



移动扫码阅读

杨磊,冯国红,田紫扬. 城市污泥湿式氧化技术研究进展[J]. 能源环境保护, 2022, 36(1): 11-17.

YANG Lei, FENG Guohong, TIAN Ziyang. Development of wet oxidation in municipal sludge treatment[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(1): 11-17.

# 城市污泥湿式氧化技术研究进展

杨磊,冯国红\*,田紫扬

(太原科技大学 环境与安全学院, 山西 太原 030024)

**摘要:**本文介绍了国内外常用的污泥处理技术,论述了新型湿式氧化工艺在污泥处理方面的应用,阐述了污泥湿式氧化过程中有机物的转化机理。基于相关研究成果,分析了湿式空气氧化(WAO)、催化湿式空气氧化(CWAO)及催化湿式过氧化(CWPO)的技术发展历程,认为新型催化剂和高效氧化剂的开发是污泥湿式氧化技术的重要发展方向。

**关键词:**湿式氧化;催化剂;污泥;COD

**中图分类号:**X703

**文献标识码:**A

**文章编号:**1006-8759(2022)01-0011-07

## Development of wet oxidation in municipal sludge treatment

YANG Lei, FENG Guohong\*, TIAN Ziyang

(School of Environment and Safety, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The frequently-used sludge treatment technologies at home and abroad were introduced in this paper. The application of new wet oxidation process in sludge treatment and the transformation mechanism of organic matter was discussed. Based on relevant research results, the development history from the wet air oxidation (WAO), the catalytic wet air oxidation (CWAO) to catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) are analyzed. It is pointed out that new catalysts and efficient oxidants are the future development direction of sludge wet oxidation technology.

**Key Words:** Wet oxidation; Catalyst; Sludge; COD

## 0 引言

工业革命后全球经济快速发展,人类的生产与生活方式极大改变。但随之而来的是环境的日益恶化,作为人类生命之源的水源污染成为人类面临的首要环境污染问题,为此世界各国都采取了相应的污水处理措施。在过去数十年,全球都对污水处理厂进行了大规模建设,用于应对大规模工业生产以及密集的人类生活所带来的污水排放,但随之而来的是大量剩余污泥的堆积,而剩余污泥处理的费用通常占到整个污水处理厂运行费用的50%以上。时至今日,污泥处理已发展成为

制约污水处理行业快速发展的关键因素。

随着我国经济的快速发展,城镇化和工业化的快速提高,城镇污水和工业废水的排放量快速增加,污泥的产量随着污水处理量的大幅增加而逐年上涨。此外,“重水轻泥”的状况在我国普遍存在,导致大量污泥堆放进而污染环境。近年来污泥产量不断增加,2015年我国的生活污泥(以含水率80%计)产量达到3 500万吨,同比增长了16%。2017年我国市政污泥(以含水率80%计)产量增加到7 436万吨。2020年市政污泥的产量将增加至6 000~9 000万吨<sup>[1]</sup>。因此,如何有效处理处置日益增加的污泥已成为我国乃至全球污

收稿日期:2021-07-27;责任编辑:金丽丽

**基金项目:**国家基金,软固体类凝胶材料过滤及压榨动力学机理研究(21606517);太原科技大学教改项目,新工科背景下符合工程教育认证的环保设备设计立体化教学改革模式研究(201938);太原科技大学教改项目,工科专业教师开展课程思政建设的路径研究(201951);山西省教学改革创新项目,新工科背景下符合工程教育认证的环保设备设计课程群建设与改革研究(207)

**第一作者简介:**杨磊(1995-),男,山西长治人,硕士在读,主要研究方向为污泥的深度热处理。E-mail:15513614249@163.com

**通讯作者简介:**冯国红(1981-),女,河北肃宁人,博士,教授,硕士生导师,主要研究方向为非均相固液分离和环保设备开发。E-mail:2007010@tyust.edu.cn

水污泥处理及环境保护部门面临和急需解决的重大难题。

## 1 污泥主要处理技术

传统的污泥处理技术主要有厌氧硝化、好氧堆肥、热干燥等,污泥的最终处置一般为农林改良土壤、焚烧、填埋及海洋处理。虽然这些处理处置工艺各自的技术积累较多且运行方便,但是由于近年来世界各国对环境保护要求的不断加深,环保检测力度的不断加强,传统的污泥处理处置工艺在面对较为苛刻的处理要求时不断暴露出其在对污泥处理深度和控制二次污染方面较大的局限性。传统的厌氧硝化、好氧堆肥等生化技术对污泥的处理深度有限、且对污泥有机物浓度、所含毒有害物有一定选择性,故使用范围较窄。填海及直接农用技术已经被欧美等发达国家加以限制,而污泥焚烧处理虽然对污泥的处理较为彻底,但由于其较高的能耗,且焚烧时会产生  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、二噁英等有毒有害物质,加大了后续处理的难度,极大限制了焚烧处理污泥的推广与使用<sup>[2]</sup>。因

