



山东省科学院激光研究所

Laser Institute of Shandong Academy of Sciences

纳米零价铁原位生成技术及在难降解废水预处理、深度处理中的应用

山东省科学院激光研究所 王国庆



- 单位简介
- 纳米零价铁原位生成技术
- 纳米零价铁制备及反应机理
- 纳米零价铁制备工艺对比
- 纳米零价铁在废水深度处理中的应用
- 纳米零价铁在废水深度处理中的应用
- 合作意向

单位简介

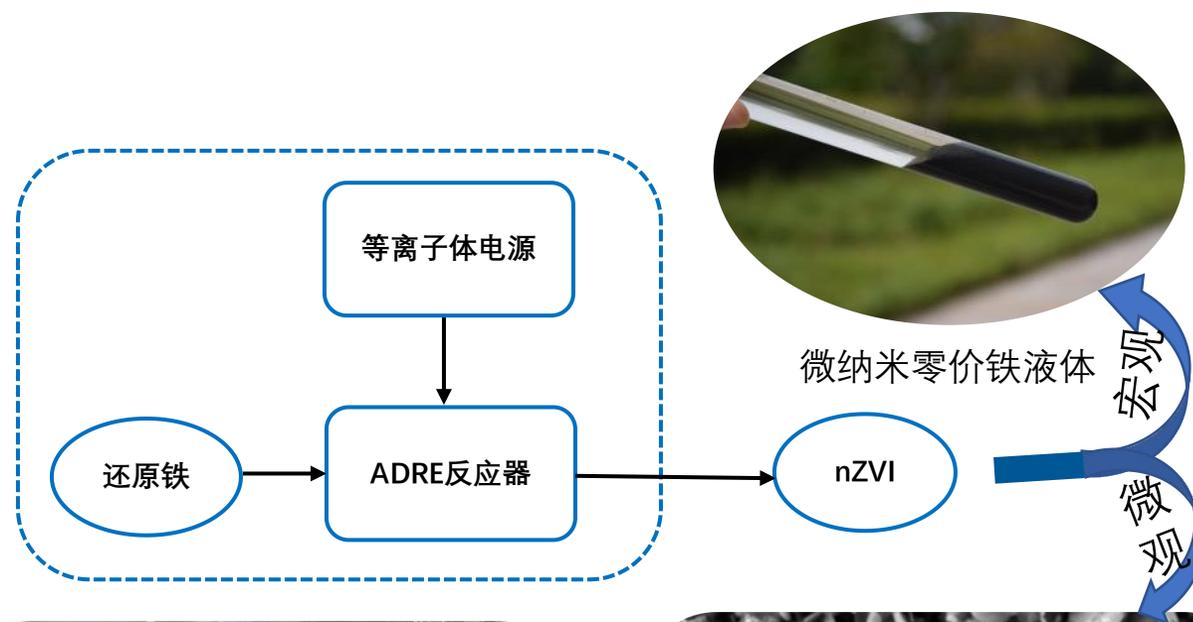
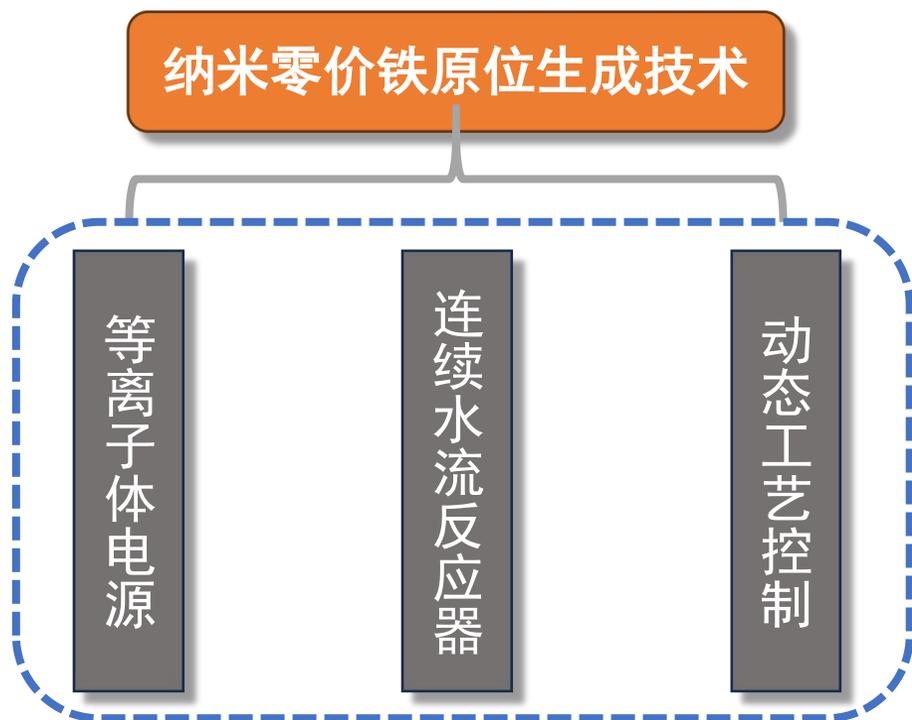
山东省科学院激光研究所 隶属于齐鲁工业大学（山东省科学院），在山东济宁、济南、青岛三地设有研发中心，2018年成立齐鲁工业大学光电工程国际化学院，与英国、德国、澳大利亚、法国、日本、立陶宛等20多个国家建立技术交流与合作，拥有10个国际联合实验室。



