

吴太行, 李姝琪, 秦树林, 等. 湿式氧化工艺对己内酰胺污泥处置效果与氧化液特征[J]. 净水技术, 2025, 44(4): 134–140, 196.

WU T H, LI S Q, QIN S L, et al. Effect of wet oxidation process on caprolactam sludge disposal and characteristics of oxidation solution[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(4): 134–140, 196.

湿式氧化工艺对己内酰胺污泥处置效果与氧化液特征

吴太行¹, 李姝琪², 秦树林², 郑威城², 刘新超^{1,3,*}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 中煤科工集团杭州研究院有限公司, 浙江杭州 311201; 3. 同济大学建筑设计研究院<集团>有限公司, 上海 200092)

摘要 【目的】己内酰胺生产废水处理过程中产生成分复杂的污泥, 文章通过研究湿式氧化(WO)处理污泥在不同条件下的无害化和减量化效果以及氧化液中挥发性脂肪酸(VFAs)和溶解性有机质(DOM)随温度的组成变化规律可减少环境污染, 提高资源利用率。【方法】测量WO反应前后己内酰胺污泥的总化学需氧量(TCOD_{Cr})和挥发性悬浮固体(VSS)来表示无害化和减量化效果, 气相色谱(GC)搭配色谱柱和氢火焰离子化检测器(FID)对VFAs进行鉴定和定量分析, 紫外可见吸收光谱(UV-Vis)耦合三维激发发射矩阵(3D-EEMs)-荧光区域积分(FRI)用于分析DOM组成及变化规律。【结果】结果表明, 相比于86.8%含水率的污泥, 97.8%含水率的污泥的TCOD_{Cr}和VSS去除率分别提高了23.3%和19.7%, 在污泥含水率为97.8%, 反应温度为260℃, 反应时间为1 h, 起始氧压为1 MPa的条件下, TCOD_{Cr}和VSS去除率最大分别可达到70%和95%以上。乙酸随反应温度的增加而积累, 乙酸/挥发性脂肪酸最大达到89.6%。3D-EEMs结合FRI发现位于激发波长(E_s)/发射波长(E_m) = 220~235 nm/375~410 nm和 E_s/E_m = 290~315 nm/375~405 nm的己内酰胺污泥氧化液的2种特征荧光峰, 反应温度升高使荧光峰向短发射波长移动, DOM中主要成分为类色氨酸、类富里酸和可溶性微生物的代谢产物。UV-Vis结合3D-EEMs分析, 波长254 nm处UV吸收系数(α_{254})、波长355 nm处UV吸收系数(α_{355})、单位DOC浓度在波长254 nm处的吸收系数(SUVA₂₅₄)和腐殖化指数(HIX)呈下降趋势, 254 nm处吸光度与365 nm处吸光度的比率(E_2/E_3)和300 nm处吸光度与400 nm处吸光度的比率(E_3/E_4)呈上升趋势。【结论】WO对己内酰胺污泥的处理效果显著, 处理前无需事先脱水, 处理后随温度升高氧化液中DOM浓度及相对分子质量均下降, 腐殖化程度降低, 芳香性减弱。温度对于乙酸生成的促进作用明显, 乙酸可作为前序污水处理反硝化脱氮的潜在碳源。

关键词 湿式氧化(WO) 己内酰胺污泥 溶解性有机质(DOM) 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis) 三维激发发射矩阵-荧光区域积分(3D-EEMs-FRI)

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)04-0134-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.04.016

Effect of Wet Oxidation Process on Caprolactam Sludge Disposal and Characteristics of Oxidation Solution

WU Taihang¹, LI Shuqi², QIN Shulin², ZHENG Weicheng², LIU Xinchao^{1,3,*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Hangzhou Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China;

3. Tongji Architectural Design <Group> Co., Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract [Objective] During the treatment of wastewater from caprolactam production, complex sludge is generated. This study investigates the detoxification and reduction efficiency of wet oxidation (WO) under various conditions, as well as the compositional changes of volatile fatty acids (VFAs) and dissolved organic matter (DOM) in the oxidation solution with increasing temperature.

[Methods] The removal efficiency of detoxification and reduction was evaluated by measuring the total chemical oxygen demand

[收稿日期] 2024-09-13

[基金项目] 中国煤炭科工集团有限公司科技创新项目(2022-3-KJHZ001)

[作者简介] 吴太行(1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向为污泥水热处理及资源化利用, E-mail: 443122776@qq.com。