此,污泥湿式氧化技术因其具有普适性、高效性、无二次污染等优点,引起了海内外广大研究人员的广泛关注。

湿式氧化(WAO)是指在高温(150~320℃)和高压(0.5~20 MPa)的条件下以空气或氧气作为氧化剂处理污水、废水以及污泥的一种新型污水污泥处理技术。因WAO技术在密闭环境中进行,故可直接深度矿化污泥中的有机物或提高有机物的可生化性,反应生成物主要为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,不会造成二次污染。与传统的污水污泥处理工艺相比,WAO可处理高浓度或含毒害物质且不宜生物处理的废水,也可以处理因污泥含水率过高不宜焚烧处理的污泥<sup>[3]</sup>。

## 2 湿式氧化技术的研究

### 2.1 湿式氧化的反应机理

湿式氧化法处理污水污泥主要分为热分解和氧化反应两个过程。目前学术界普遍认为WAO的反应为自由基链式反应(如图1),分为链的引发、链的传递与发展、链的终止三个阶段<sup>[3]</sup>。

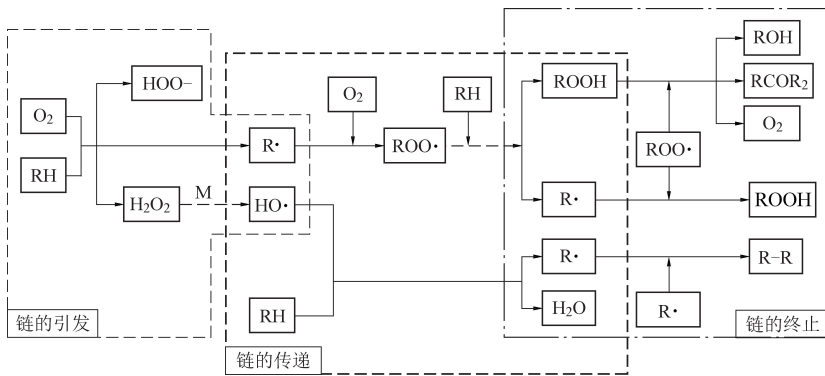


图1 湿式氧化的反应机理

Fig.1 Reaction mechanism of wet oxidation

**链的引发:**由反应物分子生成自由基,在这个过程中有机物(RH)首先与  $\text{O}_2$  生吸氢反应,有机物分子链上最弱  $\text{C—H}$  键上的H被  $\text{O}_2$  吸附,生成氢过氧自由基  $\text{HOO}\cdot$  与过氧化氢  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,产生有机自由基  $\text{R}\cdot$ ,同时在催化剂M的作用下  $\text{H}_2\text{O}_2$  又被分解为羟基  $\text{HO}\cdot$ 。

**链的发展或传递:**自由基与分子互相作用的交替过程,污泥中有机物在经过初期的链式引发后进入链式传递,由于  $\text{HO}\cdot$  具有较大的电子亲和力(568 kJ),所以其能氧化所有的含氢的有机化合物生成有机自由基  $\text{R}\cdot$ ,同时有机自由基  $\text{R}\cdot$  与  $\text{O}_2$  反应形成有机过氧自由基  $\text{ROO}\cdot$ ,有机过氧自由基进一步从有机化合物中夺取氢原子,生成

有机氢过氧化物  $\text{ROOH}$  和另一个有机自由基  $\text{R}\cdot$ 。

**链的终止:**自由基经过碰撞生成稳定的分子,链反应中断。

从上述反应机理可以看出污泥湿式氧化过程中,作为整个链式反应的中间传递物由自由基( $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HOO}\cdot$ 、 $\text{R}\cdot$ 、 $\text{ROO}\cdot$ )的浓度决定着整个链式反应的速率,因此可以考虑在反应器中加入  $\text{C—H}$  键能较小的偶氮化合物或  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,同时加入较为适合的催化剂以加快湿式氧化反应的进行。