CONAP技术：等离子体纳米零价金属原位生成技术
环境领域应用：纳米零价铁（nZVI）

废水深度处理技术等领域。已完成专利授权10余项，并承担多项国家、省、市级项目。

纳米零价铁原位生成技术

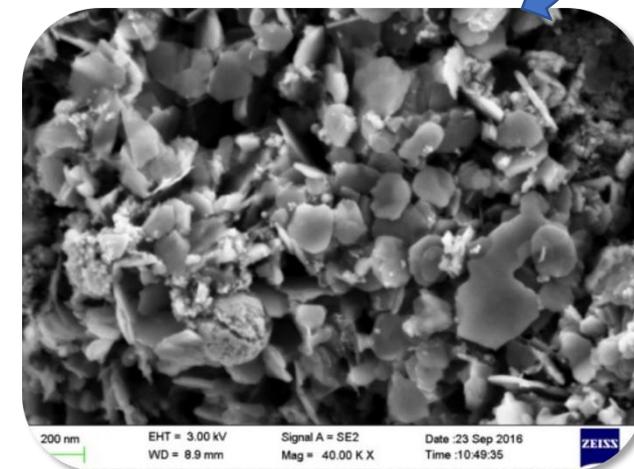


微纳米零价铁原位制备优势

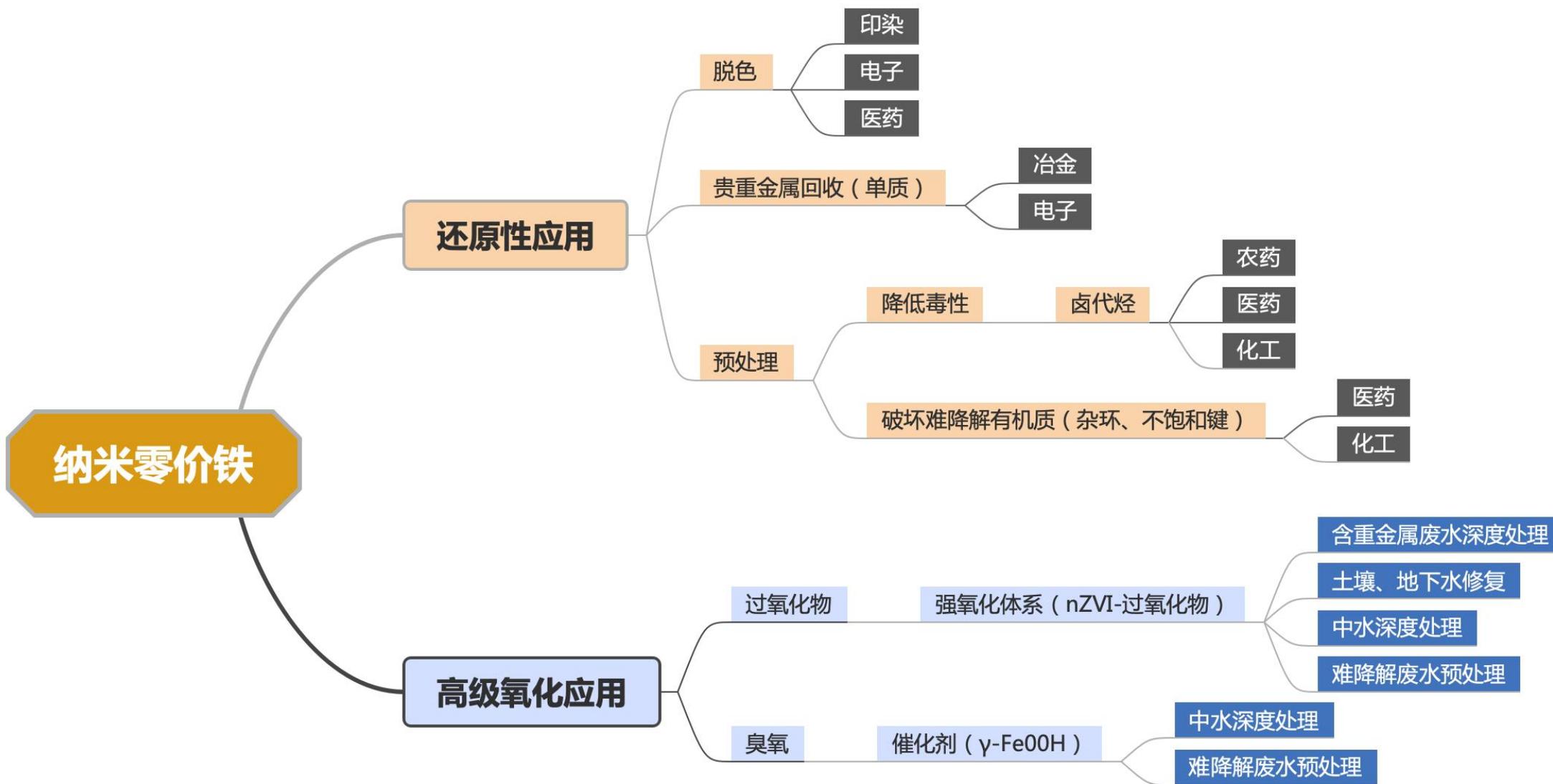
- 没有贮存、运输、干燥环节，不易团聚、不易氧化，不存在安全问题；
- 每 kg nZVI制备成本10-20元。



