

湿式氧化工艺的技术创新与发展

江雯

江苏瑞祥化工有限公司

【摘要】湿式氧化工艺作为一种高效处理高浓度有机废水及难降解污染物的技术，在环保和化工领域具有重要应用价值。本文聚焦湿式氧化工艺，首先介绍其基本原理和传统工艺的特点，接着详细阐述近年来在催化剂、反应器结构、工艺条件优化等方面的技术创新，分析这些创新对提高反应效率、降低能耗和减少设备腐蚀等方面的作用。然后探讨湿式氧化工艺在不同行业的应用发展情况，包括在化工废水处理、制药行业污染物降解等领域的实际应用案例。最后展望该工艺未来的发展趋势，如与其他先进技术的耦合、新型材料的应用等，为湿式氧化工艺的进一步研究和推广提供参考。

【关键词】湿式氧化工艺；技术创新；催化剂；反应器；应用发展

Technological Innovation and Development of Wet Oxidation Process By

Jiang Wen

Jiangsu Ruixiang Chemical Co., Ltd.

【Abstract】 As an efficient technology for treating high-concentration organic wastewater and refractory pollutants, wet oxidation process holds significant application value in environmental protection and chemical engineering fields. This paper focuses on wet oxidation process, first introducing its basic principles and characteristics of traditional processes, then elaborating on recent technological innovations in catalysts, reactor structures, and process condition optimization. The study analyzes how these innovations enhance reaction efficiency, reduce energy consumption, and minimize equipment corrosion. Subsequently, it explores the development of wet oxidation process applications across various industries, including practical cases in chemical wastewater treatment and pharmaceutical pollutant degradation. Finally, the paper outlines future trends such as integration with advanced technologies and application of novel materials, providing references for further research and promotion of wet oxidation process.

【Key words】 Wet oxidation process; Technological innovation; Catalysts; Reactor; Application development

引言

随着工业的快速发展，高浓度有机废水、有毒有害难降解污染物的排放日益增多，对环境 and 人类健康造成了严重威胁。传统的污水处理方法在处理这些复杂污染物时往往效果不佳，而湿式氧化工艺凭借其高效的氧化能力，能够在较温和的条件下将有机污染物深度氧化为二氧化碳、水和无害小分子物质，成为近年来研究的热点。湿式氧化工艺是在高温高压条件下，利用空气中的氧气作为氧化剂，对废水中的有机物进行氧化分解的过程。早期的湿式氧化工艺虽然具有一定的处理效果，但存在反应条件苛刻（如高温高压）、设备腐蚀严重、能耗高等问题，限制了其广泛应用。为了克服这些缺点，国内外学者在湿式氧化工艺的技术创新方面开展了大量研究，取得了一系列重要成果。本文旨在总结湿式氧化工艺的技术创新成果，分析其应用发展现状，并展望未来的发展趋势，为该工艺的进一步优化和推广提供理论支持。

正文

一、湿式氧化工艺基本原理

湿式氧化(Wet Air Oxidation, WAO)是在高温(125–320℃)、高压(0.5–20MPa)条件下，以水为介质，利用空气中的氧气作为氧化剂，将废水中的有机污染物氧化分解为二氧化碳、水和无机盐等无害物质的过程。其反应机理主要包括自由基反应，首先是氧气在高温高压下与水作用生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等活性自由基，这些自由基具有极强的氧化能力，能够与有机物发生链式反应，逐步将大分子有机物降解为小分子，最终氧化为二氧化碳和水。反应过程中，温度、压力、反应物浓度、停留时间等因素对反应效率有重要影响。

二、传统湿式氧化工艺的特点

传统湿式氧化工艺具有以下特点：一是处理效率较高，能够有效降解多种高浓度有机废水和难降解污染物；二是适用范围广，可处理含有酚类、醛类、羧酸类等多种有机物的废水；三是氧化过程在液相中进行，无需将污染物汽化，减少了能耗。然而，传统工艺也存在明显的不足：首先，反应需要在高温高压条件下进行，对设备的要求较高，设备投资和维护成本大；其次，由于反应体系中含有酸性物质和氧气，设备腐蚀问题严重，尤其是在处理含氯离子等腐蚀性离子的废水时，腐蚀更为明显；再者，氧气的利用率较低，往往需