### 2.2 湿式氧化法处理污泥的研究

上世纪50年代 Zimmermann 第一次提出了湿式氧化技术(WAO),并应用于造纸黑液氧化处

理,经 Zimpro 公司开发与推广,率先取得相关技术专利。同时,国内外科研人员对 WAO 反应机理、工艺条件优化及其资源回收等方面进行了大量研究。

Devlin 等<sup>[4]</sup>和 Nikolaou 等<sup>[5]</sup>分别采用羧酸和苯酚作为处理对象,得出了涉及氢过氧化物和氧自由基形成的自由基链机制,阐明了气态和液态氧化产物的产生机制,指出由于乙氧基的稳定性导致乙酸成为低临界湿式氧化反应下的主要副产物。LI 等<sup>[6]</sup>提出了一种以乙酸为限速中间体的简化有机化合物湿式氧化通用动力学模型及反应速率方程(图 2),所有初始化合物和不稳定的中间产物(A)通过两种途径转化为稳定的最终氧化产物(C),一种为直接转化,另一种为先转化为以乙酸为代表的难降解的限速中间体(B),后再转化为稳定的氧化产物。间接模型中最终氧化产物的形成速率受限速中间体的形成和转化速率决定,该模型预测的有机转化率与 WAO 工艺的实际反应具有较高的稳合性,在亚临界和超临界水氧化过程工艺中具有较高的实用价值。

因此,如何在较为温和的反应条件下促进乙酸等较为稳定的中间产物的快速氧化是加快污泥湿式氧化反应速率、优化污泥湿式氧化工艺条件的关键因素。

220~240 ℃ 的温度下,随着温度的升高可氧化有机质的最大降解率可达 98%。随着有机质溶解和矿化的进行,液相中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和溶解凯氏定氮(DKN)的浓度先增加后减小,较高的反应温度可以降低有机酸特别是乙酸的产量,且其最终的处理效果与污泥的 VSS/TSS 紧密相关。Jose 等人<sup>[9]</sup>研究了温度和压力对高浓度(总悬浮物(TSS) 32.25 g/L,总化学需氧量(TCOD) 34 018 mg/L,可溶性化学需氧量(SCOD) 1 797 mg/L)活性污泥化学成分演变和流变性能的影响,发现污泥液相中的可溶性 COD 先增加到最大值然后再逐渐减少,而混合物的粘度则不断下降,并提出了一种可以准确描述活性污泥在分步水化过程的动力学模型,为高 TSS 浓度污泥的湿式氧化提供了重要的理论支持。

综上所述,原污泥的性质对污泥湿式氧化过程中以乙酸为主的限速中间体的形成与积累至关重要,而反应温度起决定性作用。若想在较低的温度下对污泥进行深度矿化,可加入能够降低反应活化能的催化剂,减少限速中间体的形成与积累,从而达到使污泥深度矿化的目的。反之控制反应温度等工艺条件,促进特定中间产物的产量,进而回收利用亦值得深入研究。

Shanableh 等<sup>[10]</sup>在添加氧化剂和未添加氧化剂的条件下,研究了不同污泥水热处理过程中挥发性脂肪酸(VFA)的产生与转化,得出 VFA 的最大产量是在低于 200 ℃ 的中温水处理条件实现的且与污泥的组成及氧化剂剂量相关。VFA 由污泥中脂类等有机质产生,而氧化剂剂量的增加可增加氧化环境的强度加快氧化速率,促进较小 VFA(主要为乙酸)的生成和较大 VFA(丙酸、丁酸等其他分子链较大的脂肪酸)的去除,进一步揭示了污泥湿式氧化的两个主要步骤(1)热分解:产生大量的 SCOD(溶解性有机物)和 VFAs(主要为乙酸);(2)氧化反应:污泥湿式氧化反应液相中原有的溶解性有机物和经(1)过程由固相悬浮有机物转移至液相中的溶解性有机物 SCOD 及 VFAs 被氧化为更为稳定的小分子有机物或小分子 VFAs(主要为乙酸)。Saeid 等<sup>[11]</sup>对市政污泥在湿式氧化过程中中间有机产物的形成和转化进行了研究,指出在 220~240 ℃、20 bar 的氧气分压、60 min 反应时间的工艺条件下,乙酸为该湿式氧化过程的主要中间产物,同时也有少量丙酸、正丁酸、异丁酸、戊酸和甲醇产生,同时可以通过控制

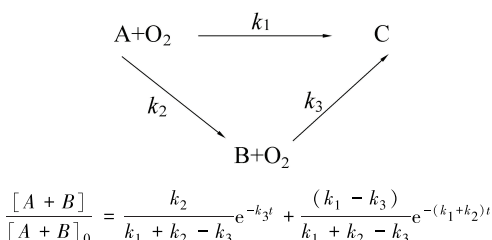


图 2 以乙酸为中间体的简化污泥湿式氧化动力学模型  
( $k_x$ —反应速率常数)