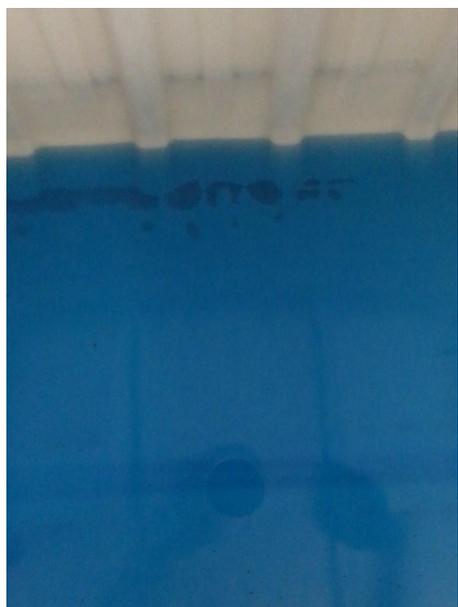
重金属废水深度处理



微纳米零价铁扫描电镜



还原性应用



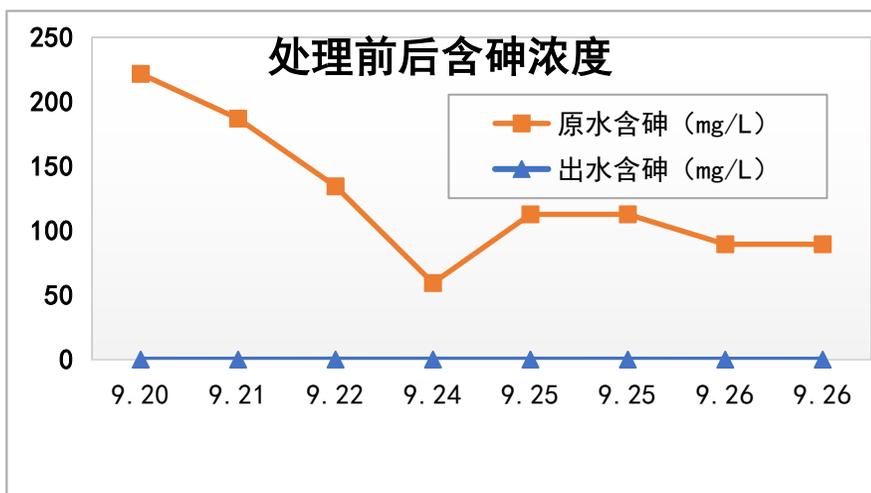
左：化学镀铜废水 右：纳米铁置换铜
AT&S（重庆）化学镀铜废水处理现场

**（泉州）染料废水脱色对比（30min）
原水色度：2000倍，脱色后：25倍，

高级氧化-含砷废水深度处理

云锡**砷业建立了国内第一套基于纳米铁原位生成技术的“含砷废水深度处理示范平台”，日处理含砷废水120m³，处理出水砷含量小于0.03mg/L。（国标要求≤0.1mg/L）

原水	出水	去除率(%)
221.66	0.022	99.99
186.96	0.012	99.99
134.42	0.054	99.96
59.40	0.031	99.95
112.69	0.038	99.97
112.69	0.024	99.98
89.50	0.01	99.99
89.50	0.0079	99.99



高级氧化-化学镀铜镍废水深度处理

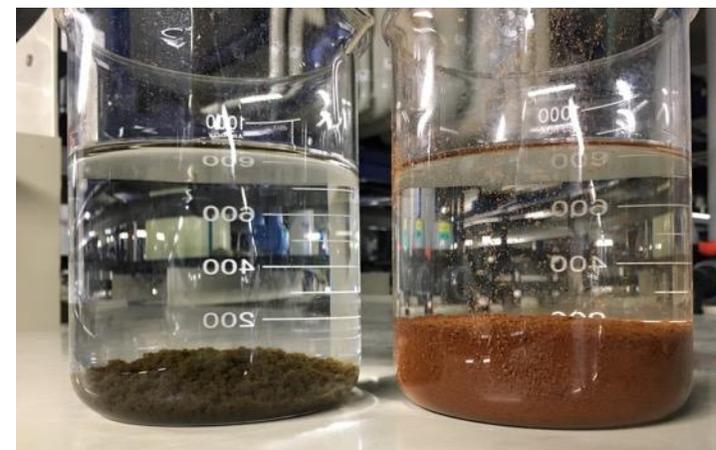


项目：**** (重庆) 有限公司化学镀铜镍废水深度处理 (苹果工厂)