[通信作者] 刘新超, 男, 教授级高级工程师, E-mail: 2369835246@qq.com。

(TCOD_{Cr}) and volatile suspended solids (VSS) of caprolactam sludge before and after the WO process. Gas chromatography (GC) equipped with a chromatographic column and flame ionization detector (FID) was used to identify and quantify VFAs, while ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis) combined with three-dimensional excitation-emission matrix (3D-EEMs) and fluorescence regional integration (FRI) was employed to analyze the composition and changes of DOM at different reaction temperatures. [**Results**] The result showed that, compared to sludge with a moisture content of 86.8%, the TCOD_{Cr} and VSS removal rates of sludge with a moisture content of 97.8% increased by 23.3% and 19.7%, respectively. Under the conditions of 97.8% moisture content, a reaction temperature of 260 °C, a reaction time of 1 hour, and an initial oxygen pressure of 1 MPa, the maximum removal rates of TCOD_{Cr} and VSS reached over 70% and 95%, respectively. Acetic acid accumulated with increasing reaction temperature, and the acetic acid/volatile fatty acids ratio reached a maximum of 89.6%. The 3D fluorescence spectrum-regional integral revealed two characteristic fluorescence peaks of caprolactam sludge oxidation solution located at excitation wavelength(E_x)/emission wavelength(E_m) = 220~235 nm/375~410 nm and E_x/E_m = 290~315 nm/375~405 nm. As the reaction temperature increased, the fluorescence peaks shifted to shorter emission wavelengths, and the main components of DOM were identified as tryptophan-like substances, fulvic acid-like substances, and soluble microbial metabolites. UV-Vis analysis combined with 3D fluorescence spectrum showed a decreasing trend in UV absorption coefficient at 254 nm (α_{254}), UVt absorption coefficient at 355 nm (α_{355}), specific ultraviolet absorbance at 254 nm (SUVA₂₅₄), and humification index (HIX), while ratio of absorbance at 254 nm to absorbance at 365 nm (E_2/E_3) and ratio of absorbance at 300 nm to absorbance at 400 nm (E_3/E_4) showed an increasing trend. [**Conclusion**] WO demonstrates a significant treatment effect on caprolactam sludge, there is no requirement for prior dehydration. After treatment, as the temperature increases, both the concentration and molecular weight of DOM in the oxidation solution decrease, and the degree of humification and aromaticity also declines. Temperature has a pronounced effect on promoting acetic acid production, and acetic acid can serve as a potential carbon source for denitrification in subsequent wastewater treatment processes.

Keywords wet oxidation (WO) caprolactam sludge dissolved organic matter (DOM) ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis) three-dimensional excitation-emission matrix integration(3D-EEMs-FRI)

己内酰胺为合成尼龙 6 的重要基础原料,广泛应用于纺织、塑料、汽车电器等领域^[1]。己内酰胺生产废水处理中形成大量成分复杂污泥,含水率通常高于 99%,经浓缩后为 95%~97%^[2]。常见污泥处理处置方法包括了干化、焚烧、消化、填埋等。由于己内酰胺污泥毒性较大,常选择焚烧作为最终手段,但初始投资较高,还会产生二恶英、呋喃等二次污染,因此需要更加环境友好、经济高效的处理方法。

湿式氧化(WO)是一种较为先进的高级氧化技术。其不需要对污水污泥进行高能耗脱水,在有机物的氧化过程中会释放大量的热量,当反应物的总化学需氧量(TCOD_{Cr})超过 12~15 g/L,系统可以依靠自热维持反应^[3]。污泥转化后的液相中富含溶解性有机物(DOM),其中的挥发性脂肪酸(VFAs)被广泛研究^[4],有机污染物被降解的同时,乙酸等小分子酸积累,可作为前序污水处理反硝化脱氮的补充碳源。但污泥氧化液中 DOM 成分复杂,难以鉴定和分析,目前对于己内酰胺污泥氧化液的研究较少。紫外可见吸收光谱(UV-Vis)耦合三维激发发射矩阵(3D-EEM)-荧光区域积分(FRI)可以分析液相中荧光物质的相对含量、成分、组成结构等^[5]。

本研究以己内酰胺污泥为对象,以 WO 为方法,结合测定溶解性有机碳(DOC)、VFAs、UV-Vis、3D-EEM 等技术。主要目的包括:(1)探究污泥含水率、反应温度和时间对己内酰胺污泥减量化和有机污染物的去除影响;(2)探究反应温度对于 VFAs 和乙酸产量的影响;(3)通过 UV-Vis 和 3D-EEM 表征液相中荧光物质的组成、结构性质以及随温度的转化。

1 材料与方法

1.1 样品来源

研究所用样品为处理生产己内酰胺(环己烯酯化法)的废水时生化池后经脱水压滤的污泥。污泥整体呈黄褐色,基本理化指标如表 1 所示。

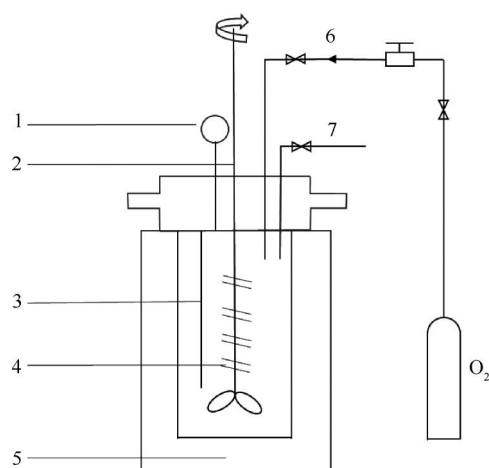
表 1 污泥基本理化性质

Tab. 1 Basic Physicochemical Properties of Sludge

指标	数值
含水率	86.81%±0.90%
总悬浮固体(TSS)/(mg·kg ⁻¹)	126 600±3 500
挥发性悬浮固体(VSS)/(mg·kg ⁻¹)	63 360±3 200
VSS/TSS	0.512 7±0.030 0
TCOD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	96 000±2 800
溶解性化学需氧量(SCOD _{Cr})/(mg·L ⁻¹)	350±200

