

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2025021707

CSTR:32061.14.hjhx.2025021707

李浩博, 杨闯, 张洁, 等. 油泥超临界水氧化处理研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(6): 2101-2108.

LI Haobo, YANG Chuang, ZHANG Jie, et al. Research progress on supercritical water oxidation treatment of oily sludge[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (6): 2101-2108.

油泥超临界水氧化处理研究进展*

李浩博^{1,2} 杨 闯^{1,2} ** 张 洁^{1,2} 陈 昊^{1,2} 李 超^{1,2}

(1. 长安大学能源与电气工程学院, 西安, 710018; 2. 陕西省交通新能源开发、应用与汽车节能重点实验室, 西安, 710018)

摘 要 油泥是石油行业的主要废弃物之一, 其成分复杂且含有大量有害物质, 给环境带来巨大危害. 超临界水氧化 (SCWO) 技术凭借其高效降解、无二次污染的优势, 成为油泥无害化处置的潜在解决方案. 本文介绍了油泥 SCWO 处理的关键技术进展, 重点分析了反应温度、反应时间、氧化系数和反应压力等因素对处理效果的影响, 并讨论了反应动力学和重金属的迁移转化规律. 研究表明, SCWO 能够实现油泥中有机污染物的高效降解和重金属的有效稳定化, 具有良好的工业应用前景.

关键词 油泥, 超临界水氧化, 反应参数, 反应动力学, 重金属.

中图分类号 X705; O6 文献标识码 A

Research progress on supercritical water oxidation treatment of oily sludge

LI Haobo^{1,2} YANG Chuang^{1,2} ** ZHANG Jie^{1,2} CHEN Hao^{1,2} LI Chao^{1,2}

(1. School of Energy and Electrical Engineering, Chang'an University, Xi'an, 710018, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of New Transportation Energy and Automotive Energy Saving, Xi'an, 710018, China)

Abstract Oily sludge, a major byproduct of the petroleum industry, is characterized by its complex composition and high concentrations of hazardous substances, posing serious environmental risks. Supercritical water oxidation (SCWO) technology, with its advantages of high degradation efficiency and zero secondary pollution, has emerged as a promising solution for the harmless disposal of oily sludge. This study reviews the key technological advancements in SCWO for oily sludge treatment, with particular attention to the effects of reaction temperature, reaction time, oxidation coefficient, and reaction pressure on the treatment efficiency. Furthermore, the reaction kinetics and the migration and transformation behaviors of heavy metals are discussed. Research indicates that SCWO can effectively degrade organic contaminants and stabilize heavy metals in oily sludge, demonstrating significant potential for industrial application.

Keywords oily sludge, supercritical water oxidation, reaction parameter, reaction kinetic, heavy metal.

2025 年 2 月 17 日收稿(Received: February 17, 2025).

* 国家自然科学基金 (22078260), 陕西省自然科学基金基础研究计划青年项目 (2024JC-YBQN-0552) 和陕西省创新能力支撑计划项目 (2022KXJ-144) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(22078260), Shaanxi Provincial Science and Technology Department Funding Project (2024JC-YBQN-0552), and Innovation Capability Support Program of Shaanxi (2022KXJ-144).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 029-82335582, E-mail: cyang@chd.edu.cn

油泥是石油行业在油气田开发、储运及炼化过程中产生的危险废弃物,包括落地油泥、罐底油泥及炼油厂“三泥”(隔油池底泥、浮选浮渣、剩余活性污泥)^[1-2]。据估计,每生产 1000 吨原油约产生 5 吨油泥^[3],我国每年油泥量达到 500 万吨^[4]。油泥富含老化原油,以及病原菌、寄生虫和重金属(铜、锌、铬、镍等),同时含有苯系物、酚类、蒽类有毒化合物,这些成分对环境构成严重危害,因此油泥已被列入《国家危险废物名录》^[5],其排放已成为危害油田生态环境的一个重要因素^[6]。

传统油泥处理技术包括焚烧、热解、固化和生物法等^[7-8]。焚烧能减少油泥体积,但由于油泥含水率高,焚烧过程能耗较高,从而增加了运营成本。此外,焚烧过程会产生 SO_x 、 NO_x 、二噁英等二次污染物^[9-10]。焚烧后,油泥中的重金属仍处于化学不稳定状态,需要进一步处理烟气和飞灰以减少环境风险^[11-12]。热解法可回收 50%—70% 油品,但处理不彻底,仍有重质油残留,且设备与投资能耗高。固化法无法根本消除污染,可能存在二次泄漏风险^[9,13]。生物法处理周期长,占地大,高油分条件下处理效果有限^[14-15]。近年来,水热提质受到了广泛关注^[16-17],其可以降低油品中沥青质和胶质的含量,改善油品的黏度,降低油品的酸值^[18-19]。但未能彻底稳定重金属,残余废物仍含有未降解有机物^[20]。