时间	编号	反应时间 (h)	水量 m ³	H ₂ O ₂		nZVI		摩尔比	原水				处理后水				去除率%		
				投加量 (L)	吨废水用量 (L/m ³)	投加量 (g)	吨废水用量 (g/m ³)		镍 mg/L	铜 mg/L	TOC mg/L	PH	镍 mg/L	铜 mg/L	TOC mg/L	PH	镍	铜	TOC
中试																			
2月17日	0217-3-1	6	10	85.11	8.51	4620.00	462.00	12.00	3.3130	67.3500	434.80	11.17	0.0000	0.0525	39.61	11.71	100.000%	99.922%	90.890%
	0217-3-2	8											0.0000	0.0806	40.40	11.73	100.000%	99.880%	90.708%
	0217-3-3	10											0.0000	0.0525	40.90	11.67	100.000%	99.922%	90.593%
	0217-3-4	12											0.0000	0.0744	41.00	11.95	100.000%	99.890%	90.570%
2月19日	0219-3-1	8	15	340.43	22.70	4620.00	308.00	48.00	18.9400	341.0000	1545.00	3.52	0.0000	0.1300	197.60	11.33	100.000%	99.962%	87.210%
	0219-3-2	10											0.0000	0.0500	191.70	11.33	100.000%	99.985%	87.592%
	0219-3-3	12											0.0000	0.0400	152.20	11.42	100.000%	99.988%	90.149%
	0219-3-4	14											0.0000	0.0600	144.40	11.42	100.000%	99.982%	90.654%
2月21日	0221-3-1	8	15	77.37	5.16	3360.00	224.00	15.00	5.7700	37.0500	478.00	10.76	0.0300	0.2740	75.53	10.43	99.480%	99.260%	84.199%
	0221-3-2	10											0.0200	0.1070	77.43	10.62	99.653%	99.711%	83.801%
	0221-3-3	12											0.0190	0.0660	74.34	10.80	99.671%	99.822%	84.448%
	0221-3-4	14											0.0140	0.0580	74.23	10.64	99.757%	99.843%	84.471%
2月22日	0222-3-1	8	15	78.66	5.24	3360.00	224.00	15.25	3.3270	72.7200	385.90	11.21	0.0280	0.1790	62.94	10.95	99.158%	99.754%	83.690%
	0222-3-2	10											0.0240	0.1260	58.27	10.82	99.279%	99.827%	84.900%
	0222-3-3	12											0.0210	0.1030	52.39	10.82	99.369%	99.858%	86.424%
	0222-3-4	14											0.0190	0.0760	43.23	10.77	99.429%	99.895%	88.798%
2月23日	0223-3-1	6	15	76.73	5.12	2940.00	196.00	17.00	3.7840	89.2300	459.50	11.18	0.0234	0.2267	111.60	11.27	99.382%	99.746%	75.713%
	0223-3-2	8											0.0406	0.2510	98.62	11.26	98.927%	99.719%	78.538%
	0223-3-3	10											0.0280	0.1465	85.04	11.17	99.260%	99.836%	81.493%
	0223-3-4	12											0.0073	0.0774	73.76	11.34	99.807%	99.913%	83.948%
2月24日	0224-3-1	6	15	82.53	5.50	3360.00	224.00	16.00	4.9450	95.3300	715.90	11.24	0.0360	0.1830	201.40	10.61	99.272%	99.808%	71.868%
	0224-3-2	8											0.0510	0.1750	149.10	10.74	98.969%	99.816%	79.173%
	0224-3-3	10											0.0330	0.0990	139.60	10.80	99.333%	99.896%	80.500%
	0224-3-4	12											0.0280	0.2150	125.30	10.58	99.434%	99.774%	82.498%
3月5日	0305-3-1	6	17.5	81.99	4.69	3430.00	196.00	15.57	3.7800	826.1000	383.80	10.93	0.0387	0.1001	55.15	10.54	98.976%	99.988%	85.631%
	0305-3-2	8											0.0369	0.0871	51.65	10.54	99.024%	99.989%	86.542%
	0305-3-3	10											0.0482	0.1137	50.26	10.50	98.725%	99.986%	86.905%
	0305-3-4	12											0.0246	0.0629	49.79	10.56	99.349%	99.992%	87.027%
3月6日	0306-3-1	6	17.5	68.00	3.89	3430.00	196.00	12.91	13.6000	132.8000	379.90	10.92	0.0180	0.2290	27.93	9.57	99.868%	99.828%	92.648%
	0306-3-2	8											0.0430	0.1280	80.88	10.56	99.684%	99.904%	78.710%
	0306-3-3	10											0.0510	0.1050	79.97	10.47	99.625%	99.921%	78.950%
	0306-3-4	12											0.0430	0.1010	81.93	10.59	99.684%	99.924%	78.434%

成本及产泥量对比

工艺	名称	吨水用量	单价	金额	成本	备注
CONAP技术	H ₂ O ₂ (35%)	5.83L	3.5元/L	20.4元	22.29元/吨废水	
	nZVI (原位)	196g	5元/kg	0.98元		
	制备能耗	0.91kw	1元/kw	0.91元		
	污泥产率	936g	1000元/T	1元	1元/吨废水	委外成本
工厂运行工艺	重捕剂	3元	28元/kg	84元	84元/吨废水	
	污泥产率	5000g	1000元/T	5元	5元/吨废水	委外成本