1.2 试验装置

试验中所使用的小型反应釜来自上海岩征实验仪器有限公司,反应釜容积为 250 mL,仪器型号为 YZPR-250,反应釜示意图如图 1 所示。



注:1—压力检测,2—磁力搅拌,3—热电偶,4—冷凝,5—加热,6—进气,7—出气。

图 1 WO 反应釜

Fig. 1 WO Reactor

每次试验加入 60 mL 污泥溶液,充入纯度为 99% 的氧气 1 MPa 后放气至 0.8 MPa,反复 3 次以赶尽内部空气。设置氧气压力为 1 MPa,温度为 180~260 °C,加热过程中热电偶检测温度偏差不大于 2 °C。加热到指定温度后开启搅拌器,保持转速为 300 r/min 至反应结束,取出反应釜水冷至室温。样品采集后立即通过 0.22 μm 混合纤维素膜过滤,过滤后的样品储存在 5 °C 下抑制其生物活性,备用分析。

1.3 TCOD_{Cr} 与 VSS 的测定

TCOD_{Cr} 测定参考《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》(HJ/T 399—2007),VSS 测定参考《固体废物 有机质的测定 灼烧减量法》(HJ 761—2015)。

1.4 DOC 与 VFAs 的测定

总有机碳分析仪 (Shimadzu, TOC-L, 日本) 用于测定 DOC,使用间接法 [DOC = 总碳 (TC) - 无机碳 (IC)] 以避免 VFAs 的挥发损失。

液相酸化 (pH 值 < 2) 后通过 0.22 μm 混合纤维素膜,使用气相色谱 (GC) (PANNA, A60, 中国) 搭配色谱柱 (Agilent, HP-INNOWAX, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国) 和氢火焰离子化检测器 (FID) 对 VFAs 进行鉴定和定量分析。

1.5 UV-Vis 与 3D-EEM 的分析

紫外-可见分光光度计 (Shimadzu UV-2700, 日本) 用于测定紫外-可见光吸光度,扫描波长为 200~600 nm,间隔为 1 nm,超纯水为空白,使用 1 cm 石英比色皿。计算常见光谱参数波长 355 nm 处 UV 吸收系数 (α_{355})、波长 254 nm 处 UV 吸收系数 (α_{254})、254 nm 处吸光度与 365 nm 处吸光度的比率 (E_2/E_3)、300 nm 处吸光度与 400 nm 处吸光度的比率 (E_3/E_4)、253 nm 处吸光度与 203 nm 处吸光度的比率 (E_{253}/E_{203})、腐殖化参数 (HIX) 等,并结合 DOC 计算特征紫外吸光度 SUVA₂₅₄。

荧光分光光度计 (日立 F-7100, 日本) 用于测定三维荧光激发-发射矩阵光谱,激发波长 (E_x) 与发射波长 (E_m) 均为 200~600 nm,步长为 5 nm,扫描速度为 2 400 nm/min。样品使用超纯水稀释 800 倍使得 254 nm 处的紫外吸光度 (UVA_{254}) < 0.05 以尽可能减少内部过滤效应 (IFE),以超纯水作为空白对所有荧光数据进行校正扣除拉曼散射,对所有测量波长的荧光信号进行拉曼归一化 (R. U.)^[6]。之后扣除瑞丽散射,使用 Delaunay 三角法拟合缺失数据^[7]。通过 FRI 解析三维荧光光谱、鉴别 DOM 中不同荧光物质,并对每个选定区域内具有相似特性的 DOM 进行体积分来量化不同区域的累计荧光强度 ($\Phi_{i,n}$) 以及荧光响应百分比 ($P_{i,n}$),将不同区域的 $\Phi_{i,n}$ 和 $P_{i,n}$ 分别相加得到总 $\Phi_{i,n}$ ($\Phi_{T,n}$) 和总 $P_{i,n}$ ($P_{T,n}$)。

2 试验结果与讨论

2.1 含水率对污泥湿式氧化降解效果的影响

含水率的高低会影响底物浓度和气液传质从而间接影响污泥处理效果,因此探究不同含水率下的处理效果,反应条件如表 2 所示。

表 2 不同含水率的试验条件

Tab. 2 Experimental Conditions for Different Moisture Ratio

反应底物	含水率	TCOD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	其他反应条件
60 g 原泥	86.8%	96 000	反应温度为 260 °C; 反应时间为 60 min; 起始氧压为 1 MPa; 转速为 300 r/min
40 g 原泥+20 g 水	91.2%	64 000	
20 g 原泥+40 g 水	95.6%	32 000	
10 g 原泥+50 g 水	97.8%	16 000	

如图 2 所示,随着污泥含水率的提高,VSS 及 TCOD_{Cr} 的去除率呈现了不同程度的上升。随着含水率从 86.8% 提升至 97.8%,TCOD_{Cr} 去除率从