Fig.2 A simplified kinetic model of sludge wet oxidation with acetic acid as an intermediate( $k_x$ —reaction rate constant)

Jinwook 等<sup>[7]</sup>研究了在低临界湿式空气氧化条件下操作条件对污泥降解以及有机酸形成的影响,指出污水污泥中悬浮固体由固相向液相的转化主要受温度的影响,温度对热水解的影响大于其对液相有机物氧化的影响,并得出了最佳工艺条件(温度、时间、压力和氧浓度分别为 240 ℃、30 min、60 MPa 和 2.0 L/min)。Bertanze 等<sup>[8]</sup>研究了不同工艺参数(温度、反应时间、氧分压)对采用 WAO 处理四种不同 VSS/TSS(挥发性悬浮固体/总悬浮固体)污泥性能的影响,指出 60 min 内在

污泥湿式氧化的工艺条件使乙酸等的产量实现最大化,进而回收有机资源。上述对污泥湿式氧化反应过程中物质生成与转化的研究成果与 Li 等<sup>[6]</sup>提出的以乙酸为限速中间体的三步反应的湿式氧化通用动力学模型有高度的拟合性,表明了该模型的通用性,并证明乙酸为主的有价值的中间产物的可回收性。另外, Blocher 等<sup>[12]</sup>通过 WAO 法分解污泥并用纳滤技术分离制得到了低浓度的磷作为清洁化肥,整个示范性污水处理厂污泥中磷的回收率可达 54%,该技术的提出对现有污水处理厂污泥中磷的去除及在未来几十年接近枯竭的磷矿资源的回收具有重大意义。Malhotra 等<sup>[13]</sup>考察了水法预处理污泥对污泥对污泥中资源会收的促进效果,指出未来的研究重点应是开发各种增值化合物的经济回收方法。此外 Zhang Y<sup>[14]</sup>等还进行了湿式氧化法协同传统的厌氧消化法处理并利用污泥回收甲烷的研究,与单一的 AD(厌氧消化法)相比, WAO 与 AD 的综合系统多收获了 51.4% 的甲烷。

### 2.3 催化湿式氧化法处理污泥的研究

#### 2.3.1 均相催化剂催化湿式氧化处理污泥的研究

由于 WAO 运行条件较为苛刻,需要在高温高压条件下进行,因此能耗和设备投资较大,且一些低分子态的中间产物无法完全矿化,导致污泥处理不彻底,造成二次污染。为此,20 世纪 70 年代末欧美日等国在 WAO 的基础上经过深入的研究相继引入了催化湿式氧化技术(CWAO)<sup>[15]</sup>。

催化湿式氧化技术与湿式氧化的反应机理相同,同属于自由基反应,催化剂在湿式氧化反应热分解和氧化反应两个阶段中至关重要,催化剂能够改变两个反应阶段活化能和反应历程,以达到在更为温和的反应条件下彻底氧化污泥的目的<sup>[16]</sup>。

催化湿式氧化的重点在于催化剂的制备,根据催化剂存在形式的不同可将催化剂分为均相

催化剂和非均相催化剂两大类。均相催化剂直接利用可溶性过渡金属盐作为催化剂,具有活性高、选择性强、廉价易得等优点。早期的科研人员对非均相催化剂的作用机理及催化工艺条件进行了广泛的研究,其中以 Cu 系列催化剂作用效果最佳。村上辛夫等<sup>[17]</sup>分别以 Cu、Co、Ni、Fe、Mn、V 盐作为催化剂对甲醛进行了湿式氧化处理,发现 Cu 在 230 ℃、2 MPa 的氧分压工艺条件下具有明显的催化效果。Marco B 等<sup>[18]</sup>分别用  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  作为催化剂研究了水溶性金属盐在污泥湿式空气氧化中的性能和作用机理,发现  $\text{CuSO}_4$  对污泥中溶解性有机物矿化的催化作用明显强于  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,该结果与村上辛夫等<sup>[16]</sup>的研究结果相吻合。Marco B 等指出  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  在污泥湿式氧化中的催化效果不同,其原因在于污泥表面官能团对金属的吸附和亲和力不同,  $\text{Cu}^{2+}$  会与小分子的悬浮固体(SS)强烈结合而阻碍了 SS 向水相中的转化,但对液相中溶解的化合物矿化有明显的促进作用。而  $\text{Fe}^{2+}$  对悬浮固体的溶解有明显的促进作用,但对液相溶解物矿化作用的影响不太明显。在一定的工艺条件下, Cu 的矿化作用可以弥补其对增溶的抑制作用。因此,结合各金属盐在反应不同阶段催化作用的优势,将多种金属盐耦合使用是湿式氧化的重要研究方向。

