

催化湿式氧化处理城市污水厂污泥的研究进展

雷燕^{1,2*}, 雷必安³, 杨其文¹, 陈刚才^{1,4}, 杨季东²

(1. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400030; 2. 重庆三峡学院化学与环境工程学院, 重庆 404000; 3. 重庆开县明月初级中学, 重庆 404000; 4. 重庆市环境科学研究院, 重庆 401147)

摘要: 简述了城市污水处理厂污泥的特性及其主要处理工艺, 介绍了催化湿式氧化技术的发展历程、催化剂的分类和应用, 总结了湿式氧化(包括湿式氧化、催化湿式空气氧化和催化湿式过氧化)处理城市污水厂污泥的国内外研究近况, 指出催化湿式氧化处理城市污水厂污泥的研究热点和存在的不足, 并提出进一步的研究方向。

关键词: 催化; 湿式氧化; 城市污水处理厂; 污泥

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)03-0041-04

Progress of catalytic wet oxidation process for treating sludge from urban sewage treatment plants

LEI Yan^{1,2*}, LEI Bi-an³, YANG Qi-wen¹, CHEN Gang-cai^{1,4}, YANG Ji-dong²

(1. School of City Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Chongqing Three Gorges University,

Chongqing 404000, China; 3. Chongqing Kaixian Mingyue Junior Middle School, Chongqing 404000, China;

4. Chongqing Institute of Environmental Science Research, Chongqing 401147, China)

Abstract: The characteristics and major treatment technologies of sewage sludge are briefly introduced. The development of catalytic wet oxidation technology (wet air oxidation, catalytic wet air oxidation and catalytic wet hydrogen peroxide oxidation) and different catalysts are introduced, especially the applications in sewage sludge. The drawbacks and hotspots of the catalytic wet oxidation technology for treatment of sewage sludge are pointed out. The research trends in the future are proposed as well.

Key words: catalysis; wet oxidation; sewage treatment plants; sludge

过去10年,随着全球污水处理厂大规模的兴建与运行,污泥产量大幅增加,污泥处理已成为污水处理行业快速发展的瓶颈问题。目前,全球城市污泥产量主要分布在美国、欧洲、日本等发达国家, Fytli等^[1]指出,由于欧盟实施了城市污水处理标准(UWWTD)(91/271/EEC),要求其会员国,在人口当量超过2 000的城区必须设置污水处理厂进行二级处理,这直接导致欧洲各国污泥产量在过去10年中剧增。随着我国城市化和工业化进程加快,截至2012年我国投运的城镇污水处理设施已达3 184个,与此相应处理过程中产生的污泥量也与日俱增。据《中国污泥处理处置市场报告(2011版)》保守估算,到2015年末,我国脱水污泥产量至少达2 615万t。李路程^[2]报道2010年全国城镇污水处理的湿污泥产量为2 000多万t,然而仅约20%的污泥得到了无害化处理和资源化利用。这主要是由于我国在处理过程中一向“重水轻泥”,

导致污泥处理严重滞后。由于城市污水厂的污泥产量大幅增加,处理标准逐渐严苛且处理成本高昂,其有效处理已成为全球水环境保护领域亟待解决的关键问题。

1 城市污水厂污泥的性质及其处理处置方式

1.1 污水厂污泥的组成和特性

城市污泥是城市污水处理厂进行废水处理的终端产物,也是产生的最主要的废弃物,其性质主要受废水的来源及其处理工艺的影响^[1]。典型的市政污泥大都具有高含水率,固相成分中大都含有病原菌、寄生虫卵、重金属,还存在盐类、多氯联苯等难降解的有机物,并常伴有恶臭气味。其中的有机质含量高达城市污水的10倍,致病微生物含量也比城市垃圾高几个数量级。但同时,市政污泥含有超过城市污水10倍的丰富有机质和具有较高的热值^[3],其中部分有机质及氮、磷、钾等元素可作为植物养分使

收稿日期:2014-09-19

基金项目:重庆市教委科学技术资助项目(KJ1401025);重庆市万州区科技计划项目(201403062);三峡库区水环境演变与污染防治重庆高校市级重点实验室开放基金项目(0969802)