污泥量对比
左: CONAP工艺, 右: 工厂重捕剂工艺



化学镀铜镍废水中试现场

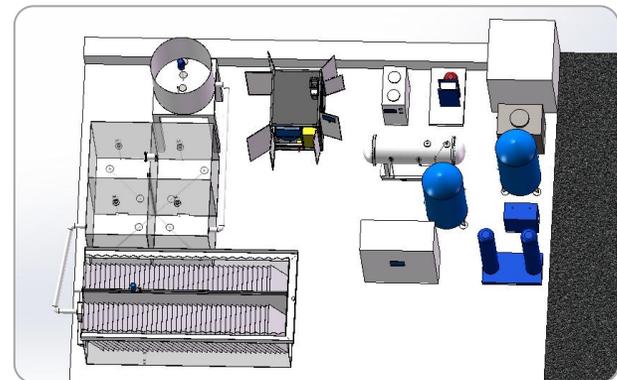
吨水处理成本降低 73.5 %，污泥委外成本降低 80 % (污泥中铜含量超过5%，原污泥按固体危废处置，污泥组成改善后，第三方可对该污泥按铜含量有偿收购)

纳米零价铁催化臭氧工艺

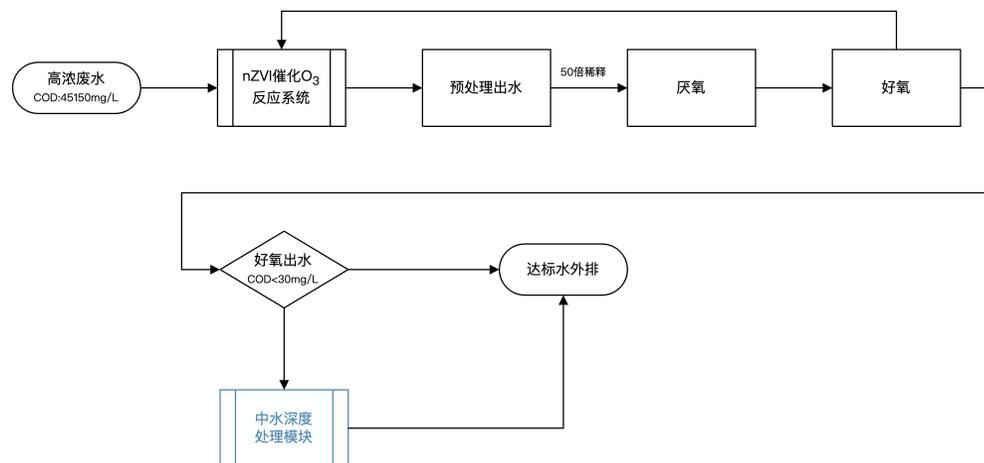
- γ -FeOOH在臭氧氧化中具有良好的催化特性;
- 纳米零价铁介入的臭氧氧化, 催化氧化效果优于常规颗粒催化剂。

纳米零价铁催化臭氧的优势分析

- 纳米零价铁与臭氧接触纳米铁表面形成 γ -FeOOH, 纳米零价铁强大的比表面积为系统提供了更多的催化接触面积;
- 纳米零价铁较强的吸附性将难降解物质吸附于表面为纳米铁、污染物、臭氧提供了更多的接触反应几率;
- 纳米零价铁单次投加量2‰, 每天补充少于5%;
- 结合常规的混凝沉淀工艺, 本技术适用于常规工艺升级改造。



**污水厂高难废水预处理工艺流程





纳米零价铁催化臭氧案例

**焦化集团焦化废水的深度处理

类目	COD			TOC			nZVI	O ₃ 用量
	浓度	去除量	去除率	浓度	去除量	去除率		
	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%	‰	L/h
金能10	182.2	--	--	76.17	--	--	--	--
金能11	81.8	100.4	55.10%	--	--	--	2‰	16
金能12	67.4	114.8	63.01%	27.04	49.13	64.50%	2‰	16
金能21	135.2	47	25.80%	36.44	39.73	52.16%	2‰	6.6
泰山10	57	--	--	21.73	--	--	--	--
泰山11	24.3	32.7	57.37%	--	--	--		16
泰山12	22.6	34.4	60.35%	8.289	13.441	61.85%	2‰	16
泰山21	59.3	-2.3	-4.04%	12.79	8.94	41.14%	2‰	6.6
泰山00	4332	--	--	1029	--	--	--	--
泰山01	3231	1101	25.42%	832.4	196.6	19.11%	2‰	6.6