46.7%提高到70.0%,升幅为23.3%;VSS去除率从75.9%提高到95.6%,升幅19.7%。污泥浓度下降时,气液传质阻力减少,在其他条件相同的条件下,拥有更高的 TCOD_{Cr} 和VSS的去除率。

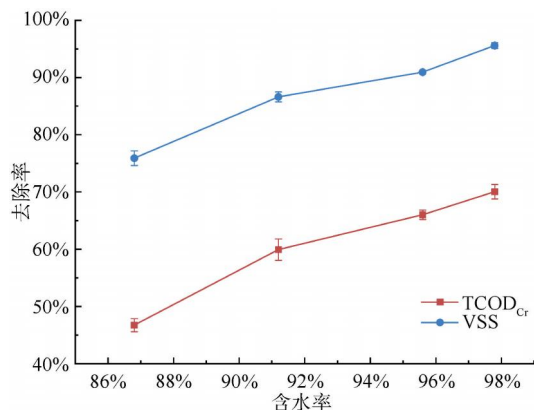


图2 不同含水率污泥的有机物去除和减量化效果
Fig. 2 Organic Matter Removal and Reduction Efficiency of Sludge with Different Moisture Ratio

反应前后如图3所示,黄褐色的固态泥[图3(a)]反应后呈现流动态的深黑色液体,高温高压使得污泥絮凝结构破坏和细胞膜的解体,促进可溶性底物的释放,使得污泥流动性增强。图3(a)和图3(b)的污泥反应后在相同抽滤装置及真空度(0.05 MPa)下进行抽滤分离,图3(a)原泥的泥饼质量为图3(b)的6倍,但抽滤时间为图3(b)的60倍以上,脱水性能较差。后续选取含水率接近浓缩污泥的进行试验。

2.2 反应温度与时间对污泥湿式氧化降解效果的影响

氧气充足的情况下,温度和时间通常是WO法处理各类污染物的主要影响因素。 TCOD_{Cr} 去除率

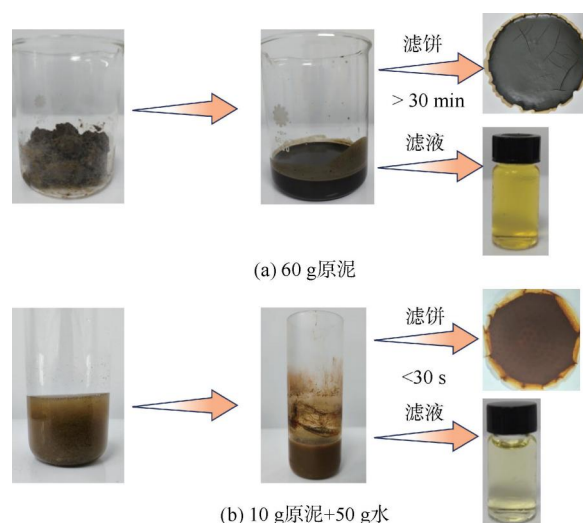


图3 污泥反应前后

Fig. 3 Sludge before and after Reaction

和VSS去除率分别用来评估有机污染物的去除情况和污泥减量效果,在起始氧气压力为1 MPa的条件下考察不同的反应温度与时间对污泥的处理效果。如图4(a)所示,随反应温度的增加, TCOD_{Cr} 去除率的增加更为显著,温度为180℃时, TCOD_{Cr} 去除率为35.2%,温度在260℃时达到最大值为70.0%,增幅为34.8%。而VSS去除率变化较小,随温度增加从180℃的80.7%提升至260℃的95.6%,增幅为14.9%。根据阿伦尼乌斯定律,反应速率随温度的升高而升高,且己内酰胺污泥中含有大量难降解有机物,升高温度能够为有机物的氧化降解提供更多的能量。

时间对 TCOD_{Cr} 的影响同样显著,如图4(b)所示,反应开始15 min时, TCOD_{Cr} 就表现出了较高的去除率,占最大去除率的70%以上,随后去除速率

