

项目公示内容

拟提名类别及等次：2019 年度国家技术发明二等奖

1. 项目名称：污染物高效转化资源化的电化学水处理新技术原理与应用

2. 提名单位： 黑龙江省科学技术厅

3. 项目简介：

我国每年污水量已超过 700 亿吨，其中超过 200 亿吨属于高浓度、重污染有机废水，有机物浓度高，污染物成分复杂，水质、水量不够稳定；由于在工艺中常常使用无机盐类物质，此类废水盐度也较高，这些特点导致有机工业废水常规处理难达标排放。因此，通过采取强化技术，提高废水生物降解效能及典型有毒污染物去除效率，强化生物处理过程中有机物转化效率、对二级出水中难降解有机物进行深度净化，是解决此类问题的重要技术途径。本项目正是针对有机工业废水处理这一国家重大需求，开展理论研究、技术创新与工程实践。项目基于电化学原理，研发出了多项针对不同水质的电化学水处理技术，包括电化学强化生物处理转化技术、电催化氧化强化污染物高效去除的电极材料与装备，研究成果在多座有机工业废水处理工程中应用，为解决工业废水处理这一难题做出了贡献。

本项目的发明点如下：（1）微生物电解强化污染物转化方法：针对工业污水厌氧处理工艺有机物能量浓度低、提取困难等问题，开发出微生物电解强化污染物去除剂能量原位利用技术。阐明了碳基电极表面掺杂对微生物电子传递和电催化能力的强化作用，开发基于电极微界面的污染物降解强化调控技术，建立了新型材料设计、制备和评价方法，研发出碳基电极材料修饰和制备新技术，实现了在微生物处理过程中应用电化学技术强化污染物高效降解及能量原位利用。（2）电催化氧化强化污染物转化方法：阐明了电催化电极材料与效能关系，建立了溶胶凝胶法纳米结构钛基 SnO_2 梯度膜电极制备方法及溶剂热法钛基 SnO_2 纳米团簇电极制备方法；发明了外源杂质掺杂铈原子稳定化技术，阐明了稀土元素掺杂对 SnO_2 涂层结构和效能影响，建立了铈原子稳定化技术；研发出了中间层及钛纳米管原位制备技术，建立了电极寿命及效能的工艺调控策略，研发出了两类电催化氧化半导体电极材料，实现了难降解有机物高效强化转化。（3）电化学污水处理装备：针对难降解有机物高效转化，研发出了电化学催化氧化强化污染物转化及高效电混凝电化学装备；建立了低成本大批量微生物电解强化系统电极材料的制备方法，构建了厌氧折流板/微生物电解强化和光/电化学/微生物强化耦合系统。

本项目发明了电催化电极材料结构调控方法，实现了电催化效能的半定量调

控；通过对电极/微生物界面电子传递过程的深入研究，建立了生物催化氧化强化方法与技术。项目发表学术论文 105 篇，其中 SCI 收录论文 79 篇，EI 收录 26 篇，授权国家发明专利 10 项。成果应用效能表明电化学技术高效稳定、易于调控、构建灵活、成本低廉、可实现微生物电子转移及污染物降解强化，实现了装备系列化、自动化、智能化、模块化的处理工艺，保证处理达标排放。有机工业废水处理能耗大，出水达标难，已成为我国生态环境恶化的主要原因。本项目研究成果规模化应用后，对水处理行业会产生重要、颠覆性影响，具有显著的经济效益、环境效益和社会效益。该发明成果属于国内领先，相关内容曾获黑龙江省技术发明一等奖 1 项（2010 年）和教育部自然科学一等奖 1 项（2014 年）。

4. 客观评价：

（1）发明点 1：微生物电解强化污染物转化方法

本项目的电极材料氮掺杂技术被 *J. Mater. Chem. A*(2013, 1: 7222-7228, 影响因子 9.931)和 *Sci. Rep.*(2015, 5, 影响因子 4.122)杂志中多篇文章引用。*ACS Appli. Mater. Inter.*(2014, 6: 7464-7470, 影响因子 8.097)评论到：氮掺杂碳粉催化剂不仅具有处理含硫废水的潜力而且能降低制备成本。*Mater. Horiz.*(2016, 3: 382-401, 影响因子 13.183)中引用本文并给予评价：在合成掺杂 N 的石墨时引入的氧物质可以保护催化 C-N 基团免受质子攻击，解释了其作为氧还原催化剂的稳定性。