超临界水氧化(SCWO)技术是美国麻省理工学院 Modell 等首先提出的一种能够彻底破坏有机物结构的新型高级氧化技术^[21]。其利用超临界水优异的理化特性,有机物和氧化剂完全溶解于超临界水,发生均相反应,使难降解有机物被迅速彻底氧化为二氧化碳、水、氮气、盐类等环境友好的小分子无机物,氯转化成含氯离子的金属盐,硫转化成硫酸盐,磷转化成磷酸盐^[22-23],去除率达 99.9%,SCWO 无二次污染^[24],可使油泥中的重金属转化成稳定态金属氧化物,并固化于残渣组分中,其浸出毒性低于国家标准,且当有机物含量 $\geq 3\%$ 时可实现自热平衡,SCWO 反应系统封闭,处理过程无异味,已成为污染治理领域的热点技术^[25-26]。

1 油泥超临界水氧化关键过程参数的影响规律 (Influence of key process parameters on supercritical water oxidation of oily sludge)

SCWO 反应对有机污染物的去除效果受多个因素的综合影响,其中反应温度、反应时间、氧化系数和反应压力是决定处理效率和系统经济性的关键参数。这些因素不仅影响污染物的降解率,还直接关系到系统的设计、造价和运行费用。通过优化这些参数,可以显著提高有机物的去除效率,同时降低能耗和设备成本,从而实现 SCWO 技术在工业应用中的高效、经济运行。

1.1 反应温度的影响规律

在 SCWO 反应中,反应温度对有机物的去除效率至关重要。升高反应温度一方面可以提高分子扩散系数,促进活化分子的生成,加快有机物的降解速率;另一方面,加速自由基诱导阶段的反应,缩短反应诱导期,从而进一步提高有机物的降解效率。通常,SCWO 反应的最佳温度范围在 400—600 °C,这一范围可有效去除油泥中的有机污染物,温度过高可能导致设备材料的腐蚀,因此需控制在优化的反应温度区间^[27]。

Cui 等^[28]研究了反应温度(390—450 °C)和反应时间(1—10 min)对油泥 SCWO 过程中化学需氧量(COD)去除率的影响。结果表明,在反应时间 10 min 的条件下,温度从 390 °C 升高到 450 °C 时,COD 去除率从 78.6% 增加到 92.0%。然而,该研究采用了初始 COD 浓度仅为 2000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀释油泥,远低于工业 SCWO 典型 COD 浓度。相比之下,Yang 等^[29]使用 COD 浓度高达 193000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的油泥,在微型间歇式反应器中研究了其 SCWO 降解特性,该反应器可在 3—5 min 内由室温升高至目标温度。研究发现,在反应时间 10 min 时,温度从 450 °C 升高至 550 °C 时,COD 去除率从 87.44% 增加至 99.18%,但在 600 °C 时,氧化出水 COD 仍高达 1580 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。段远望等^[30]进一步将反应温度提高至 640 °C,在初始 COD 浓度 78880 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,反应时间 15 min,氧化系数 2.0 的条件下,COD 去除率达到 99.41%,出水 COD 降至 465 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由此可见,升高温度能有效提高 COD 去除率,但当温度超过 600 °C 后,反应器材料的强度会显著下降^[31-32]。

尽管实验室研究多采用间歇式反应器,但工业 SCWO 系统通常采用连续式反应器。在连续式系统中,反应物和氧化剂分开预热,并在超临界状态下混合,由于 SCWO 反应放热,当有机物与氧化剂接触时,会释放大热量,使反应流体温度上升,进一步提高反应温度并增加有机物的去除效率^[33]。Jimenez-

Espadafor 等^[34]设计的处理量为 $25\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 的 SCWO 系统用于处理工业油污废弃物, 实验表明当初始 COD 浓度 $51700\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 预热温度 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 反应器入口区域温度可达 $540\text{ }^{\circ}\text{C}$, 温升高达 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