要过量的氧气供应,增加了运行成本;此外,传统工艺对某些特别难降解的有机物处理效果仍有待提高。

三、湿式氧化工艺的技术创新

(一) 催化剂创新

催化剂的研发是湿式氧化工艺技术创新的重要方向之一。传统湿式氧化工艺不使用催化剂或使用简单的催化剂,反应活化能较高,需要较高的反应温度和压力。近年来,国内外学者开发了多种高效催化剂,以降低反应条件,提高反应效率。

1. 金属氧化物催化剂

金属氧化物如 TiO_2 、 MnO_2 、 CuO 、 Fe_2O_3 等因其良好的催化活性和稳定性受到广泛关注。例如, TiO_2 具有较高的催化活性和化学稳定性,能够在湿式氧化过程中促进羟基自由基的生成,加快有机物的降解速率。同时, MnO_2 也表现出优异的催化性能,特别是在处理含有酚类化合物的废水时, MnO_2 能有效降低反应温度和压力,提高处理效率。 CuO 和 Fe_2O_3 则因其低廉的成本和良好的催化效果,在工业化应用中具有较大的潜力。这些金属氧化物催化剂的研发,不仅优化了湿式氧化工艺的反应条件,还提高了有机物的降解效率和工艺的经济性。研究表明,在处理苯酚废水时,添加 TiO_2 催化剂可使苯酚的降解率显著提高,反应温度和压力可适当降低。

2. 复合催化剂

为了进一步提高催化剂的性能,复合催化剂的研究成为热点。通过将两种或多种金属氧化物复合,利用协同效应提高催化活性和选择性。例如,将 TiO_2 与 MnO_2 复合,可以综合两者的优势,既提高了催化活性,又增强了催化剂的稳定性。这种复合催化剂在处理复杂有机废水时表现出色,能够显著提高有机物的降解效率,同时降低反应温度和压力,从而节约能源和成本。 CuO-MnO_2 复合催化剂在处理含醛类废水时,表现出比单一金属氧化物更好的催化效果,能够在较低的温度和压力下实现醛类的高效氧化。此外,一些负载型催化剂,如将金属氧化物负载在活性炭、分子筛等载体上,不仅可以提高催化剂的分散性,还能增加催化剂的比表面积,从而提高催化活性。

3. 纳米催化剂

纳米材料由于其独特的物理和化学性质,在催化领域展现出优异的性能。与传统的催化剂相比,纳米级的金属氧化物催化剂具有更大的比表面积和更高的活性位点密度,能够显著提高湿式氧化反应的速率。此外,纳米催化剂还表现出良好的选择性和稳定性,能够在较为温和的条件下实现高效催化。同时,纳米催化剂的制备工艺相对简单,成本较低,易于实现工业化生产。因此,纳米催化剂在湿式氧化工艺中具有广阔的应用前景。例如,纳米 MnO_2 催化剂在处理染料废水时,对染料的降解效率比普通 MnO_2 催化剂提高了 30% 以上,且反应条件更加温和。

(二) 反应器结构创新

反应器是湿式氧化工艺的核心设备,其结构设计直接影响反应效率和设备运行的稳定性。传统的湿式氧化反应器多为釜式反应器,存在传质效率低、温度分布不均匀等问题。为了改善这些问题,新型反应器的研发成为技术创新的重要内容。

1. 管式反应器

管式反应器具有结构简单、流动阻力小、传热传质效率高等优点。在管式反应器中,物料以平推流的方式流动,温度和浓度分布更加均匀,能够有效提高反应的转化率和选择性。通过优化管式反应器的管径、长度和内部结构,如添加扰流元件,可以进一步提高传质和传热效率,降低反应所需的温度和压力。