注：纳米零价铁催化臭氧技术刚刚起步，暂无已完成案例，目前与日照***污水厂合作进行高浓度污水预处理工艺调整，设备已准备就绪。

知识产权



<p>证书号第 5149623 号</p> <h3>发明专利证书</h3> <p>发明名称：一种含磷有机废水的处理方法</p> <p>发明人：陈建伟; 王国民; 丁蔚; 谢先存; 程飞; 刘连杰; 徐开宝; 李旭东</p> <p>专利号: ZL 2020 1 0300817.6</p> <p>专利申请日: 2020年04月16日</p> <p>专利权人: 山东科学院激光研究所</p> <p>地址: 272000 山东省济宁市任城区海川路9号高新区产学研基地 83号楼B座</p> <p>授权公告日: 2022年05月13日 授权公告号: CN 116470511 B</p> <p>局长 申长雨 申长雨</p> <p>2022年05月13日</p>	<p>证书号第 18937300 号</p> <h3>实用新型专利证书</h3> <p>实用新型名称：一种具有冗余安全的特种电机回路的解耦</p> <p>发明人：贾中晋; 王国民; 高建斌; 李海明; 李海; 董宝华; 董全</p> <p>专利号: ZL 2019 2 0794292.0</p> <p>专利申请日: 2019年03月29日</p> <p>专利权人: 山东科学院激光研究所</p> <p>地址: 272000 山东省济宁市任城区海川路9号高新区产学研基地 83号楼B座</p> <p>授权公告日: 2020年03月24日 授权公告号: CN 210184439 U</p> <p>局长 申长雨 申长雨</p> <p>2022年04月05日</p>	<p>证书号第 16156142 号</p> <h3>实用新型专利证书</h3> <p>实用新型名称：一种立式磁环安装工装</p> <p>发明人：刘连杰; 丁蔚; 郭建伟; 贾中晋; 程飞; 王国民; 谢先存; 徐开宝; 李旭东</p> <p>专利号: ZL 2021 2 2753896.5</p> <p>专利申请日: 2021年11月11日</p> <p>专利权人: 山东科学院激光研究所</p> <p>地址: 272000 山东省济宁市任城区海川路9号高新区产学研基地 83号楼B座</p> <p>授权公告日: 2022年04月05日 授权公告号: CN 216172408 U</p> <p>局长 申长雨 申长雨</p> <p>2022年05月03日</p>	<p>证书号第 16407616 号</p> <h3>实用新型专利证书</h3> <p>实用新型名称：一种制备纳米金属粒子的反应器</p> <p>发明人：刘连杰; 丁蔚; 郭建伟; 贾中晋; 程飞; 王国民; 谢先存; 李旭东</p> <p>专利号: ZL 2021 2 3079451.3</p> <p>专利申请日: 2021年12月09日</p> <p>专利权人: 山东科学院激光研究所</p> <p>地址: 272000 山东省济宁市任城区海川路9号高新区产学研基地 83号楼B座</p> <p>授权公告日: 2022年05月03日 授权公告号: CN 216422358 U</p> <p>局长 申长雨 申长雨</p> <p>2022年05月03日</p>	<p>证书号第 11212007 号</p> <h3>实用新型专利证书</h3> <p>实用新型名称：一种颗粒自动上料设备</p> <p>发明人：王旭; 郭建伟; 丁蔚; 王国民; 谢先存; 刘连杰; 徐开宝; 程飞; 李旭东</p> <p>专利号: ZL 2019 2 2504059.0</p> <p>专利申请日: 2019年12月29日</p> <p>专利权人: 山东科学院激光研究所</p> <p>地址: 272000 山东省济宁市任城区海川路9号高新区产学研基地 83号楼B座</p> <p>授权公告日: 2020年08月11日 授权公告号: CN 211219880 U</p> <p>局长 申长雨 申长雨</p> <p>2022年08月11日</p>	<p>证书号第 11214220 号</p> <h3>实用新型专利证书</h3> <p>实用新型名称：一种颗粒自动上料设备</p> <p>发明人：王旭; 郭建伟; 丁蔚; 王国民; 谢先存; 刘连杰; 徐开宝; 程飞; 李旭东</p> <p>专利号: ZL 2019 2 2506032.4</p> <p>专利申请日: 2019年12月19日</p> <p>专利权人: 山东科学院激光研究所</p> <p>地址: 272000 山东省济宁市任城区海川路9号高新区产学研基地 83号楼B座</p> <p>授权公告日: 2020年08月11日 授权公告号: CN 211225398 U</p> <p>局长 申长雨 申长雨</p> <p>2022年08月11日</p>
--	---	---	--	--	--