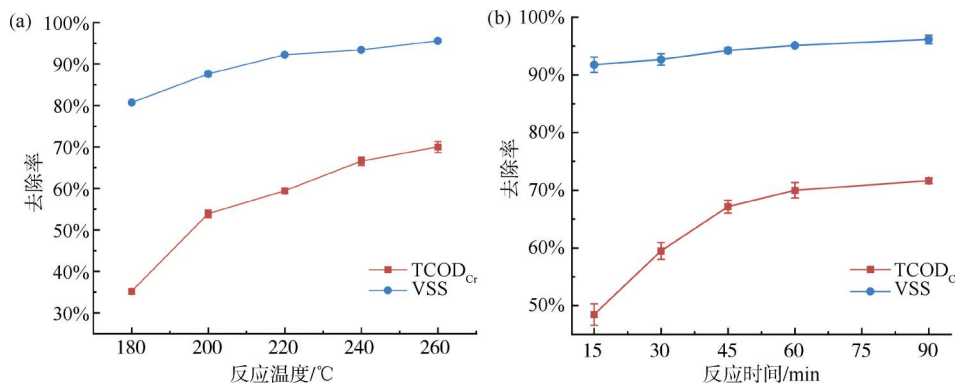


图4 (a)反应温度;(b)时间对 TCOD_{Cr} 和VSS的影响

Fig. 4 Effects of (a) Reaction Temperature; (b) Time on TCOD_{Cr} and VSS

逐渐缓慢,60 min 后基本维持不变。在反应的刚开始,大量活化能较低的有机物率先被降解,随着反应进行,长链有机物分解为短链有机物,所需活化能较高的有机物累计,而这些化合物通常更耐 WO 处理^[8]。在亚临界情况下,有机物的降解分为 2 个步骤:首先固体中的有机物在温度和压力的作用下溶解到液相中,然后与溶解到液相中的氧气接触被进一步氧化去除。溶解这一步骤发生得较早难以被观察到,反应 15 min 时 VSS 的去除率已达到稳定的水平。反应 60 min 后继续延长对 TCOD_{Cr} 和 VSS 去除率的帮助均较小,还会增加能耗,缩短反应釜寿命,因此选取 60 min 为合适的反应时间。

2.3 不同温度下 VFAs 与乙酸的产量

在污泥氧化液中, VFAs 最大产量能接近 DOC 的 50%^[6]。反应过程中大分子有机物氧化降解为小分子有机酸,这部分短链有机酸难以氧化去除,随温度不断积累,而 VFAs 是这些中间体的主要成分。图 5 为不同反应温度下 VFAs 和乙酸的产量以及乙酸在 VFAs 中的占比情况。

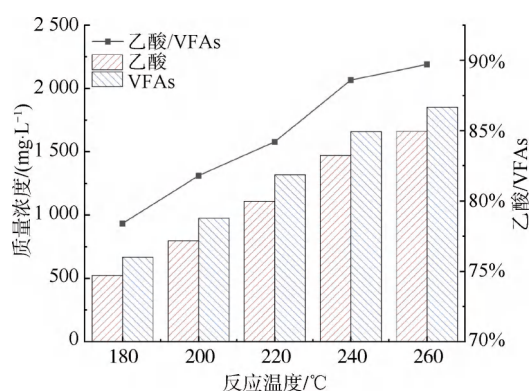


图 5 不同温度下的乙酸和 VFAs 产量

Fig. 5 Output of Acetic Acid and VFAs under Different Temperatures

乙酸是 VFAs 的主要产物,丙酸、异丁酸、异戊酸的产量较低,丁酸和戊酸产量最小且没有达到检测限。随温度增加,乙酸不断积累带动了 VFAs 总量的增加,乙酸质量浓度由 525 mg/L (180 °C) 增加到 1 661 mg/L (260 °C),乙酸/VFAs 从 78.4% (180 °C) 增加到 89.6% (260 °C),丙酸和异戊酸也有类似的增长,而异丁酸随温度增加 220 °C 达到最大后开始下降。乙酸的活化能为 167.7 kJ/mol,高于含氧量较低的有机物的活化能,在氧化反应进行的最后阶段占据了 VFAs 的绝大部分,使其通常作为广义动力学模型中的限速中间体,被认为是一种有潜力的有机碳源^[9]。

2.4 UV-Vis 与 3D-EEMs 分析

不同反应温度下的 UV-Vis 如图 6 所示,随温度增加,曲线整体向下移动,整体形状没有明显变化,随波长的增加吸光度逐渐减小,200~400 nm 紫外光波长范围内下降趋势明显,400 nm 后吸光度趋近于 0。进一步计算 α_{254} 、 α_{355} 、 E_2/E_3 、 E_3/E_4 、 $SUVA_{254}$ 、HIX 等指标用于分析氧化液 DOM 的相对浓度、分子量,芳香性以及腐殖化程度,结果如表 3 所示。

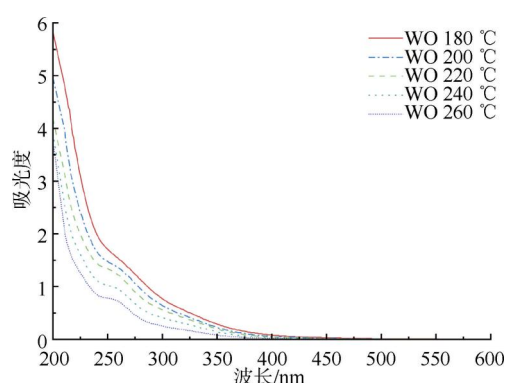


图 6 不同反应温度下的 UV-Vis 曲线

Fig. 6 UV-Vis under Different Reaction Temperatures

表 3 不同反应温度下的 DOC 及光谱参数

Tab. 3 DOC and Spectral Parameters under Different Reaction Temperatures

反应温度/°C	DOC/(mg·L ⁻¹)	α_{254}/m	α_{355}/m	$SUVA_{254}/(m \cdot L \cdot mg^{-1})$	E_2/E_3	E_3/E_4	E_{253}/E_{203}	HIX
180	2 841	9 270	1 497	3.303	8.550	8.556	0.225	0.853 7
200	2 499	8 233	1 152	3.295	9.867	10.670	0.266	0.860 7
220	2 097	7 485	979	3.569	10.310	11.200	0.299	0.840 5
240	1 803	5 758	691	3.193	11.330	10.250	0.274	0.806 2
260	1 650	4 433	403	2.687	15.600	12.500	0.250	0.748 1