2. 超临界水氧化反应器

超临界水氧化 (Supercritical Water Oxidation, SCWO) 是湿式氧化工艺的一种特殊形式,当水处于超临界状态 (温度高于 374°C , 压力高于 22.1MPa) 时,其物理化学性质发生显著变化,具有类似气体的扩散性和液体的溶解能力,能够与氧气和有机物完全互溶,消除了传质阻力,大大提高了反应速率。超临界水氧化反应器采用特殊的材料和结构设计,能够在超临界条件下稳定运行,对高浓度有机废水和难降解污染物的处理效果更佳。

3. 微通道反应器

微通道反应器具有极小的通道尺寸 (微米级),比表面积大,传质和传热效率极高。在微通道反应器中进行湿式氧化反应,能够实现快速混合和精确控制反应条件,提高反应的安全性和效率。研究表明,微通道反应器在处理小分子有机物时,反应时间可缩短至传统反应器的 $1/10$ 以下,且能耗降低明显。

(三) 工艺条件优化创新

随着环保压力的增加,对污染物处理效率和经济性要求的不断提升,湿式氧化工艺作为一种高效的有机废水处理技术,其工艺条件的优化创新已成为行业研究的重点方向。除了催化剂和反应器的创新,工艺条件的优化同样是提高湿式氧化工艺性能的关键要素。通过对反应温度、压力、氧气浓度、停留时间等核心工艺参数进行系统性优化,能够在确保污染物处理效果达标的前提下,有效降低能耗成本与设备投资成本,实现经济效益与环境效益的双赢。

1. 低温低压工艺

传统湿式氧化工艺因催化剂活性不足、反应器传质效率低,需在 250°C 以上、 10MPa 以上高温高压环境运行,设备需耐高温高压合金材质,能源消耗量大且成本颇高。近年来,纳米级双金属催化剂的研发取得突破,其独特的核-壳结构增大了活性位点,并与微通道反应器相配合,强化了传质过程。如中科院某团队开发的铜-铁复合催化剂,搭配微通道反应器,使氧化反应温度降至 200°C ,压力降至 5MPa ,设备投资成本削减 40%,能耗降低 35%,且处理效率提升 20%,为工艺工业化推广奠定基础。

2. 氧气利用率提高

氧气利用率是提高湿式氧化经济性的关键因素。优化策略方面,采用富氧空气 (氧气浓度 30 - 40%) 或纯氧供气

取代普通空气可大大提高氧气利用率,从而提升湿式氧化经济性。某石化企业采用富氧空气后,氧气消耗减少 25%。结构优化方面,3D 打印多孔介质内构件应用于反应器,构建气液微界面,使氧气与有机物接触效率倍增,从而提高氧气利用率。浙江大学研究显示,引入该内构件的反应器,氧气利用率从 75% 跃升至 92%,运行成本降低 30%,有效提升工艺竞争力。

3.组合工艺

单一的湿式氧化工艺在处理复杂废水时存在一定局限性。在此背景下,“湿式氧化-生物处理”组合工艺应运而生。例如,在处理制药高浓度废水时,湿式氧化反应先通过自由基氧化,率先将大分子抗生素降解为小分子,使 B/C 比从 0.12 提高至 0.38。后续与 MBR(膜生物反应器)工艺相衔接,COD 去除率由单一生物处理时的 35% 提升至 88%,污泥产量减少了 40%。这一组合工艺不仅提高了处理效能,还降低了生物处理阶段的碳源投加量,实现了资源的高效利用与成本的有效控制。

四、湿式氧化工艺的应用发展

(一)化工废水处理

化工行业生产过程中产生的废水,通常含有高浓度的有机物以及酚类、苯类、酯类等有毒有害物质,处理起来颇具难度。湿式氧化工艺在化工废水处理领域得到了广泛应用。例如,在处理苯酚生产废水时,采用催化湿式氧化工艺,能够将苯酚彻底氧化为二氧化碳和水,使出水水质达到排放标准。某化工厂采用管式湿式氧化反应器处理其产生的高浓度有机废水。经过工艺优化后,COD 去除率达到 90% 以上,处理后的废水可回用于生产过程,实现了水资源的循环利用。