中华人民共和国国家版权局
计算机软件著作权登记证书

证书号：软著登字第9040621号

软件名称：含重金属离子废水深度处理系统上位机控制软件 V1.0

著作权人：山东科学院激光研究所

开发完成日期：2021年08月12日

首次发表日期：2021年09月10日

权利取得方式：原始取得

权利范围：全部权利

登记号：2022SR0086422

根据《计算机软件保护条例》和《计算机软件著作权登记办法》的规定，经中国版权保护中心审核，对以上事项予以登记。

<p>证书号第 4448796 号</p> <h3>发明专利证书</h3> <p>发明名称：一种阴极压力缸下视面偏置电机自启动装置</p> <p>发明人：陈建伟; 王国民; 丁蔚; 谢先存; 程飞; 刘连杰; 徐开宝; 李旭东</p> <p>专利号: ZL 2019 1 0811436.7</p> <p>专利申请日: 2019年06月29日</p> <p>专利权人: 山东科学院激光研究所</p> <p>地址: 272000 山东省济宁市任城区海川路9号高新区产学研基地 83号楼B座</p> <p>授权公告日: 2021年05月13日 授权公告号: CN 110568222 B</p> <p>局长 申长雨 申长雨</p> <p>2022年07月08日</p>	<p>证书号第 16915792 号</p> <h3>实用新型专利证书</h3> <p>实用新型名称：一种无动力自动送料制备纳米金属粒子一体装置</p> <p>发明人：郭建伟; 谢先存; 刘连杰; 丁蔚; 王国民; 徐开宝; 李旭东</p> <p>专利号: ZL 2021 2 2472927.3</p> <p>专利申请日: 2021年10月14日</p> <p>专利权人: 山东科学院激光研究所</p> <p>地址: 250000 山东省济宁市高新区孙村片区孙村路1699-3号</p> <p>授权公告日: 2022年04月29日 授权公告号: CN 216910247 U</p> <p>局长 申长雨 申长雨</p> <p>2022年04月29日</p>	<p>证书号第 16399236 号</p> <h3>实用新型专利证书</h3> <p>实用新型名称：一种电絮凝联合原生化处理制备的含磷废水处理系统</p> <p>发明人：郭建伟; 丁蔚; 刘连杰; 谢先存; 王国民; 徐开宝; 李旭东</p> <p>专利号: ZL 2021 2 2527601.6</p> <p>专利申请日: 2021年10月20日</p> <p>专利权人: 山东科学院激光研究所</p> <p>地址: 250000 山东省济宁市高新区孙村片区孙村路1699-3号</p> <p>授权公告日: 2022年04月29日 授权公告号: CN 216430924 U</p> <p>局长 申长雨 申长雨</p> <p>2022年04月29日</p>	<p>证书号第 11977541 号</p> <h3>实用新型专利证书</h3> <p>实用新型名称：一种含磷有机废水处理系统</p> <p>发明人：郭建伟; 丁蔚; 王国民; 程飞; 谢先存; 刘连杰; 徐开宝; 李旭东</p> <p>专利号: ZL 2020 2 0664793.X</p> <p>专利申请日: 2020年04月29日</p> <p>专利权人: 山东科学院激光研究所</p> <p>地址: 272000 山东省济宁市任城区海川路9号高新区产学研基地 83号楼B座</p> <p>授权公告日: 2020年08月25日 授权公告号: CN 211999245 U</p> <p>局长 申长雨 申长雨</p> <p>2022年08月25日</p>	<p>证书号第 11202233 号</p> <h3>实用新型专利证书</h3> <p>实用新型名称：一种磁性颗粒定量上料设备</p> <p>发明人：王旭; 谢先存; 刘连杰; 王国民; 郭建伟; 程飞; 丁蔚; 徐开宝; 李旭东</p> <p>专利号: ZL 2019 2 2296548.2</p> <p>专利申请日: 2019年12月19日</p> <p>专利权人: 山东科学院激光研究所</p> <p>地址: 272000 山东省济宁市任城区海川路9号高新区产学研基地 83号楼B座</p> <p>授权公告日: 2020年08月25日 授权公告号: CN 211337541 U</p> <p>局长 申长雨 申长雨</p> <p>2022年08月25日</p>	<p>证书号第 16839878 号</p> <h3>实用新型专利证书</h3> <p>实用新型名称：一种纳米制备设备及工业废水中试系统</p> <p>发明人：王国民; 郭建伟; 丁蔚; 董明; 曹中晋</p> <p>专利号: ZL 2022 2 0473918.8</p> <p>专利申请日: 2022年03月07日</p> <p>专利权人: 山东科学院激光研究所</p> <p>地址: 272000 山东省济宁市任城区海川路9号高新区产学研基地 83号楼B座</p> <p>授权公告日: 2022年08月28日 授权公告号: CN 218037467 U</p> <p>局长 申长雨 申长雨</p> <p>2022年07月13日</p>
--	---	---	--	--	--