DOM 中大部分由 DOC 组成,因此 DOC 可来近似代表 DOM 的浓度,而 α_{254} 和 α_{355} 与 DOM 相对浓

度正相关, E_2/E_3 与 DOM 分子量负相关, E_3/E_4 与 DOM 腐殖化程度负相关。随温度升高 DOC 质量浓

度从 2 841 mg/L (180 ℃) 下降到 1 650 mg/L (260 ℃), 且 α_{254} 和 α_{355} 同样呈现明显降低, 而 E_2/E_3 呈现上升趋势, 说明 DOM 的相对浓度和相对分子质量随温度升高而下降。 E_3/E_4 呈上升趋势且均大于 3.5, 表明反应后的氧化液腐殖化程度较低, 以小分子富里酸为主。

DOM 分子的芳香性和腐殖化程度可用 $SUVA_{254}$ 来表示, 180 ℃ 和 200 ℃ 时 $SUVA_{254}$ 没有明显变化, 此时大分子有机物的降解与固体中有机物的溶出相平衡, 随着温度升高溶出进一步增强, 在 220 ℃ 时 $SUVA_{254}$ 达到最大值, 随后溶出基本不变, 而有机物逐步降解导致 $SUVA_{254}$ 下降, 芳香性降低, 生物可降解性增加。

253 nm 处吸光度与 203 nm 处吸光度的比率 (E_{253}/E_{203}) 与 DOM 中芳香环上的取代基种类及数量相关, 随温度变化 E_{253}/E_{203} 先增大后减小, 在 220 ℃ 时取得最大值。说明反应温度较低时 DOM 中的苯环主要以脂肪链和酯类等非极性官能团为主, 随温度升高转化为羧基、羰基和羟基等极性官能团, 疏

水性有所降低。但过高的温度会抑制羧基、羰基和羟基的形成。

不同温度的 3D-EEMs 等高线如图 7 所示, 每个反应温度的光谱中均能发现 2 个荧光峰, 分别位于类富里酸区和类腐植酸区。2 类物质的荧光峰强度随温度变化的规律相似, 先随温度升高而增加, 在 220 ℃ 达到最大值, 之后随温度升高而下降, 260 ℃ 时为最大荧光强度的一半左右。2 个位置可以分别归属于 2 种物质的特征荧光峰。类富里酸荧光峰较强, E_x 为 220~235 nm, E_m 为 375~410 nm, 类腐植酸荧光峰稍弱, E_x 为 290~315 nm, E_m 为 375~405 nm。荧光峰位置的移动与有机物分子结构变化有关, 反应温度的增加使得 2 种荧光峰向短发射波长偏移, 这通常与复杂分子被氧化降解为简单分子, π 电子系统的变化相关, 如类富里酸区和类腐植酸区芳香环的氧化^[10]。由表 3 可知, HIX 随温度增加下降趋势明显, 说明芳香性和腐殖化程度随温度的增加而降低, DOM 分子量减小, 可生化性增强, 与 UV-Vis 得到的参数结果一致。