#### 2.3.2 非均相催化剂催化湿式氧化处理污泥的研究

由于 CWAO 起催化作用时呈溶解状态,故其后期回收较为困难,易造成二次污染。非均相催化剂因其活性高、易分离且因离子渍出而造成的二次污染几乎可忽略不计,从上世纪 70 年代开始引起了广大业内研究人员的高度关注。非均相催化剂一般分为贵金属催化剂、过渡金属催化剂、稀土系列催化剂以及新型的炭材料催化剂<sup>[19]</sup>。表 1 为各类催化剂的性质<sup>[20-27]</sup>。

表 1 四类非均相催化剂的性质与应用

Table 1 Properties and applications of four kinds of heterogeneous catalysts

| 类别      | 组成                             | 优点           | 缺点                     | 应用实例                                                                                                                                                                                            |
|---------|--------------------------------|--------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 贵金属催化剂  | 活性组分(贵金属: Ru、Rh、Pt、Ir、Au、Ag 等) | 高活性、高稳定性     | 价格昂贵, 稀缺性, 易发生中毒, 表面沉积 | Pt/ZrO <sub>2</sub> 、Pd/ZrO <sub>2</sub> 、Ru/ZrO <sub>2</sub> <sup>[20]</sup> 、Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Pt/TiO <sub>2</sub> 、Pd/TiO <sub>2</sub> 、Pt/TiO <sub>2</sub> <sup>[21]</sup> |
| 过渡金属催化剂 | 活性组分(过渡金属、可溶盐、金属氧化物)           | 廉价易得、活性较好    | 活性组分酸性溶出、钝化现象、生产金属聚合物  | Cu-Fe-Co-Ni-Ce/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[22]</sup><br>CeO <sub>2</sub> -CuO/沸石 <sup>[23]</sup>                                                                                     |
| 稀土元素催化剂 | Ce 代表的稀土元素                     | 稳定性好、吸氧储氧能力强 | 活性不高                   | CeO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[24]</sup> 、CeO <sub>2</sub> <sup>[25]</sup>                                                                                                            |
| 炭材料催化剂  | 碳纳(MWNT)、活性炭(AC)、碳凝胶(CX)       | 化学稳定好、热稳定性好  | 实际应用受限                 | Pt/CNTS <sup>[26]</sup> 、Pt/MWNT <sup>[27]</sup>                                                                                                                                                |

贵金属由于其出色的稳定性与高活性引起了广大学者的关注。Ning 等<sup>[20]</sup>研究了 ZrO<sub>2</sub>作为催化剂载体分别负载 Pt、Pd、Ru 时,对单氯酚(2-CP、3-CP、4-CP)进行催化湿式氧化处理,研究表明质量比 3% 的 Ru/ZrO<sub>2</sub>是 2-CP 的催化湿式氧化处理(CWAO)中最有效的催化剂。Dükkanci 等<sup>[21]</sup>分别用负载 Pt、Pd、Ru 的 TiO<sub>2</sub>和商用 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为催化剂对丁酸和马来酸进行催化湿式氧化,指出马来酸和丁酸只能在商业 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上被氧化成中间体,转化率分别为 11% 和 7.9%;Pt/TiO<sub>2</sub>和 Pd/TiO<sub>2</sub>、Pt/TiO<sub>2</sub>分别对马来酸和丁酸的氧化有一定的催化效果,且金属的渍出率小于 1%,而丁酸氧化过程中形成的乙酸沉积在催化剂表面,导致催化剂失效,这一现象与 Marco B 等<sup>[18]</sup>中 Cu<sup>2+</sup>与小分子有机颗粒结合的机理相似,而贵金属有更高的吸附活性,故其易于沉积失活。刘俊等<sup>[28]</sup>采用共同沉淀法制备了 Cu、Co、Fe 等非均相单一活性组分催化剂与 Cu-Ce、Cu-Fe 等非均相双活性组分 Cu 基催化剂研究了其与在均相状态下对催化湿式氧化处理制药污泥的催化效果,发现同种催化剂非均相状态下催化效果低于均相状态,而多种具有催化活性的金属有协同催化作用。卞成萍等<sup>[29]</sup>以 SiO<sub>2</sub>为载体,采用浸渍法制备 Ce-Mn/SiO<sub>2</sub>臭氧催化剂,催化湿式氧化处理油井废水,其 TCOD 去除率可达 72% 以上。