油基钻井切屑是典型的含油危险废弃物, COD 浓度可达 $55\text{—}65\text{ 万 mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 高浓度有机物会导致反应器温度迅速升高, 甚至超出设计温度. Chen 等^[35–36]采用污泥作为稀释剂, 在连续式 SCWO 反应器处理油基钻井切屑和污泥混合物, 反应器最高温度接近 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 总有机碳(TOC)去除率达 98.44% . 此外, Chen 等^[35]将油基钻井切屑和镍电镀污泥协同处理, 利用油基钻井切屑的放热反应为系统提供热量. 在此条件下, 连续反应器平均反应温度从 $378\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高至 $495\text{ }^{\circ}\text{C}$, 且在油基钻井切屑参与下, 镍电镀污泥中的金属转化为纳米级金属氧化物, 表现出良好的催化活性. 由于纳米催化剂的原位形成, 反应后 TOC 降低至 $8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TOC 去除率高达 99.96% . Zhang 等^[37]利用醇类辅助燃料强化油泥 SCWO 的去除效果, 研究发现, 在添加了 $800\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇的条件下, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 TOC 去除率达 97.9% , 总氮去除率为 67.0% .

1.2 反应时间的影响规律

反应时间对油泥 SCWO 过程的处理效果具有重要影响, 不仅决定了污染物的降解效率, 还影响反应器的容积和系统的经济性. 在超临界条件下, 有机物和氧化剂能够完全混溶形成均相体系, 从而显著提高反应速率. 在实验室研究中, 间歇式反应器的反应时间通常控制在 $1\text{—}15\text{ min}$. Yang 等^[29]和段远望等^[30]的研究表明, 在反应初始的 3 min 内, COD 去除率迅速上升, 此阶段由于体系中有有机物浓度较高, 易降解有机污染物首先与氧化剂发生剧烈反应, 产生大量活性自由基, 显著提高有机物的氧化速率. 随着反应时间的延长(约 $3\text{—}10\text{ min}$), 污染物去除率的增长逐渐减缓. 这是由于易降解有机物已基本被氧化, 而体系中残留的难降解物质(如芳香族化合物和多环结构物质)比例增加, 难降解物质的化学结构复杂, 与自由基反应的速率较低, 同时体系中自由基浓度逐渐下降, 导致整体反应速率显著降低. 因此, 在反应中后期, COD 去除率的提升趋于缓慢. 实验结果表明, 当反应时间超过 10 min 后, COD 去除率基本趋于稳定, 此时进一步延长反应时间虽可氧化少量残余物质, 但收益与成本已不成正比^[22].

在连续式 SCWO 系统中, 反应时间通常控制在 $2\text{—}5\text{ min}$. Chen 等^[35]的研究表明, 在油基钻井切屑与污泥的 SCWO 协同处理过程中, 反应时间为 3.16 min 时, TOC 去除率已达到 98.44% . 这种短时间内实现高效去除的能力得益于连续式反应器设计的高效混合设计、快速热量传递以及氧化剂的充分利用. 反应时间的优化不仅能降低反应器体积需求, 减少设备投资成本, 同时还能显著降低能源消耗, 使工艺更加经济.

需要注意的是, 反应时间的优化需要综合考虑污染物种类及浓度、目标去除率以及运行成本等多种因素. 在实际应用中, 适当缩短反应时间能够有效控制反应器造价和运行能耗, 但必须确保污染物达到预期降解效果. 未来, 动态优化反应时间的研究可能会结合动力学模型和过程强化技术, 例如催化剂的应用或辅助氧化剂的引入, 以进一步提高反应效率并降低经济成本.

1.3 氧化系数的影响规律

氧化系数是指实际供氧量与理论供氧量的比值, 在 SCWO 过程, 有机物的降解本质上是氧化分解反应. 段远望等^[30]考察了不同氧化系数 (1.2 、 1.5 、 1.8 、 2.0) 对油泥 SCWO 的降解规律, 在反应温度为 $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 15 min 的条件下, COD 去除率从 75.25% 增加到 90.99% , 说明较高的氧化系数有利于 TOC 和 COD 的去除率. Yan 等^[38]的研究发现, 当氧化系数从 1.0 增加到 4.0 时, 残余液体中的 TOC 从 $3786.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低到 $1127.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 20 min 的条件下, 氧化系数达到 4.0 时, TOC 去除率达到 96.0% . 此外, 在氧化系数超过 4.0 后, TOC 去除率的变化趋于平缓, 表明氧化系数为 4.0 已足够满足油泥降解需求. 一般来说, 适当提高氧化系数有助于加快反应速率, 提高降解率, 但过高的氧化系数不仅会增加系统运行费用, 还可能加剧设备腐蚀^[39]. 因此, 需要优化氧化系数, 以获得最佳的处理效果.