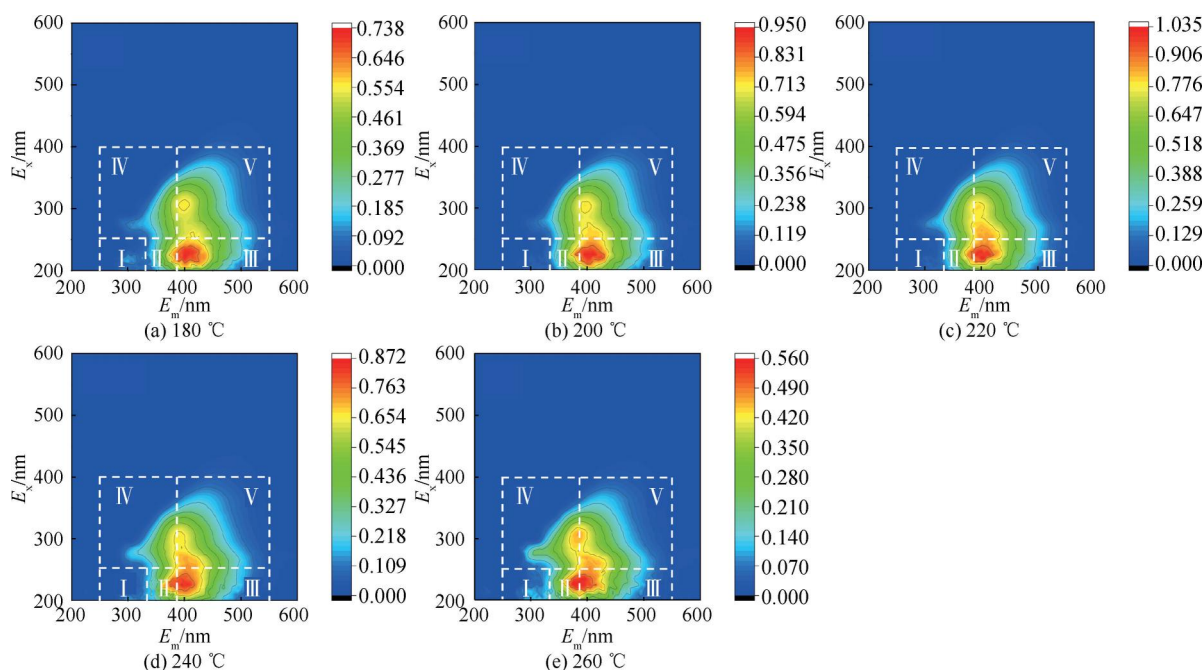


图 7 不同温度下的 3D-EEMs

Fig. 7 3D-EEMs under Different Temperatures

图 8 显示不同温度下 DOM 的 FRI 分布, 通过荧光区域体积分和占比, 可以推断己内酰胺污泥经 WO 后的氧化液中 DOM 分布情况及各区域随反应温度的变化情况。当温度为 220 ℃ 时, 此时总荧光

区域体积分最大, 固体溶解新增的荧光性物质与降解的荧光性物质基本达到平衡, 继续升温, 荧光性物质的降解占据主导优势使得荧光区域体积分下降。不同温度反应后, 区域 II 的体积分均为最高,

其次为区域Ⅲ和区域Ⅳ,说明反应后以类色氨酸、类富里酸、可溶性微生物的代谢产物为主。区域Ⅱ和Ⅳ的荧光体积积分在 220 ℃ 后开始下降,但在总区域的占比仍是上升趋势,这可能与区域Ⅲ和区域Ⅴ荧光峰的蓝移有关。温度的升高促进了类富里酸和类腐植酸转化为类色氨酸和可溶性微生物的代谢产物,大分子被分解为较小的分子。类富里酸中富含羟基和羧基,其随温度的变化规律与 E_{253}/E_{203} 相

似。区域Ⅳ包括了小分子有机酸,随温度增加类腐植酸区和类富里酸区的部分大分子有机物分解为小分子有机酸,相对其他成分的累积优势使得区域Ⅳ占比增加。将 $\Phi_{T,n}$ 的值进行 DOC 归一化为 1 mg/L,温度为 240 ℃ 的 $\Phi_{T,n}/c(\text{DOC})$ [38 835 ($\text{nm}^2 \cdot \text{L})/\text{mg}$] 值最大,为 180 ℃ [19 000 ($\text{nm}^2 \cdot \text{L})/\text{mg}$] 的 2 倍,其次为 220 ℃ [37 666 ($\text{nm}^2 \cdot \text{L})/\text{mg}$],说明在 240 ℃ 时单位 DOC 相比更具荧光性。

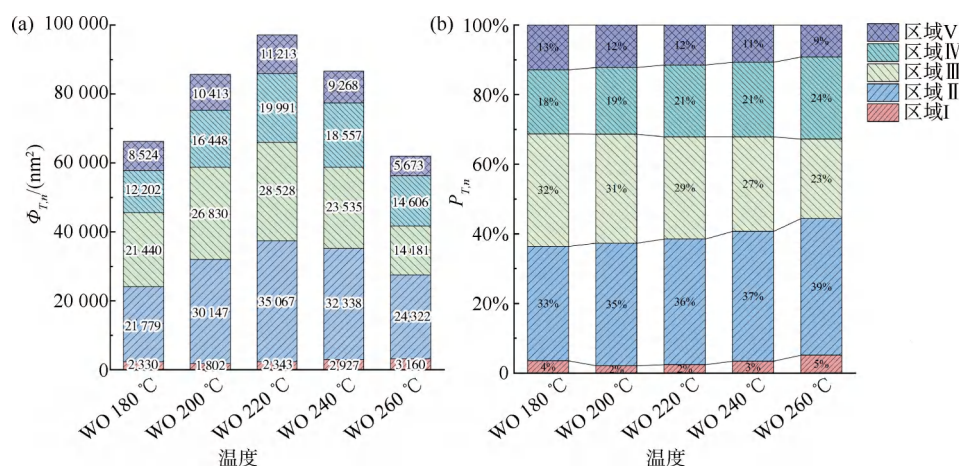


图 8 不同温度处理后样品中 DOM 的 FRI 分布

Fig. 8 FRI Distribution of DOM in Samples after Treatment under Different Temperatures

3 结论

(1) WO 处理污泥无需事先脱水,浓缩污泥相比压滤污泥的 TCOD_{Cr} 和 VSS 去除率分别提高 23.3% 和 19.7%。WO 对污泥减量化和有机物去除效果明显,当污泥含水率 97.8%,反应温度 260 ℃,反应 1 h,起始氧压 1 MPa 时, TCOD_{Cr} 和 VSS 去除率分别达到 70% 和 95% 以上。WO 在提高去除效率的同时,可降低脱水成本。

(2) VFAs 产量主要与乙酸产量相关,两者随温度升高而增加,260 ℃ 时乙酸产量占 VFAs 的 89.5% 以上,温度对于乙酸的促进作用明显,乙酸可作为前序污水处理反硝化脱氮的潜在碳源。