虽然贵金属催化剂的氧化活性高且较稳定,对湿式氧化有较好的催化作用,但其稀缺昂贵且表面易沉积,制约了其大规模商用,因此经济且高效的非均相过渡金属催化剂的开发和应用十分必要,其中 Cu 系列非均相催化剂的催化效果和经济性均较好。

非均相过渡金属催化剂的研究主要集中在负载金属的种类及控制负载金属离子的渍出,根据

固相催化理论和氧吸附热原理及金属吸附氧的吸附热与其最高价氧化物的标准生成焓( $\Delta H_{298}^{\theta}$ )一般呈均匀性关系,故可从各金属的最高价氧化的标准生成焓推断其催化活性,(图 3)为以甲苯为模拟处理物得到各过渡金属催化活性与标准生成焓( $\Delta H_{298}^{\theta}$ )之间的关系,该曲线呈“火山型”,而根据催化剂活性调节的互补原理,将  $\Delta H_{298}^{\theta}$  在不同区间(峰顶区间、封顶左侧区间、封顶右侧区间)氧化物混合使用可望得到较高活性的复合催化剂<sup>[20]</sup>。

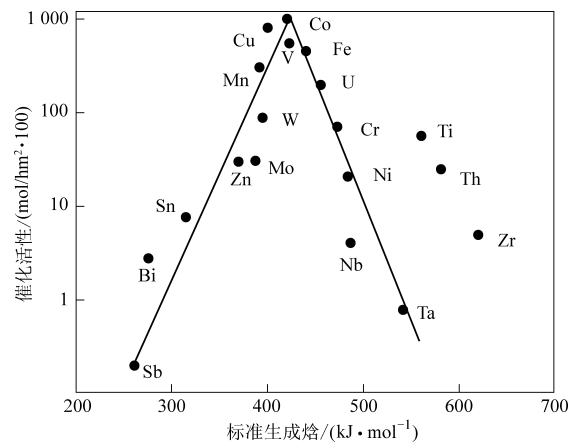


图 3 深度氧化甲苯的催化活性和最高价金属氧化物标准生成焓之间的关系<sup>[22]</sup>

Fig.3 The relationship between the catalytic activity of deep oxidation of toluene and the standard enthalpy of formation of the highest valence metal oxide<sup>[22]</sup>

上述研究表明以 Cu 为主相的多组分非均相催化剂能够有效提高污泥湿式氧化的效率,深化其氧化效果,但同时又具有一定的局限性。不同催化剂往往局限于具有确定组分的污泥,易受处理对象 pH 及毒物的影响而变性。故非均相催化剂的普适性、稳定性的研究与开发应用是今后研究的重中之重。

污水污泥中所含物质种类极其多样,若能合

理利用污水污泥中所含物质或者混合不同种类的污水污泥,采用特定的工艺条件达到污水污泥氧化的目的,避免外加物质,会极大改善污水污泥现状。王国文<sup>[30]</sup>等利用磷霉素钠废水中残留的 $\text{WO}_3$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 与黄连素制药废水中的 $\text{Cu}^{2+}$ 反应生成多酸盐催化剂,指出其反应的最佳工艺条件(250℃、1.4 MPa 氧分压条件下)COD 和 TOC 的去除率达到41.1%和43.0%,同时又成功避免了外源催化剂的加入带来的二次污染。

## 2.4 催化湿式过氧化技术处理污泥的研究

WAO 和 CWAO 技术通常使用氧气和空气作为氧化剂,研究人员的关注点亦一直集中在湿式氧化的温度、反应时间的优化。随着氧化剂的升级,研究人员开始以氧化性能更好的 $\text{O}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 作为氧化剂来代替 $\text{O}_2$ 。污水污泥湿式氧化过程加入 $\text{H}_2\text{O}_2$ 可以在较低的温度和压力条件下生成强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{OOH}$ 自由基,极大提高有机物的氧化效率,而因 $\text{H}_2\text{O}_2$ 呈液态完全避免了气-液传质阻力,极大提高反应速率,且降低了反应设备对压力的要求及因高压带来的设备腐蚀问题<sup>[31]</sup>。