除氧气外, H_2O_2 也常被用作氧化剂. Yang 等^[29]在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 25 MPa 条件下研究了氧气和 H_2O_2 的氧化系数对油泥 SCWO 过程中 COD 去除率的影响, 反应时间为 10 min . 结果表明, 随着氧化系数从 1.2 增加到 2.0 , COD 去除率逐渐增加. 此外, 与氧气相比, H_2O_2 表现出更优异的氧化效果. 类似研究也

发现,在湿法氧化处理油泥和 SCWO 处理油田有机废液过程中, H_2O_2 较氧气具有更高的 COD 去除效率^[40-41].

H_2O_2 的优越性能可归因于其自由基积累机制. 当氧气作为氧化剂时,氧化过程通过方程(1)—(3)描述的路径进行. 在该机制中,自由基通过 RH(代表烷烃结构)与氧气碰撞而容易生成,进而依次生成 $\text{HO}_2\cdot$ 和 H_2O_2 , H_2O_2 进一步分解为 $\text{OH}\cdot$.



当 H_2O_2 作为氧化剂时,初始和中间步骤被跳过, H_2O_2 直接分解为具有较高氧化潜力的 $\text{OH}\cdot$. 由于 $\text{OH}\cdot$ 高度活泼,其直接生成显著增强了有机化合物的氧化降解能力,使得 H_2O_2 成为更有效的氧化剂. 这一机制解释了为什么 H_2O_2 能更高效地促进 SCWO 过程,提高有机污染物的降解效率.

1.4 反应压力的影响规律

在 SCWO 反应中,反应压力必须高于水的临界压力(22.064 MPa),以确保系统处于超临界状态. 近年来,大部分 SCWO 研究将反应压力控制在 23—30 MPa 范围内^[42]. 反应压力对 SCWO 氧化过程的影响较为复杂,具有多重作用. Yang 等^[29] 研究了反应压力对油泥 SCWO 的 COD 去除率的影响,在 450 °C,反应时间 10 min,氧化系数 1.2 的条件下,当反应压力从 23 MPa 提高到 29 MPa, COD 去除率从 82.16% 提升至 89.37%. Cui 等^[28] 的研究同样表明,随着反应压力的增加,油泥 SCWO 的 COD 去除率略有提高. 较高的反应压力能够增加水的密度,从而提高溶解度和反应速率,有利于加速有机污染物的降解;然而,压力增加的效应并非线性. 当压力进一步升高时,体系中的离子浓度也会相应增加,这可能干扰自由基的生成及其在反应中的作用^[43]. 因此,虽然适当提高压力有助于提升某些有机污染物的去除效率,但仍需谨慎考虑离子积等副作用的影响. 此外,过高的压力会导致系统能耗增加,提高设备投资成本,且可能引发不利的副反应^[44]. 因此,优化反应压力成为实现高效 SCWO 处理的关键因素,且需根据具体反应体系的需求进行调节.

2 油泥超临界水氧化反应动力学(Kinetics of supercritical water oxidation of oily sludge)

反应动力学对于理解反应速率、转化率及产物分布至关重要,通过构建合理的动力学模型,可以有效地预测反应过程的演变,优化工艺参数,从而提高处理效率. 在 SCWO 的工艺设计与运行中,对反应动力学的深入具有重要的理论与工程意义. Yao 等^[45] 研究表明,油泥 SCWO 主要包括 3 个反应步骤:首先,复杂的有机污染物被降解为苯甲基或长链烷基的有机酸、醛类或酮类物质;其次,这些中间产物进一步分解为小分子醇、酮和酸,主要包括甲酸和乙酸;最终,这些小分子有机物被氧化为无机产物,如 CO 、 CO_2 和 H_2O . Wang 等^[46] 建立了一个针对油泥颗粒在超临界水扩散数学模型,该模型包括能量守恒方程和质量守恒方程,用于描述热质传递过程,研究表明,随着颗粒直径的减小,油相的去除效率显著提高. Chen 等^[47] 提出,油泥 SCWO 反应涉及均相反应和非均相反应,其中均相反应为典型的 SCWO 反应,由自由基机制主导;而非均相反应则主要由质量传递控制. 鉴于油泥成分的复杂性,识别所有中间产物并建立完整的反应机制具有较大挑战. 因此,现阶段大多数研究采用集总动力学模型,以 COD 或 TOC 去除率为评价指标来描述 SCWO 反应过程.