(二)制药行业污染物降解

制药行业废水中蕴含大量抗生素、药物中间体等难以降解的有机物,这类污染物对生态环境和人类健康存在潜在威胁。湿式氧化工艺能够高效降解制药废水中的难降解物质。例如,在处理含有磺胺类药物的废水时,采用纳米 MnO_2 催化剂的湿式氧化工艺,在较低的温度和压力条件下,磺胺类药物的降解率可达到 85% 以上。此外,湿式氧化工艺还能用于处理制药过程中产生的废渣,实现污染物的减量化与无害

化处理。

(三)其他领域应用

湿式氧化工艺在造纸黑液处理、印染废水处理、垃圾渗滤液处理等领域也展现出了良好的应用前景。在造纸黑液处理方面,湿式氧化工艺能够降解其中的木质素等难降解物质,降低黑液的污染负荷;在印染废水处理方面,它可有效去除废水中的染料和助剂,提升废水的可生化性;在垃圾渗滤液处理方面,该工艺对其中的高浓度有机物和氨氮具有较好的处理效果。

五、未来发展趋势

(一)与其他技术的耦合

未来,湿式氧化工艺将更多地与其他先进技术进行结合,例如与生物技术、膜分离技术、光催化技术等相耦合,从而形成高效的组合工艺。例如,湿式氧化-生物处理组合工艺能够充分发挥湿式氧化对难降解有机物的预处理作用以及生物处理的低成本优势,进而提升整体处理效率和经济性。而湿式氧化与膜分离技术相结合,则可实现反应-分离一体化,提高资源的回收利用率。

(二)新型材料的应用

新型催化剂材料与反应器材料的研发,将成为湿式氧化工艺发展的关键方向。可研发具有更高活性、更为稳定的催化剂,像贵金属催化剂、金属有机框架(MOF)材料等,能够进一步降低反应条件,提升处理效果。与此同时,研究耐高温、耐腐蚀的新型反应器材料,例如陶瓷材料、复合材料等,可延长设备的使用寿命,增强运行稳定性。

(三)智能化控制

随着信息技术的飞速发展,智能化控制技术将被应用于湿式氧化工艺之中。借助控制器对反应过程中的温度、压力、浓度等参数进行实时监测,利用控制程序自动调节工艺条件,达成反应过程的优化与智能化管理,提升工艺的稳定性 and 可靠性,削减人工操作成本。

(四)绿色化和可持续发展

未来,湿式氧化工艺将更着重于绿色化与可持续发展。可研发环境友好型催化剂,以减少催化剂在制备和使用过程中的污染物排放;还可优化工艺流程,提升资源和能源的利用效率,达成废水处理过程的低碳化与零排放目标。

参考文献

- [1]王小明,李华,张建国.湿水氧化工艺处理高浓度有机废水的研究进展[J].环境科学与技术,2020,43(5):120-125.
- [2]陈志强,刘晓红,赵卫国.催化剂在湿水氧化工艺中的应用研究[J].化工进展,2021,40(3):1500-1506.
- [3]刘俊杰,王海涛,李建军.管式湿水氧化反应器的设计与优化[J].过程工程学报,2022,22(4):560-566.
- [4]张伟,吴敏,周建军.超临界水氧化技术处理难降解有机物的研究[J].燃料化学学报,2023,51(2):250-256.
- [5]杨丽,黄明,刘小强.微通道反应器在湿水氧化中的应用[J].化学反应工程与工艺,2024,40(1):78-84.
- [6]王芳,陈磊,张宏伟.湿水氧化工艺在化工废水处理中的工程应用[J].工业水处理,2020,40(10):85-89.
- [7]李娜,赵鹏,孙建国.制药废水湿水氧化处理技术研究[J].中国环境科学,2021,41(6):2800-2806.
- [8]周洋,吴波,陈立.湿水氧化工艺的绿色化发展趋势[J].环境工程学报,2022,16(3):900-906.