1894 年英国科学家 Fenton 首次提出采用( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )体系来氧化多种有机物,后人将( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )体系应用于湿式氧化技术<sup>[32]</sup>。但其反应体系必须在酸性条件下进行,为改变其作用条件对 pH 的苛刻要求,广大研究人员进行了大量探索与研究。CWPO 被大量应用于污水的处理,而污泥处理方面相关文献相对较少。Guo 等<sup>[33]</sup>采用间歇式 CWPO 对油田污泥进行了处理,研究发现 CWPO 可以有效去除油田污泥中的有机物,停留时间和反应温度是去除油田污泥 COD 的主要因素,在最佳工艺条件下(反应温度:330℃,污泥初始浓度:4 000 mg/L,停留时间:9 min)污泥 COD 的去除率可达 88.68%,之后 Guo 等<sup>[34]</sup>又分别采用 $\text{MnCl}_2$ 催化湿式氧化和过氧化技术对同一含油污泥进行了处理。研究发现在 330℃条件下 $\text{MnCl}_2$ 催化湿式氧化对污泥中 COD 的最大去除率为 80%以上,而 CWPO 工艺在 250~330℃、停留时间为 9 min 时对污泥 COD 的去除率在 90%以上(在 330℃反应温度下 CWPO 对含油污泥 COD 处理率分别达到 91%和 99%)。

通过以上研究可知 CWPO 作为污泥湿式氧化处理技术更具优势,对污泥的处理更为彻底且处理效率更高,CWPO 技术在 9 min 内对污泥 COD

处理率达到 90%以上,CWAO 技术很难达到如此的处理效率和效果。CWPO 技术在污泥处理中具有较大的优势,通过研发新型催化剂降低其反应过程中氧化剂的用量将极大推动 CWPO 技术的全面推广与应用。

## 3 结论与展望

### 3.1 结论

湿式空气氧化法(WAO)作为一种新型的污泥处理工艺,与传统的污泥处理工艺相比更具普适性和高效。目前湿式 WAO 在欧美日等发达国家的研究较为成熟,国内对 WAO 的应用还处于初试阶段。当前其苛刻的运行条件造成较高的运行费用及设备投资维护费用是阻碍其推广应用的主要因素。CWAO 中催化剂的引入及 CWPO 中催化剂和氧化剂的引入可有效改善其运行条件,降低其运营成本。

### 3.2 展望

WAO 的研究大都集中于运行工艺条件的优化与各催化剂与氧化的引入,而其反应机理、催化机理与氧化剂作用机理的研究相对较少。通过对湿式氧化过程中自由基的检测,揭示其反应过程,不断完善湿式氧化论体系,并应用于工程实际,是广大科研人员要考虑的重要问题。催化剂与氧化剂的引入可大幅降低其运行温度及其压力,使其在更温和的运行条件下达到其氧化目的,可大幅降低其运行费用及其设备投资。故高效稳定、廉价环保且具有普适性的新型催化剂的研发是该技术发展的关键。廉价氧化剂的探索且其与催化的协同作用也值得深入研究。不同来源的污泥所含污染物不同,如工业废水污泥所含重金属较多,制药废水污泥所含较难分解的有机或污泥污染物较多,若能充分利用不同来源污泥中的污染物,经过合理配比,给予一定条件生成具有催化效应的物质,既能节约催化剂成本又可降低催化添加所带来的二次污染。

此外,已经有较多关于污泥湿式氧化中物质转化过程的研究提出了污泥湿式氧化过程中挥发性脂肪酸的潜在回收性。若能实现污泥湿式氧化过程中挥发性脂肪酸的高效回收将改变污泥处理只有投入无经济回报的局面,降低占污水处理厂运行费用近 50%的巨额污泥处理费用。