段远望等^[30] 在研究油泥 SCWO 过程的集总动力学过程中,假设反应体系中水和氧气是过量的,因此将其反应级数设定为 0,并假设 COD 的降解符合一级动力学模型. 基于此假设,研究得出了油泥 SCWO 反应的活化能为 $43.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,指前因子为 1136 s^{-1} . Cui 等^[28] 则同样假定水和氧气的反应级数为 0,但通过对实验的 COD 值和反应时间进行多变量非线性最小二乘拟合,得到 COD 的反应级数为 1.405,活化能为 $(213.13 \pm 1.33) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 实验结果与模型预测的对比表明,两者偏差在 $\pm 7\%$ 的范围内,验证了该模型的可靠性.

Yang 等^[29] 发现在油泥 SCWO 反应的初期(前 3 min 内),COD 降解率超过 84%,而在 3—12 min 的

后续阶段, 虽然 COD 仍然继续降解, 但降解速率明显降低. 这表明, 整体的 COD 去除率并不符合简单的伪一级动力学模型. 数据表明, 油泥 SCWO 可分为两个不同的阶段: 初期的快速降解阶段及随后的氧化阶段, 每个阶段均可分别采用一级动力学描述. 在快速降解阶段, 易氧化的化合物迅速降解为 CO_2 、 H_2O 及难降解的中间产物; 而在缓慢氧化阶段, 这些中间产物和初期存在的有机物进一步降解为简单化合物, 最终完全矿化为 CO_2 、 H_2O 以及盐类. 该模型有效地描述了油泥 SCWO 过程中顺序氧化降解的过程, 其中快速和慢速阶段的活化能分别为 $21.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $92.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Cui 等^[48] 提出, 油泥 SCWO 反应可通过并行-连续反应路径进行描述. 首先, 油泥分解生成含有共轭双键的脂肪族酮、醛和羧酸等中间产物, 随后进一步转化为低分子量有机酸, 最终被氧化为 CO_2 . 基于此, 研究构建了一个四级集总动力学模型, 以 CO 和乙酸为主要中间产物, 并基于实验数据拟合得到六个动力学常数及其对应的活化能. 模型的验证结果表明, 预测值与实验数据高度吻合, 证明该模型能够有效描述油泥的 SCWO 过程.

综上所述, 尽管目前已建立多种动力学模型用于描述油泥 SCWO 过程, 但由于油泥成分复杂, 氧化降解机理仍存在诸多不确定性. 因此, 进一步的研究需结合先进的实验技术与计算模拟, 深入探讨 SCWO 过程中的关键反应路径及动力学参数, 以优化工艺条件并提高处理效率.

3 重金属的迁移转化规律(Migration and transformation of heavy metals)

在油泥处理过程中, 重金属(如 Pb、Cd、Hg、As 和 Cr)的存在构成了主要挑战. 这些重金属不仅具有高度毒性, 且在环境中具有较强的持久性, 能够在生物体内积累, 对生态系统和人类健康造成严重威胁. 在 SCWO 过程中, 重金属的转化行为受到如温度、反应时间和 pH 值等因素的影响.

Yao 等^[45] 选择 8 种重金属元素(Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Zn)作为油泥中典型重金属的代表, 研究了温度、反应时间及氧化系数对重金属稳定化的影响. 研究结果显示, Ba、Cr 和 Pb 几乎完全稳定在固态产物中, 而液态产物中仅检测到少量的 Zn 和 Cu. 此外, Fe、Cr 和 Ni 在固态产物中的浓度超过了原始含量, 这可能与 SCWO 反应器的腐蚀现象相关^[49-50]. Chen 等^[35] 在研究油泥和污泥混合物的 SCWO 反应过程中, 考察了 Hg、Ni、Cr、Cu、Cd、Pb、Zn 和 Fe 的迁移转化规律. 结果表明, 液相中未检测到 Hg 和 Cd, 且所有重金属的浓度均低于国家标准限值. 固态产物中的重金属稳定化率进一步表明, 这些元素被有效转移并稳定在固体产物中.