(3) 反应后己内酰胺污泥氧化液中主要成分为类色氨酸、类富里酸和可溶性微生物的代谢产物。温度升高促进类富里酸和类腐植酸转化为类色氨酸和可溶性微生物的代谢产物,DOM 相对浓度和相对分子质量下降,腐殖化程度降低,芳香性降低。WO 作为一种环保且经济高效的污泥处理技术,具有应用潜力,值得在工业污泥处理领域深入研究与推广。

参考文献

- [1] 翁晓姚,周仰原,姚国栋. 己内酰胺生产废水深度脱氮技术研究[J]. 净水技术, 2022, 41(s2): 127-132.
WENG X Y, ZHOU Y Y, YAO G D. Research on advanced nitrogen removal technology of industrial wastewater from caprolactam production [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(s2): 127-132.
- [2] ZHANG X, YE P, WU Y. Enhanced technology for sewage sludge advanced dewatering from an engineering practice perspective: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 321: 115938. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115938.
- [3] 公彦猛,姜伟立,李爱民. 高浓度有机废水湿式氧化处理的研究现状[J]. 工业水处理, 2017, 37(5): 20-25, 49.
GONG Y M, JIANG W L, LI A M. Present research situation in the treatment of highly concentrated organic wastewater by wet oxidation [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(5): 20-25, 49.
- [4] WANG Y, HUI X, WANG H, et al. Boosting volatile fatty acids (VFAs) production in fermentation microorganisms through genes expression control: Unraveling the role of iron homeostasis transcription factors[J]. Water Research, 2024, 259: 121850. DOI:10.1016/j.watres.2024.121850.

(下转第 196 页)

- 定位 [D]. 杭州: 浙江大学, 2022.
- HU H H. Quantitative identification of inflow and infiltration of sanitary sewer system based on coupling simulation [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.
- [8] 郑涛,唐志芳,张敏,等. 基于监测及排水模型的海绵城市小区建设效果评估 [J]. 中国给水排水, 2022, 38(9): 118–122.
- ZHENG T, TANG Z F, ZHANG M, et al. Assessment of community reconstruction performance during sponge city construction based on online monitoring and drainage model[J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(9): 118–122.
- [9] 上海市住房和城乡建设管理委员会. 室外排水设计标准 [M]. 北京: 中国计划出版社, 2021.
- Shanghai Municipal Housing and Urban-Rural Construction Management Committee. Standard for design of outdoor wastewater engineering[M]. Beijing: China Planning Press, 2021.
- [10] Wastewater Planning Users Group. Code of Practice for the Hydraulic Modelling of Sewer Systems [M]. Swindon: Water Research Centre, 1993.
- [11] 上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司. 城镇内涝防治系统数学模型构建和应用规程 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
- Shanghai Municipal Engineering Design Institute (Group) Co., Ltd. Guidelines for the construction and application of mathematical models for urban flood control systems [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2019.
- [12] 包晗,唐颖栋,方刚,等. 深圳茅洲河流域某污水收集片区外水侵入情况排查与整治 [J]. 给水排水, 2021, 57(3): 74–78.
- BAO H, TANG Y D, FANG G, et al. Investigation and regulation on extraneous water intrusion into a sewage collection area in Shenzhen Maozhou River basin [J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 57(3): 74–78.

(上接第 140 页)

- [5] JIN Z, ZHANG W, WANG X, et al. Leaching behaviors of dissolved organic matter from face masks revealed by fluorescence EEM combined with FRI and PARAFAC[J]. Water Research, 2024, 254: 121399. DOI:10.1016/j.watres. 2024. 121399.
- [6] FANG K, YAO G, ZHOU Y, et al. Effects of reaction temperature and oxygen pressure on dissolved organic matter in hydrothermal reactions of municipal sludge: A comprehensive analysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 495: 153279. DOI:10.1016/j.cej. 2024. 153279.
- [7] YUAN Y, LIU X, WANG X, et al. Rapid elimination of scattering in three-dimensional fluorescence spectra via deep learning [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2025, 325: 125121. DOI: 10.1016/j.saa. 2024. 125121.
- [8] THOMSEN L B S, ANASTASAKIS K, BILLER P. Wet oxidation of aqueous phase from hydrothermal liquefaction of sewage sludge[J]. Water Research, 2022, 209: 117863. DOI: 10.1016/j.watres. 2021. 117863.
- [9] MAINALI K, HAGHIGHI MOOD S, CHEN S, et al. Partial wet oxidation of dairy manure as a pretreatment process to produce acetic acid ‘a source growth of methanogens’ [J]. Waste Management & Research, 2024, 42(3): 206–217.
- [10] 汪鹏,郭洁,陆旦,等. 基于光谱法解析污水厂 DOM 转化与 DBPs 生成特征[J]. 中国给水排水, 2023, 39(5): 53–59.
- WANG P, GUO J, LU D, et al. Dissolved organic matter conversion and disinfection by-products formation characteristics in wastewater treatment plant based on spectral analysis [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(5): 53–59.