本项目建立的微生物电解强化原位盐度脱除技术被发表在 *Energ. Environ. Sci.*(2014, 7: 3921-3933, 影响因子 30.067)的综述文章认为该技术的循环进水盐度去除模式对微生物脱盐系统的发展进程有重要启发意义。发表在 *Water Res.*(2015, 75: 164-187, 影响因子 7.051)的综述文章对本技术“以循环液的方式调节 pH 值，保持阳极微生物的活性提高了系统性能”的研究给予正面评价。发表在 *Bioresour. Technol.*(2016, 215: 274-284, 影响因子 5.807)的综述文章提到本技术中的循环液方式，在不额外添加缓冲溶液的条件下使 pH 值保持稳定，提高系统性能，对脱盐效果的调控有积极作用。

（2）发明点 2：电催化氧化强化污染物高效转化方法

课题组在 *Water Res.*(2003)、*Chemosphere*(2008)和 *J. Hazard. Mater.* (2011 和 2012)上发表的关于 Ti/SnO₂ 电极催化性能研究论文，被 SCI 正面引用 345、93、29 和 32 次，成为关于电催化材料研究方面的重要文献。

发表在 *Appl. Catal. B-Environ*(2005, 59: 259-266, 影响因子 11.698)的一篇文章引用了本组 *Water Res.*发表的文章，用来说明电化学方法是用于降解高毒性和难生物降解有机物的最好方法；发表在 *Chem. Rev.*(2009, 109: 6541-6596, 影响因子 52.613)的文章两处引用了该研究成果，对本研究中采用的 5 种不同类型的电极性能进行了近 300 字的详细描述，肯定了课题组关于 SnO₂ 电极性能的研究结论，如“一些芳香环容易打开，苯酚降解为醌和氢醌或者脂肪酸，如马来酸等”，“某些中间产物的电催化降解过程更为缓慢”等，充分说明了本工作的研究价值。发表在 *Environ. Sci. Technol.*(2009, 43:1480-1486, 影响因子 6.653)的文章引用课题组 *Chemosphere* 研究结果，将该结果作为通过稀土元素掺杂提高电极材料电催化性

能的代表性工作。而 *Appl. Catal. B-Environ*(2012, 111-112: 317-325, 影响因子 11.698)同样引用本研究结果,对研究工作给予了肯定,指出稀土元素作为有效掺杂组分,能够有效提高电极催化性能,并通过对比 Sb-SnO_2 和铈掺杂的 Sb-SnO_2 电极降解苯酚和染料的性能进一步肯定了该工作。发表在 *Chem. Rev.*(2015, 115: 13362-13407, 影响因子 52.613)的综述文章针对多数报道中仅以阳极氧化反应推测污染物降解路径的缺点,提出了结合阴、阳极反应解析污染物去除路径的重要性。引用本研究结果指出“ Ti/SnO_2 阳极降解丙草胺时,阴极副产物的还原反应使丙草胺得去除路径更加复杂,丙草胺的反应途径包括了阳极的羟基化反应及阴极的脱氯反应”。

课题组还就电化学研究成果出版了《电化学技术在环境工程中的应用》一书,2010年出版了我国首部针对高效电催化电极的专著《环境电催化电极-结构与性能与制备》,并受邀参加电化学专著“*Electrochemistry for the Environment*”中有关电催化电极设计与制备部分的编写(Elsevier, 2009)和“*Encyclopedia of Applied Electrochemistry*”中关于应用 SnO_2 电极进行有机废水电化学处理部分的撰写(Springer, 2012)。课题组的研究成果得到了国内外同行的认可。