Yang 等^[29] 的研究同样证实, SCWO 处理后的油泥固体残渣中重金属得到了有效稳定, 这一现象主要归因于金属盐在超临界水中的溶解度极低, 使得大部分重金属趋向于固相富集. 实验数据显示, 随着温度的升高, 液相中 Ni 和 Zn 的浓度逐渐降低. 刘倩等^[51] 考察了辅助燃料对油泥 SCWO 过程中重金属的稳定化效果, 结果表明, 经 SCWO 处理后, 几乎所有重金属均被固化于残渣中, 且在乙二醇作为辅助燃料时, 重金属的稳定化效果最为显著.

4 结语与展望(Conclusion and prospect)

SCWO 在油泥处理过程中展现出显著的优势, 尤其在有机污染物的高效降解和重金属稳定化方面. 研究表明, SCWO 技术不仅能够实现油泥的深度降解, 还能够有效地减少有害物质的释放, 减少环境污染. 通过对反应温度、反应时间、反应压力及氧化系数等因素的优化, 可以提高油泥处理的效率. 对于油泥 SCWO 发展方向提出以下建议:

(1)氧化剂的组合应用. 未来可探索不同氧化剂组合的协同效应, 通过优化氧化剂种类与比例, 提高油泥中有机污染物的降解效率, 增强 SCWO 工艺的适应性和经济性.

(2)油泥与其他有机固废的协同处理. 将油泥与其他有机固废协同处理, 能够提高资源利用率, 降低处理成本, 促进废物综合利用, 拓展 SCWO 技术在固废处理领域的应用范围.

(3)通过模型化合物阐明反应机理. 通过选择油泥中的代表性模型化合物, 研究其在 SCWO 过程中的反应路径, 阐明反应机理, 为实际应用提供理论依据, 推动油泥 SCWO 技术向更高效的方向发展.

参考文献 (References)

- [1] 康定宇, 林海, 牛东坡, 等. 含油污泥特性及处理技术研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2023, 43(8): 4106-4120.
KANG D Y, LIN H, NIU D P, et al. Research progress of processing technology and characteristics of oily sludge[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(8): 4106-4120 (in Chinese).
- [2] 李娇, 岳清政, 郭继香, 等. 含油污泥资源化处理及利用研究进展 [J]. *应用化工*, 2024, 53(6): 1491-1496.
LI J, YUE Q Z, GUO J X, et al. Research progress on resource treatment and utilization of oily sludge[J]. *Applied Chemical Industry*, 2024, 53(6): 1491-1496 (in Chinese).
- [3] CHEN Z, ZHENG Z J, HE C L, et al. Oily sludge treatment in subcritical and supercritical water: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 433: 128761.
- [4] 陈忠喜. 含油污泥处理工艺技术现状及其展望 [J]. *油气田地面工程*, 2020, 39(10): 1-7.
CHEN Z X. Present situation and prospect of oily sludge treatment technology[J]. *Oil-Gas Field Surface Engineering*, 2020, 39(10): 1-7 (in Chinese).
- [5] 李文英, 李阳, 马艳飞, 等. 含油污泥资源化处理方法进展 [J]. *化工进展*, 2020, 39(10): 4191-4199.
LI W Y, LI Y, MA Y F, et al. Progress of resource treatment methods for oily sludge[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(10): 4191-4199 (in Chinese).
- [6] 刘天璐. 含油污泥对水体的有机污染及净化试验研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
LIU T L. Organic contamination of fresh water by petroleum sludge and the reclamation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017 (in Chinese).
- [7] 全翠, 贾翔雨, 高宁博. 油田含油污泥处理及资源化技术研究进展 [C]//中国环境科学学会 2021 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场论文集 (二). 天津, 2021: 316-324.
QUAN C, JIA X Y, GAO N B. Research progress of oily sludge treatment and resource utilization technology[C]//Proceedings of the 2021 Annual Scientific and Technological Conference of the Chinese Society for Environmental Sciences – Sub-Forum on Environmental Engineering Technology Innovation and Application (II), 2021(in Chinese).
- [8] ZHAO Q Y, NIU J C, DONG Y, et al. Sub- and supercritical water upgrading of heavy oil: A review of laboratory-scale research on upgrading performance and physicochemical mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 157376.
- [9] TENG Q, ZHANG D M, YANG C P. A review of the application of different treatment processes for oily sludge[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(1): 121-132.
- [10] CHEN H T, WANG X Y, LIANG H B, et al. Characterization and treatment of oily sludge: A systematic review[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 344: 123245.
- [11] GONG Z Q, LIU L, ZHANG H T, et al. Study on the migration characteristics of As, Pb, and Ni during oily sludge incineration with CaO additive[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(12): 16341-16349.
- [12] GONG Z Q, WANG Z T, WANG Z B. Study on migration characteristics of heavy metals during oil sludge incineration[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2018, 36(6): 469-474.
- [13] ZHANG Z Y, LI L H, ZHANG J S, et al. Solidification of oily sludge[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2018, 36(4): 273-279.
- [14] RAMAVANDI B, GHAFARIZADEH F, ALAVI N, et al. Biotreatment of total petroleum hydrocarbons from an oily sludge using co-composting approach[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2018, 27(6): 524-537.
- [15] MISHRA S, JYOT J, KUHAD R C, et al. *In situ* bioremediation potential of an oily sludge-degrading bacterial consortium[J]. *Current Microbiology*, 2001, 43(5): 328-335.
- [16] CHEN Z, TONG K, HE C L, et al. High quality oil recovery from oil-based drill cuttings via catalytic upgrading in presence of near-/supercritical water and different industrial wastes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 321: 129061.
- [17] AL-MUNTASER A A, VARFOLOMEEV M A, SUWAID M A, et al. Hydrothermal upgrading of heavy oil in the presence of water at sub-critical, near-critical and supercritical conditions[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 184: 106592.
- [18] KHAN M K, CAHYADI H S, KIM S M, et al. Efficient oil recovery from highly stable toxic oily sludge using supercritical water[J]. *Fuel*, 2019, 235: 460-472.
- [19] DUAN Y W, WANG S Z, HE C, et al. Subcritical hydrothermal purification from oily sludge recovered from petroleum oily sludge by adding sodium hydroxide, sodium bicarbonate, and formic acid[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2023, 42(6): e14220.
- [20] DUAN Y, WANG S, DING L, et al. Degradation characteristics and reaction mechanism of supercritical water oxidation of oily wastewater[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2024, DOI. org/10.1007/s13762-024-06176-5. DUAN Y, WANG S, DING L, et al. Degradation characteristics and reaction mechanism of supercritical water oxidation of oily wastewater[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2024, DOI. org/10.1007/s13762-024-06176-5.
- [21] THOMASON T B, MODELL M. Supercritical water destruction of aqueous wastes[J]. *Hazardous Waste*, 1984, 1(4): 453-467.
- [22] JIANG Z H, LI Y H, WANG S Z, et al. Review on mechanisms and kinetics for supercritical water oxidation processes[J]. *Applied*