作者简介:雷燕(1984-),女,博士,讲师,主要从事固废减量化和资源化方面的研究工作,023-64886383,644386170@qq.com。

用,相当于低品位煤的高热值也可进行能量回收利用。将产量巨大、含水率高、成分复杂、处理难度大的市政污泥进行安全有效的处理,使其减量化、无害化、资源化,已成为环境界深为关注的重大课题。

1.2 污水污泥的主要处理处置工艺

城市污水厂污泥的主要处置手段包括直接农用、堆肥后农用、卫生填埋和海洋处置等。随着全球环保监管力度的加强,这些传统处置工艺由于自身的局限性已逐渐受到限制。美国、欧盟等发达国家也分别采取相应的措施对污泥海洋处置和直接农用加以了限制,如欧盟颁发限制填海标准(98/15/EC)和限制农用标准(86/278/EEC)^[4]。污泥焚烧工艺是能够将污泥有效量化的处理方法,但由于投资和运行费用比较高,而且在焚烧过程中会产生致癌物“二噁英”,大大限制了焚烧工艺的推广使用。

针对城市污水处理厂排放的大量剩余污泥成分复杂且难于处理处置的现实问题,国内外学者就污泥的减量化、无害化和资源化新工艺开展了一系列的研究工作^[5-8]。目前,实现城市污水厂污泥的减量化和无害化主要靠改进工艺流程和后处理手段。后处理主要包括化学氧化、热处理和消化处理 3 大类。在这类研究中,以高级化学氧化技术为核心的污泥处理工艺,尤其是高效且二次污染少的湿式氧化工艺和超临界氧化工艺引起了人们的广泛关注。对比 2 种高级氧化工艺,超临界水氧化法需高温高压,对设备要求高,而且会将污泥中的氮氧化为氮气,造成氮源的流失。采用湿式氧化处理污泥不仅使污泥脱水性和沉降性能得到较大改善,而且还能有效利用污泥热值,并将污泥中的有机氮大部分转化为氨氮释放到液相中。液相 COD 大大降低,而且可生化性显著增强,可直接排到污水处理厂进行生化处理。

2 湿式氧化及其处理污泥的研究运用

湿式氧化(WAO)技术是由美国人 Zimmermann^[9]在 1958 年提出,并由 Zimpr 公司最早将其工业化,处理造纸黑液等工业废水。湿式氧化法(WAO)是在高温(150 ~ 350℃)、高压(0.5 ~ 20 MPa)下,以空气或纯氧为氧化剂进入反应体系产生·OH 自由基,将有机化合物及无机还原物分解为无机物或小分子有机物的方法。湿式氧化过程可快速分解污泥中大部分有机物,高效脱除污泥颗粒内和颗粒间结合水,提高污泥的过滤性和沉降性,从而达到污泥稳定和减量的目的。早在 1960 年,

Hurwitz 等^[10]就报道了芝加哥城郊的污水厂首次利用 WAO 法处理城市污泥并取得了较好的效果。Chung 等^[11]研究了 WAO 法的操作条件对污泥降解及后续转化过程的影响,他指出污泥降解效率和有机酸的生成都随反应时间和温度的提高而增加。并确定了最佳操作条件(温度、时间、压强和氧浓度分别为 240℃、30 min、60 MPa 和 2.0 L/min)。湿式氧化工艺还可以回收污泥中的有用成分,Blöcher 等^[12]认为未来 10 年由于磷矿资源的大量消耗,从污水污泥中回收磷将成为重要的研究课题。他通过 WAO 法使污泥分解和纳滤技术将磷元素与其他重金属分离,制得低浓度磷酸。Blocher 还将此工艺与传统的污泥焚烧对比,发现两者成本相差不大,但却从污泥中回收了 54% 的磷且减少了污染气体的排放。此外,湿式氧化除了去除污泥的有机物、回收资源,还可起到消毒杀菌的作用。Loh 等^[13]对 WAO 工艺处理后污泥中人类肠道病毒和细菌的数量进行了评估。结果表明,WAO 法能较好地杀灭污泥中的人肠道病毒和细菌,处理后的污泥可以安全再利用。