(3) 发明点 3: 电化学污水处理装备

发表于 *Biosens. Bioelectron.*的文章(2015, 68: 135-141, 影响因子 8.173)充分肯定本项目中的厌氧折流板微生物电解强化耦合系统,指出“高浓度底物容易导致有机酸在细菌细胞内的大量积累,产电菌群微生物可以利用这些有机酸同时在系统内产生电流循环”,并给予了正面评价;在 *J. Mater. Chem. A* 发表的文章(2013, 1: 12587-12594, 影响因子 9.931)指出“大多数生物电化学强化系统采用商品化石墨基阳极,然而这些材料细菌粘附性差、降解强化效率低”,并肯定了本耦合系统中“通过颗粒化或纤维刷状碳基电极来增加接触表面积”的做法;发表于 *Environ. Sci. Technol.*(2012, 46: 11451-11458, 影响因子 6.653)的文章赞同本系统的特点“有机污染物的降解和能量的回收可以用这种循环持久的方式得以实现”。这些引用和评价,均足以说明本耦合系统的构建得到了相关领域学者的认可和承认。

Chem. Commun.(2016, 52, 2533, 影响因子 6.290)充分肯定本项目构建的光催化/微生物电解强化系统用于解决环境污染问题。*Appl. Catal. B-Environ*(2015, 164: 82-91, 影响因子 11.698)中对本文耦合生物阴极光电催化电池用于脱氮给出正面评价。*J. Power Sources*(2016, 324: 368-377, 影响因子 6.945)中指出了本耦合系统在甲基橙脱色和最大功率密度方面均得到很好的效果。*Water Res.* (2016, 102: 428-435, 影响因子 7.051)中肯定了本系统将光催化与生物电化学系统结合在降低成本和提高产能方面的特征。

5. 应用情况:

项目组基于电化学原理,研发出了多项针对不同水质的电化学水处理技术,包括电化学强化生物处理转化技术和电催化氧化强化污染物高效去除技术,并开发了多套电化学水处理装备。整体研究成果已在多处有机工业废水处理工程中应用,已建立示范工程 4 座,电化学装备均运行良好,可提高废水 COD 去除率,使企业废水达标排放,不但避免了因排放不达标而停产限产的问题,而且节省了

排污费，具有重要的经济效益、环境和社会效益。

序号	应用单位名称	应用技术名称	应用的起止时间	应用单位联系人/电话	新增利润(万元)
1	青海爱迪旺环保科技有限公司	污染物高效转化电催化电极材料	2013.12—2017.03	孙雷 /13304653406	184
2	江苏宜兴艾科森生态环卫设备有限公司	高效电催化电极材料	2014.01—2016.12	周小康 /13901531926	266
3	哈尔滨云水工大环保科技股份有限公司	电化学强化污染物高效转化技术	2014.01—2017.03	远立江 /13904513682	300
4	哈尔滨云水工大环保科技股份有限公司	电化学强化厌氧微生物高效转化技术	2014.01—2017.03	远立江 /13904513682	200

6. 主要知识产权目录:

获授权国家发明专利 10 项:

- (1) ZL200610010182.6, 一种纳米结构形稳阳极的制备方法
- (2) ZL200610010184.5, 稀土掺杂钛基 SnO₂ 电催化电极的制备方法
- (3) ZL201110125963.0, 电极材料和空气阴极微生物燃料电池的阴极材料及其制作方法
- (4) ZL201410760686.4, 微生物燃料电池耦合间歇曝气生物滤池复合系统
- (5) ZL201410765349.4, 一种用于同步脱氮除碳的滴滤式生物阴极微生物电化学系统
- (6) ZL201310142689.7, 一种微生物燃料电池电能原位利用的硫酸盐处理系统及其使用方法
- (7) ZL201110136655.8, 一种用于同步产电脱盐的连续流微生物燃料电池组
- (8) ZL201110132611.8, 一种提高微生物燃料电池镍基体空气阴极材料性能的方法
- (9) ZL200810063876.5, 折流板空气阴极微生物燃料电池
- (10) ZL201410680823.3, 一种光催化和微生物复合阳极燃料电池系统

7. 主要完成人: 冯玉杰, 任南琪、张照韩、韩洪军、刘峻峰、于艳玲、何伟华、李达

8. 主要完成单位: 哈尔滨工业大学