- Sciences*, 2020, 10(14): 4937.
- [23] 赵秋阳, 金辉, 徐加陵, 等. 超临界多元热流体发生及地下原位转化开采重质油理论与技术 [J]. *西安交通大学学报*, 2023, 57(11): 31-45.
ZHAO Q Y, JIN H, XU J L, et al. Theory and technology of multi-component supercritical thermal fluid generation and in situ conversion technique for heavy crude oil resources exploitation[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2023, 57(11): 31-45 (in Chinese).
- [24] LI Y H, DUAN Y W, WANG S Z, et al. Supercritical water oxidation for the treatment and utilization of organic wastes: Factor effects, reaction enhancement, and novel process[J]. *Environmental Research*, 2024, 251: 118571.
- [25] ZHANG F M, LI Y F, LIANG Z J, et al. Energy conversion and utilization in supercritical water oxidation systems: A review[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2022, 156: 106322.
- [26] QIU Y X, ZHANG F M, YUAN Y L, et al. Thermodynamic and economic comparisons of supercritical water oxidation and gasification of oily sludge under hydrothermal flames[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 85: 571-585.
- [27] LI Y H, BAI Z Y, XING L M, et al. Corrosion monitoring techniques in subcritical and supercritical water environments[J]. *Applied Sciences*, 2024, 14(6): 2350.
- [28] CUI B C, CUI F Y, JING G L, et al. Oxidation of oily sludge in supercritical water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3): 511-517.
- [29] YANG C, JIANG Z H, WANG S Z, et al. Supercritical water oxidation of oily sludge: Operating parameters' effects and reaction kinetics[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, 69: 106871.
- [30] 段远望, 王树众, 贺超, 等. 超临界水氧化法处理含油污泥的特性分析 [J]. *化学工程*, 2024, 52(11): 4-8,37.
DUAN Y W, WANG S Z, HE C, et al. Characteristic analysis of treatment of oily sludge by supercritical water oxidation[J]. *Chemical Engineering (China)*, 2024, 52(11): 4-8,37 (in Chinese).
- [31] YANG J Q, WANG S Z, LI Y H, et al. Novel design concept for a commercial-scale plant for supercritical water oxidation of industrial and sewage sludge[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 233: 131-140.
- [32] YANG J Q, XIE S J, WANG S Z. Safety management and accident-control strategy for a commercial-scale plant for supercritical water oxidation of sludge[J]. *Applied Sciences*, 2024, 14(12): 5101.
- [33] LIAO W, ZHAO Q W, CHEN H J, et al. Experimental investigation and simulation optimization of a pilot-scale supercritical water oxidation system[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 199: 111965.
- [34] JIMENEZ-ESPADAFOR F, PORTELA J R, VADILLO V, et al. Supercritical water oxidation of oily wastes at pilot plant: Simulation for energy recovery[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(2): 775-784.
- [35] CHEN Z, ZHENG Z J, LI D Y, et al. Continuous supercritical water oxidation treatment of oil-based drill cuttings using municipal sewage sludge as diluent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121225.
- [36] 陈忠. 页岩油气基钻屑的超临界水氧化处理研究 [D]. 重庆: 中国科学院大学 (中国科学院重庆绿色智能技术研究院), 2018.
CHEN Z. Supercritical water oxidation treatment of oil-based drillcuttings from shale gas fields[D]. Chongqing: Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, 2018 (in Chinese).
- [37] ZHANG J, LI H L, LIU Q, et al. Experimental study on supercritical water oxidation of oily sludge with auxiliary fuels[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2023, 199: 105964.
- [38] YAN M, CHEN C, ZHONG L, et al. Experimental study on the catalytic supercritical water oxidation of oilfield sludge[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 168: 582-590.
- [39] YANG J Q, SUN J Y, BAI S Y, et al. Effect of oxygen concentration on the corrosion behavior of Cr-coated Ni alloy in supercritical water oxidation environment[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2022, 191: 105783.
- [40] JING G L, LUAN M M, DU W T, et al. Treatment of oily sludge by advanced oxidation process[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, 67(8): 2217-2221.
- [41] 周立峰. 超临界水氧化技术处理油田有机废液 [J]. *化学工程与装备*, 2022(12): 290-291.
ZHOU L F. Supercritical water oxidation technology for treating oilfield organic waste liquid[J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2022(12): 290-291 (in Chinese).
- [42] LIU T L, YU T, GAO G N, et al. Research progress of supercritical water oxidation technology for oily sludge treatment[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 804(4): 042009.
- [43] AKIYA N, SAVAGE P E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water[J]. *ChemInform*, 2002, 33(43): 293.
- [44] LI Y H, WANG S Z, XU T T, et al. Novel designs for the reliability and safety of supercritical water oxidation process for sludge treatment[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 149: 385-398.
- [45] YAO G H, CHEN Z, CHEN Q, et al. Behaviors of organic and heavy metallic pollutants during supercritical water oxidation of oil-based drill cuttings[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2018, 229(3): 102.