中华人民共和国国家版权局
计算机软件著作权登记证书

证书号：软著登字第9040619号

软件名称：含重金属离子废水深度处理系统控制软件 V1.0

著作权人：山东科学院激光研究所

开发完成日期：2021年08月06日

首次发表日期：2021年09月10日

权利取得方式：原始取得

权利范围：全部权利

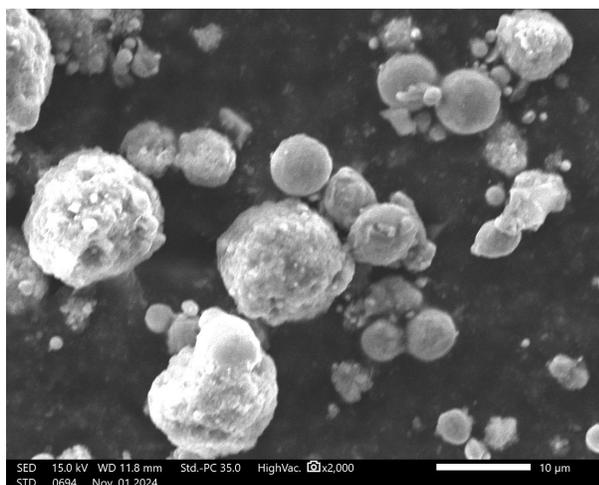
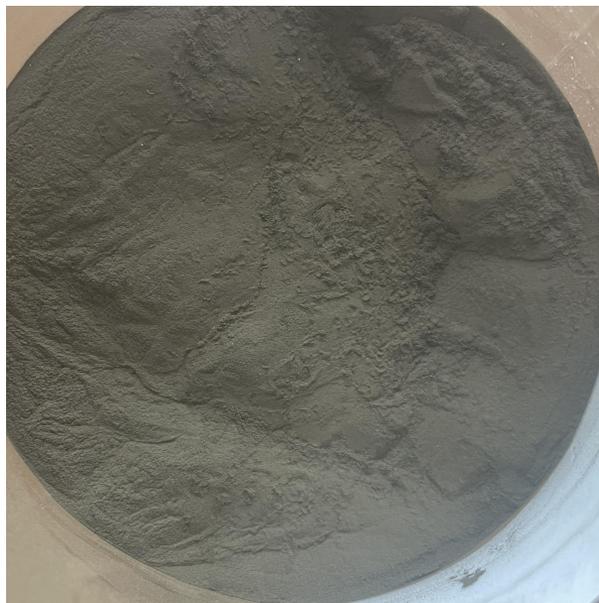
登记号：2022SR0086420

根据《计算机软件保护条例》和《计算机软件著作权登记办法》的规定，经中国版权保护中心审核，对以上事项予以登记。

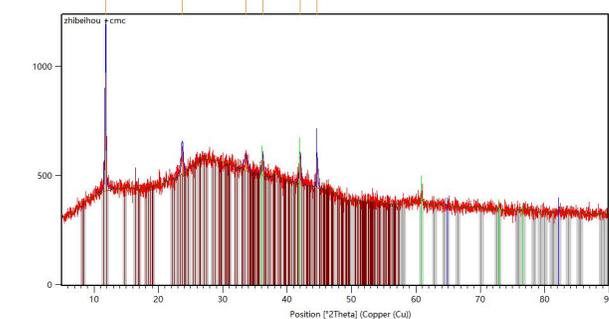
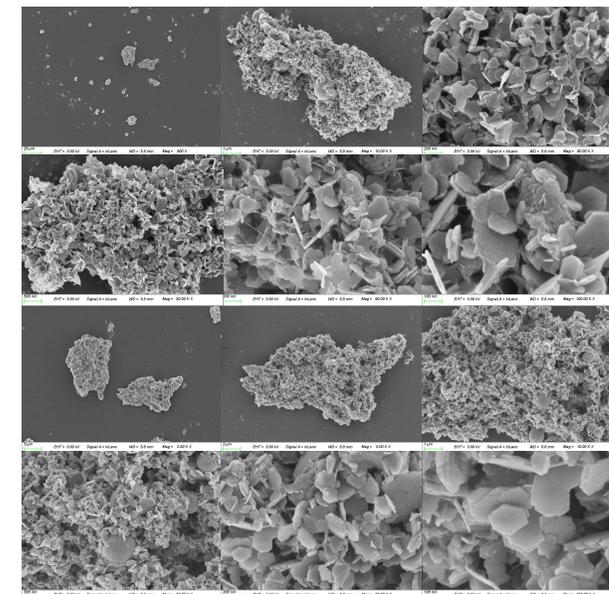
纳米金属粒子原位制备技术拓展应用

- 纳米零价铁催化臭氧工艺研发
 - 适用于大量污水的预处理和深度处理
 - PH适用范围更广4-9
 - 不会对污水的TDS产生影响
- 纳米零价铁降解卤代有机物
 - 消除毒性，提高污水可生化性
- 硝酸盐脱氮研究
 - 硝酸盐→氮气
 - 转化率 $\geq 70\%$
 - 下一目标 $\geq 90\%$

nZVI干品制备



CMC-nZVI



No.	Visi.	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant [%]	Display Color
1	✓	96-900-6602	Iron	Fe2.00	56	15	Blue
2	✓	96-101-1199	Magnetite	Fe4.00 O4.00	37	36	Green
3	✓	96-901-6458	Hematite	Fe2.00 O1.80	5	15	Gray
4	✓	96-901-5060	Schwertmannite	Fe16.00 O32.00	8	44	Maroon

合作及服务方向

1. 重金属废水深度处理项目的新建或提标改造
2. 难降解废水的可生化降解及中水深度处理
3. 纳米铁或微纳米铁的基础研究
4. 对低成本纳米铁或微纳米铁有需求
5. 利用纳米零价铁进行地下水/土壤修复的应用研究



王国庆
山东 济宁



扫一扫上面的二维码图案，加我为朋友。



山东省科学院激光研究所

Laser Institute of Shandong Academy of Sciences

谢谢！

山东省科学院激光研究所

王国庆