理の研究. 水处理技术,1978. 19(10) :901~909
- 4 Imamura,S.. Wet Oxidation of Acetic Acid Catalyzed by Copper Salts. J.JapanPetrol. Inst. ,1982. 25(2) :74
- 5 [日]秋常研二. 湿式触媒酸化法によるアケリ口ニトリル排水の处理. 日化协月报,1976. 29(9) :9~17
- 6 汪仁等. 以湿式空气催化氧化法处理造纸草浆黑液. 华东化工学院学报,1982. (3) ;285~295
- 7 张秋波等. 酚水及煤气废水的湿式氧化处理. 环境科学学报,1987. 7(3) :305~312
- 8 王怡中等. 有机磷农药废水湿式空气氧化预处理的研究. 环境科学,1993. 12(5) :408~413
- 9 Lin,S. H. Catalytic Wet-air Oxidation of High Strength Industrial Wastewater. Applied Catalysis B: Environmental ,1996. (9) :133~147
- 10 Gallezot,P. et al.. Catalytic Oxidation of Glyoxal to Glyoxylic Acid on platinum Metum Journal of Catalysis ,1992. 133 :479~485
- 11 J. Atwater, et al.. Low temperature aqueous phase catalytic oxidation of phenol. Chemosphere ,1997. 34(1) :203~212
- 12 杜鸿章等. 难降解高浓度有机废水催化湿式氧化净化技术. 高活性、高稳定性的湿式氧化催化剂的研制. 水处理技术,1997. 23(2) :82~87
- 13 J. Qin. et al.. Catalytic wet air oxidation of ammonia over alumina supporte metals. Applied Catalysis B: Environmental ,1998 ,16:261~268
- 14 Kra,N. et al.. U. S. Paten 4294706 ,1981
- 15 [日]三井紀一郎等. 公开特许公报,平4-100595 ,1992
- 16 Pintar,A. et al.. Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions J. of Catalysis ,1992. 135 :345~357
- 17 Mantzavinos,D. et al.. Catalytic Wet Oxidation of p-Coumaric Acid: Partial Oxidation Intermediates, Reaction Pathways and Catalyst Leaching. Applied Catalysis B: Environmental ,1996. 7 :379~396
- 18 尹玲等. 湿式催化氧化有机废水铜锰铁氧化物催化剂的研制. 环境科学,1986. 7(3) :9~13
- 19 唐受印等. 催化湿式氧化法处理三环唑生产废水. 化工环保,1996. 16(2) :70~74
- 20 Imamura,S. ,et al.. Wet Oxidation Poly Lethylene Glycol Catalyzed by Manganese-Cerium Composite Oxide. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. ,1986. 25(1) :34~37
- 21 Leibenburg,C. et al.. Wet Oxidation of Acetic Acid Catalyzed by Doped Ceria Applied Catalysis B: Environmental ,1996. 11 :L29~L35

第一作者 谭亚军,男,1972年8月生,1994年毕业于四川大学西区(原成都科技大学)环境科学与工程系,现为清华大学环境科学与工程系助教博士生。

1998-10-28 收稿

CONTENTS

A BENCH-SCALE EXPERIMENTAL STUDY OF TREATMENT OF WASTEWATER FROM DELAYED COOKING PLANT OF OIL REFINERY BY CATALYSIS AERATION-MICRO ELECTROLYSIS PROCESS Tang Qiming et al(7)

Abstract A bench-scale experimental study was conducted for treating the wastewater of high concentration from the delayed coking plant of an oil refinery by the catalysis aeration-micro-electrolysis process. The highlight of the study was put on the effect of the microelectrolysis and the influencing factors; and at the same time, the treating mechanism was discussed using the changing characteristics of the conductivity and redox potential (ORP). As a result, more complete parameters for a pilot test design and operation were given. The results show that the total removal rates of S^{2-} and COD_{Cr} are over 90 % and 68 % respectively with the biodegradability improved greatly. Good result can be obtained from the treatment of the wastewater with high concentration from the oil refinery by this process.

Keywords catalytic aeration ,microelectrolysis and wastewater from delayed coking plant

A STUDY ON THE EFFECT FACTORS OF MICROBIAL DESULFURIZING PROCESS Yang Jingliang et al(11)

Abstract The sulfide in wastewater was removed by colorless sulfur bacterium in the upflow aerobic biofilm reactor ,about 92 ~ 95 % of sulfide-removing efficiency was reached and 94 ~ 96 % of sulfide removed was oxidized into S , when the sulfide in the influent was 293 ~ 310mg/L ,sulfide loading rate was 5kg/ m³. d and dissolved oxygen was 3. 2 mg/L . The results showed that the main factor influencing the sulfide-removing efficiency was dissolved oxygen.

Keywords wastewater containing sulfide , colorless sulfur bacterium ,dissolved oxygen and upflow aerobic biofilm reactor

WET AIR OXIDATION AND CATALYTIC WET AIR OXIDATION PROCESS FOR WASTEWATER TREATMENT Tan Yajun et al(14)

Abstract Wet Air Oxidation (WAO) has become a popular process abroad for treating high-strength wastewater containing toxics. The basic concept of the wet air oxidation has been introduced in this paper ,especially the recent scientific progress and trend in the catalyst for the catalytic wet air oxidation technology.

Keywords wet air oxidation (WAO) ,catalytic wet air oxidation (CWAO) and wastewater treatment

CULTIVATION AND DOMESTICATION OF BACTERIA IN BIOCHEMICAL SYSTEM OF WASTE WATER TREATMENT RENOVATION PROJECT OF AN OIL REFINING PLANT OF MAOMING PETROL-CHEMICAL CORPORATION Wang Peifeng et al(19)

Abstract The paper mainly deals with the methods and steps of the cultivation and domestication of the nitrobacteria and heterotrophic bacteria in the biochemical treatment system of the two-stage aerobic technique for oil refinery effluent. It definitely propounds some matters to which special considerations should be given in the cultivation and domestication of the bacteria. Moreover ,the optimum running and operating conditions of the two-stage aerobic technique can be determined after a series of trial operations of the system.

Keywords oil refinery effluent ,nitrobacteria and two-stage aerobic technique