湿式氧化处理的主要缺点是氧化过程中一些低分子化合物(如乙酸、丙酸,甲醇,乙醇和乙醛)不断在液相累积,不能完全矿化。并且由于 WAO 工艺需要在高温高压条件下操作,对设备材料要求严苛,能耗高,成本高,限制了该工艺大规模的实际工程应用。为了克服上述缺点,其有效的改善方式就是加入高效的催化剂,降低反应所需的温度与压力,提高氧化降解能力,减少设备腐蚀和降低成本。近年来,相应的改进工艺[如催化湿式空气氧化法(CWAO)、催化湿式过氧化氢氧化法(CWPO)]正在被广泛研究或已投入工业化应用。

2.1 催化湿式空气氧化法及其处理污泥的研究运用

催化湿式空气氧化法(CWAO)是在传统的 WAO 基础上发展起来的催化氧化技术,在催化剂的作用下使反应条件更温和、氧化效率更快且成本更低。催化剂的加入并未改变反应机理,CWAO 与 WAO 一样仍属于自由基反应,催化剂加快反应速率主要是由于其降低了反应的活化能和改变了反应历程。根据催化剂的不同存在形态,分为均相催化湿式氧化法和非均相催化湿式氧化法 2 大类。均相催化剂具有活性高、选择性强且廉价易得等优点,早期 CWAO 多采用均相催化体系。但前人研究发现,均相催化剂回收困难,易流失和造成二次污染。因此,自 20 世纪 70 年代,非均相催化剂因其具有活性高、

易分离且无二次污染的优点而受到了普遍关注。非均相催化剂有以下4个系列:贵金属催化剂、非贵金属催化剂、稀土元素催化剂以及新兴的碳材料催化

剂。4种催化剂基本特性和在湿式氧化的应用列于表1,开发多相、稳定高效及价格适中的湿式氧化催化剂是发展此技术的关键所在^[14-22]。

表1 4类催化剂的特性及其在湿式氧化中的运用

	组成	优点	缺点	运用实例
贵金属催化剂	活性组分(贵金属,如 Ru, Rh, Pt, Ir, Au, Ag 等)	高活性,高稳定性	价格昂贵,稀缺性,已发生中毒,表面沉积	Ru/ZrO ₂ , Pt/ZrO ₂ , Pd/ZrO ₂ ^[14] ; Pt/CBC; Ru/CBC ^[15] ; Ru/MWCNT ^[16]
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	CuO-MnOx ^[17] ; Fe/AC ^[18] ; CeO ₂ /TiO ₂ ^[19]
稀土元素催化剂	Ce 为代表的稀土元素	稳定性,优异的吸氧储氧能力	活性不高	CeO/Al ₂ O ₃ ^[20] ; CeO ₂ ^[21]
碳材料催化剂	碳纳(MWNT),活性炭(AC),碳凝胶(CX)	化学稳定性,热稳定性好	实际应用受限	Pt/CNTS ^[16] ; Pt/MWNT ^[22]

由于CWAO法处理城市污水厂污泥有其独特的优势,国内外学者就此领域进行了大量的研究工作。Harada等^[23]研究了运用CWAO法处理工业废水和污泥,指出CWAO法能有效地分解污泥中的高浓度氨氮化合物,降低COD和BOD浓度。Song等^[24]将CWAO处理污泥后的上清液导入UASB反应器进行厌氧反应,并与传统的厌氧生化处理对比,CWAO-UASB工艺将COD去除率从50%提高到93%。Bernardi等^[25]采用CWAO法在中温中压下处理工业和市政污泥,对固、液相和总TOC变化进行了检测,并考察各种可溶性过渡金属盐作催化剂的催化效果。结果表明,同时使用2种金属盐作催化剂,其协同作用产生更好的催化效果。孙淑波等^[7]采用Cu/Ce催化湿式氧化城市污泥,污泥的COD去除率为84.5%,比相同条件下运用WAO处理COD去除率高。Besson等^[26]用贵金属铂和钨负载在TiO₂-ZrO₂上作催化剂,并分别运用此催化剂对工业废水和污泥进行催化湿式氧化反应。对比研究表明,该催化剂对工厂废液处理具有较高的活性和稳定性,但用这种非均相催化剂处理污泥却失活,这是由于固体颗粒有机质吸附金属的缘故。

2.2 催化湿式过氧化及其处理污泥的研究运用

随着对催化湿式氧化研究的不断深入,针对WAO和CWAO要求高温、高压等缺点,人们开始注意到对氧化剂的改进,目前报道较多的是使用O₃或H₂O₂来代替O₂^[27-29]。O₃寿命较短且在水中的溶解度低,因此,一般只适合处理浓度较低的有机废水。Fenton试剂反应迅速且可在低温条件下进行,但存在氧化效率不高和处理成本高等缺点。研究者发现,通过结合Fenton试剂和湿式氧化的优势,可