- [46] WANG G Y, WANG L, LI L H, et al. Oil diffusion mathematical model in oily sludge particle under supercritical water environment[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2023, 443: 130348.
- [47] CHEN Z, CHEN Z L, YIN F J, et al. Supercritical water oxidation of oil-based drill cuttings[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2017, 332: 205-213.
- [48] CUI B C, LIU S Z, CUI F Y, et al. Lumped kinetics for supercritical water oxidation of oily sludge[J]. [Process Safety and Environmental Protection](#), 2011, 89(3): 198-203.
- [49] CHEN Z, XIONG L K, ZHANG P, et al. Tube explosion during continuous supercritical water oxidation of sludge: An incident investigation[J]. [Process Safety and Environmental Protection](#), 2024, 181: 131-142.
- [50] QIAN L L, MA W Y, FANG D, et al. Corrosion characteristics of Fe, Ni and Ti based alloys near the critical point of water and during supercritical water gasification and oxidation of municipal sludge[J]. [The Journal of Supercritical Fluids](#), 2024, 212: 106337.
- [51] 刘倩. 含辅助燃料的油泥超临界水热处置及重金属稳定化研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2022.
- LIU Q. Supercritical hydrothermal treatment and heavy metal stabilization of oil sludge containing auxiliary fuel[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2022 (in Chinese).