## 参考文献

[1] 白天添. 复合热水解对污泥物性及深度脱水影响的研究

- [D]. 太原: 太原科技大学, 2020: 1-2.
- [2] Luck F. Wet air oxidation: Past, present and future [J]. *Catalysis Today*, 1999, 53 (1): 81-91.
- [3] Li L, Chen P, Earnest F. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds [J]. *AIChE Journal*, 1991, 37 (11): 1678-1697.
- [4] Devlin H R, Harris I J. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1984, 23 (4): 387-392.
- [5] Nikolaou N, Abatzoglou N, Gasso S, et al. The oxidation of valeric acid in aqueous solution [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1994, 72 (3): 522-533.
- [6] Li L, Chen P, Gloyne E F. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds [J]. *Aiche Journal*, 1991, 37 (11): 1687-1697.
- [7] Jinwook C, Mikyung L, Bae W, et al. Effects of operational conditions on sludge degradation and organic acids formation in low-critical wet air oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162: 10-16.
- [8] Saeid B, Anne M S, John A, et al. Hydrothermal degradation of organic matter in municipal sludge using non-catalytic wet oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 846-854.
- [9] Urrea J L, Collado S, Laca A, et al. Wet oxidation of activated sludge: Transformations and mechanisms [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 146: 251-259.
- [10] A Shanablen, S Jomau. Production and transformation of volatile fatty acids from sludge subjected to hydrothermal treatment [J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44 (10): 129-135.
- [11] Baroutian S, Gapes D J, Sarmah A K, et al. Formation and degradation of valuable intermediate products during wet oxidation of municipal sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 205: 280-285.
- [12] Giorgio B, Raniero G, Melin T. Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration [J]. *Water Research*, 2012, 46 (6): 2009-2019.
- [13] Malhotra M, Garg A. Characterization of value-added chemicals derived from the thermal hydrolysis and wet oxidation of sewage sludge [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2021, 15 (1): 1-14.
- [14] Zhang Y, Li H, Li D. Maximize methane recovery from sludge anaerobic digestion by combining an optimal wet air oxidation process [J]. *Renewable Energy*, 2021, 179: 359-369.
- [15] 王翠. Fe-C/N 复合材料的制备及其催化过硫酸盐降解有机物的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019: 5-6.
- [16] 雷燕, 雷必安, 杨其文, 等. 催化湿式氧化处理城市污水厂污泥的研究进展 [J]. *现代化工*, 2015, 35 (3): 41-44+46.
- [17] 村上幸夫. 合成有机化合物废水的湿式酸化処理の研究 [J]. *水处理技术*, 1978, 19 (10): 901-909.
- [18] Marco B, Didier C, Stephane D, et al. Performances of soluble metallic salts in the catalytic wet air oxidation of sewage sludge [J]. *Catalysis Today*, 2010, 157: 420-424.
- [19] 张章. 钼基催化剂的研制及其湿式催化氧化阳离子染料废水的研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2018: 10-11.
- [20] Ning L, Claude D, Besson M. Catalytic wet air oxidation of chlorophenols over supported ruthenium catalysts [J]. *Hazardous Materials*, 2007, 146: 602-609.
- [21] M Dükkancı, G Gündüz. Catalytic wet air oxidation of butyric acid and maleic acid solutions over noble metal catalysts prepared on TiO<sub>2</sub> [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10: 913-919.
- [22] 李亮, 叶舒帆, 胡筱敏. Cu-Fe-Co-Ni-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化湿式氧化城市污泥 [J]. *环境工程*, 2008, 26 (S1): 252-255.
- [23] Liu J, Zeng X, Zhao J. Effects of selected catalysts on the catalytic wet oxidation of pharmaceutical sludge [C] //2016 International Forum on Energy, Environment and Sustainable Development. Atlantis Press, 2016: 1031-1035.
- [24] Chen I P, Lin S S, Wang C H. Preparing and characterizing an optimal supported ceria catalyst for the catalytic wet air oxidation of phenol [J]. *Catalysis B: Environmental*, 2004, 50 (1): 49-58.
- [25] Lin S S, Chang D J, Wang C H, et al. Catalytic wet air oxidation of phenol by CeO<sub>2</sub> catalyst-effect of reaction conditions [J]. *Water Research*, 2003, 37 (4): 793-800.
- [26] Garcia J, Gomes H T, Serp P. Carbon nanotube supported ruthenium catalysts for the treatment of high strength wastewater with aniline using wet air oxidation [J]. *Carbon*, 2006, 44 (12): 2384-2391.
- [27] 谭亚军, 蒋展鹏, 祝万鹏. 有机污染物湿式氧化降解中 Cu 系列催化剂的稳定性 [J]. *环境科学*, 2000, 21 (4): 82-85.
- [28] 刘俊, 曾旭. 催化湿式氧化法处理制药污泥的试验研究 [J]. *化学工程与装备*, 2018 (4): 270-272.
- [29] 卞成萍, 王晓峰, 陈远. Ce-Mn/SiO<sub>2</sub> 臭氧催化剂的制备与表征 [J]. *油气田环境保护*, 2020, 30 (5): 36-39+77.
- [30] 王国文. 催化湿式氧化—好氧颗粒污泥处理高浓度制药废水研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2012: 1-2.
- [31] 谷得明. 高级氧化技术对典型精神活性物质的降解机理研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019: 36-37.
- [32] 罗磊, 代成义, 张安峰, 等. 湿式催化过氧化氢氧化技术综 [J]. *化工学报*, 2015, 66 (9): 3319-3324.
- [33] Guo L J, Ming M L, Ting T C. Wet peroxide oxidation of oilfield sludge [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015, 8: 208-211.
- [34] Jing G, Luan M, Chen T. Wet peroxide oxidation and catalytic wet oxidation of oily sludge [J]. *TERI Information Digest on Energy & Environment*, 2012, 11 (1): 15-22.