形成一种在低温低压条件下进行的催化湿式工艺,将其称为催化湿式过氧化(CWPO)。CWPO通过加入催化剂和廉价无毒的H₂O₂,能在温和条件下产生强氧化能力的·OH和·OOH自由基,提高对有机物的氧化分解速率。CWPO技术比CWAO具有更好的应用优势,CWPO技术使用液态H₂O₂代替气态氧化剂O₂,避免了气-液传质阻力,加快了反应速率,并且还节省了大量高压动力或空气分离设备,降低了系统总压,较好地克服了CWAO因高压所引起的设备腐蚀、操作安全等问题。前人研究表明,在CWPO技术中,对催化剂研究仍是其关键,温度和pH是影响CWPO的主要因素。降低CWPO工艺中氧化剂的使用量、优化反应流程、制备高效稳定廉价的催化剂,是今后研究的重点。

目前CWPO技术主要用于处理难降解的有毒有机废水,对污泥处理只进行了一些试验性研究,有少量文献报道。Jing等^[27]利用间歇式反应器,采用CWPO工艺处理油田污泥并考察了实验条件的影响。研究表明,污泥COD的去除率与温度和停留时间呈正比,污泥的初始浓度对其去除也有影响。当温度320~340℃,污泥的初始浓度为4000mg/L,停留时间为9min,污泥的COD去除率达88.68%。Pinhos等^[28]研究了利用湿式过氧化工艺处理欧洲制革厂的含铬污泥,考察了温度、停留时间、H₂O₂的剂量及pH等因素对反应的影响,且对污泥挥发性固体变化、TOC和铬的去除进行了研究,结果表明,该工艺有效实现了污泥的减量化和无害化。Jing等^[29]对比研究了利用湿式过氧化和催化湿式氧化的含油污泥处理效果。结果表明,使用的均相催化剂能有效去除有机物,湿式过氧化是一种高效的污

泥处理工艺。

3 结论及展望

催化湿式氧化技术作为在城市污水厂污泥治理方面的革新替代性工艺,其应用值得进行更深入的研究。研发廉价、高效、稳定的多相催化剂,简化工艺流程,优化工艺条件,研制更高效的催化反应器,进一步降低污泥处理过程的能耗和成本是推广该技术大规模实际应用的关键。同时改进反应器结构和操作方式,确定腐蚀性小又能较好去除污染物的操作条件是催化氧化处理污泥的重要课题。

在高效催化剂及适宜的工艺条件下,研究其他的高效氧化剂代替或部分替代空气,或者结合几种氧化剂的优势将其配比使用,提高氧化效率,也是值得研究的方向。

目前,有关湿式催化反应机理的研究非常缺乏,基本认为其主要机理为自由基氧化机理,但有关自由基的检测方面的报道很少,大多是进行反应动力学模型的研究,并通过模型研究来解释机理。目前提出的模型主要有机理模型、经验模型和半经验模型 3 大类,且这些模型主要是针对污水处理,针对污泥处理的模型较少。完善催化湿式氧化技术处理污泥的理论体系,尤其是反应机理及动力学研究,成为亟待解决的研究课题。

开发催化湿式氧化技术与其他处理方法相结合的污泥处理工艺,取长补短,以提高处理效率,回收污泥中的有用成分。如与现有生化工艺相结合,湿式氧化技术先作为预处理手段提高污泥的可生化率,再进行生化处理,进一步提高处理效率;将氧化工艺与高分子分离工艺相结合,回收其中的有用成分。此外,还可进一步衔接后续处理处置工序,形成系统的整套新型高效的湿式催化氧化处理工艺方案,彻底使污泥的处理处置达到减量化、无害化和资源化的要求。

参考文献

[1] Fytli D, Zabanitou A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods: A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12(1): 116 - 140.

[2] 李路程. 污泥处置现状分析[J]. *农业与技术*, 2012, 32(4): 177.

[3] Metcalf, Eddy. *Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse* (3rd ed.) [M]. New York: McGraw-Hill, 1991.

[4] Werle S, Wilk R K. A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge [J]. *The Polish Perspective Renewable Energy*, 2010, 35(9): 1914 - 1919.

[5] Fonts I, Gea G, Azuara M. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(5): 2781 - 2805.

[6] Silva J O, Meireles C S, Ribeiro S D. Thermal analysis and FTIR studies of sewage sludge produced in treatment plants [J]. *The Case of Sludge in the City of Uberlândia-MG, Brazil* *Thermochimica Acta*, 2012, 528(20): 72 - 75.

[7] 孙淑波, 吴立娜, 胡筱敏. 催化湿式氧化处理城市污水厂污泥的研究 [J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(12): 84 - 86.

[8] Xu D, Wang S, Tang X, *et al.* Design of the first pilot scale plant of China for supercritical water oxidation of sewage sludge [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, 90(2): 288 - 297.

[9] Zimmermann F J. New waste disposal process [J]. *Chemical Engineering*, 1958, 56: 117 - 120.

[10] Hurwitz E, Dundas W A. Wet oxidation of sewage sludge [J]. *Water Environment Research*, 1990, 32(9): 918 - 929.

[11] Chung J, Lee M, Ahn J. Effects of operational conditions on sludge degradation and organic acids formation in low-critical wet air oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 162(1): 10 - 16.

[12] Blöcher C, Niewersch C, 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] Loh P C, Fujioka R S, Hirano W M. Thermal inactivation of human enteric viruses in sewage sludge and virus detection by nitrocellulose-enzyme immunoassay [J]. *Chemical and Biological Characterization of Municipal Sludges, Sediments, Dredge Spoils, and Drilling Muds*, 1988, 976: 273 - 281.

[14] Li N, Descorme C, Besson M. Catalytic wet air oxidation of chlorophenols over supported ruthenium catalysts [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(3): 602 - 609.

[15] Dükkancı M, Gündüz G. Catalytic wet air oxidation of butyric acid and maleic acid solutions over noble metal catalysts prepared on TiO₂ [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(6): 913 - 919.

[16] 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.

[17] Quintanilla A, Casas J A, Zazo J A. Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62(1/2): 115 - 120.

[18] Lopes R J G, Silva A M T, Quinta-Ferreira R M. Screening of catalysts and effect of temperature for kinetic degradation studies of aromatic compounds during wet oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 73(1/2): 193 - 202.

[19] 王建兵. 高效稳定湿式氧化催化剂的研制及反应机理的探讨 [D]. 北京: 清华大学, 2007.

[20] 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.

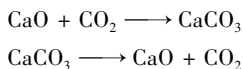
[21] Lin S S, Chang D J, Wang C H, *et al.* Catalytic wet air oxidation of phenol by CeO₂ catalyst-effect of reaction conditions [J]. *Water Research*, 2003, 37(4): 793 - 800.

[22] 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.

CO₂ 的反应过程中几乎没有挥发性物质产生,在循环反应过程中离子液体的质量几乎没有损失,吸收效率高。应用于 CO₂ 吸收的 ILs 有咪唑类、胍类、氨基酸类。通过对离子液体进行胺基化和聚合,可以促进 CO₂ 的吸收。相对于醇胺类的溶剂来说,利用离子液体捕集 CO₂ 可以使能量消耗从 30% 降到 16%^[1]。其缺点是离子液体黏度太大不利于传质。

1.2 高温吸收剂

CO₂ 是酸性气体,容易吸附在略带碱性的氧化物表面,如 Al₂O₃、MgO、CaO、ZrO₂、Li₂O 等。这类吸附剂对 CO₂ 具有良好的吸附性能,且反应生成的碳酸盐高温条件下能重新生成金属氧化物和 CO₂,从而实现了 CO₂ 的捕获和吸收剂的循环利用。以氧化钙为例,金属氧化物吸收 CO₂ 的反应如下:

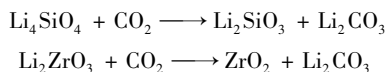


CaO 的理论吸附量可达 78.6%,吸收容量较高而且耐磨性好。但是其高温(550~700℃)吸收过程中生成的 CaCO₃ 会包裹在 CaO 颗粒的表面,阻止 CO₂ 与 CaO 进一步反应,降低吸收剂的效率。同时,高温(800~900℃)解析过程也会造成 CaO 颗粒的进一步烧结,引起表面积和孔隙率减少,降低吸收剂的转化效率。利用锆、钾、硅等可以对其改性来提高钙基吸收剂的循环转化率。同时也有一些对吸收剂的结构进行改性的研究,比如 Barker^[2]认为是在 CaO 表面形成的 22 nm 厚的 CaCO₃ 产物层阻止了 CaO 与 CO₂ 的进一步反应,提出若使用 22 nm 以下的 CaO 颗粒可以达到化学当量的理想转化率。Li 等^[3]采用一种不与 CO₂ 发生反应的惰性物质作为孔隙的支撑体,所制备的 CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 吸收剂具有较高的孔隙率、表面积和抗烧结能力,经过 50 次循环吸收反应后,这种吸收剂的吸收能力仍保持在

40% 以上。Yi 等^[4]发现具有氧空位的材料易于 CO₂ 的扩散。

对于钙基吸收剂的研究今后主要集中在提高 CaO 反应性,可采用的主要策略包括^[5]:①水蒸汽处理吸收剂以增加表面积和孔隙率;②掺杂杂质原子;③预热处理;④采用纳米材料;⑤采用多孔惰性支撑体;⑥复合材料等。

锂基吸收剂是另一种正在受到广泛研究的高温吸收剂,其中 Li₄SiO₄ 和 Li₂ZrO₃ 是目前研究最多的,它们与 CO₂ 的反应过程是可逆的:



目前许多研究者通过采用不同的合成方法和掺杂不同金属元素对 Li₄SiO₄ 和 Li₂ZrO₃ 进行改性,以提高吸附容量并降低吸附时间。Li₄SiO₄ 吸收 CO₂ 的速度快但是单位质量 CO₂ 吸收率低,需要大量的吸收剂;与 Li₄SiO₄ 相比, Li₂ZrO₃ 的吸收速度慢,材料的合成温度高,合成时间长。LiCuO₂ 吸收 CO₂ 的反应也是一个可逆反应,其理论吸附量相比于 Li₄SiO₄ 和 Li₂ZrO₃ 最大,可达 40.1%。目前对其研究还比较少,是一种潜在的 CO₂ 高温吸收剂。

此外,其他的材料如介孔 MgO-ZrO₂ 纳米复合物的热稳定性比较好,在 700℃ 以下介孔孔道不会坍塌,孔隙发达,也可以用作高温吸收剂。介孔纳米 CuO 在室温、常压下 CO₂ 吸附容量可以达到 75 mg/g^[6]。

2 吸附法

吸附法的原理是利用固态吸附剂对原料混合气中的 CO₂ 进行选择性的可逆吸附来分离回收 CO₂。常用吸附剂有多孔炭、沸石、硅基介孔材料、金属有机骨架(MOFs)、多孔聚合物材料(结晶、无定形)和类水滑石化合物等。

catalysts in the catalytic wet air oxidation of industrial wastewaters and sewage sludges [J]. *Environmental Technology*, 2010, 31 (13):1441-1447.

[27] Jing G, Luan M, Chen T. Wet peroxide oxidation of oilfield sludge [J/OL]. (2011-06-15). *Arabian Journal of chemistry*http://dx.doi.org/10.1016/j.arabj.2011.06.008.

[28] Pinhos S, Almeida M F, Ferreira M J. Pressure wet hydrogen peroxide oxidation of chromium sludge[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2002, 86(6):257-262.

[29] Jing G, Luan M, Kong L. Removing organic compounds from oily sludge[J]. *Energy & Environment*, 2012, 23(5):771-780. ■

(上接第 44 页)

[23] Harada Y, Yamasaki K. Treatment of wastewater and sludge by a catalytic wet oxidation process [J]. *Desalination*, 1994, 98 (1/2/3):27-39.

[24] Song J J, Takeda N, Hiraoka M. Anaerobic treatment of sewage sludge treated by catalytic wet oxidation process in upflow anaerobic sludge blanket reactors [J]. *Water Science & Technology*, 1992, 26(3/4):867-875.

[25] Bernardi M, Cretenet D, Deleris S, et al. Performances of soluble metallic salts in the catalytic wet air oxidation of sewage sludge [J]. *Catalysis Today*, 2010, 157(1/2/3/4):420-424.

[26] Besson M, Descorme C, Bernardi M, et al. Supported noble metal