



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105762394 B

(45)授权公告日 2019.05.14

(21)申请号 201610166002.7

H01M 8/0289(2016.01)

(22)申请日 2016.03.22

H01M 8/06(2016.01)

C02F 3/34(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105762394 A

(56)对比文件

CN 102329007 A,2012.01.25,

CN 103964583 A,2014.08.06,

(43)申请公布日 2016.07.13

(73)专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区100084信箱82

分箱清华大学专利办公室

审查员 王敏

(72)发明人 黄霞 左魁昌 陈熹 梁鹏

张潇源

(74)专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限

公司 11372

代理人 刘烽 桑胜梅

(51)Int.Cl.

H01M 8/16(2006.01)

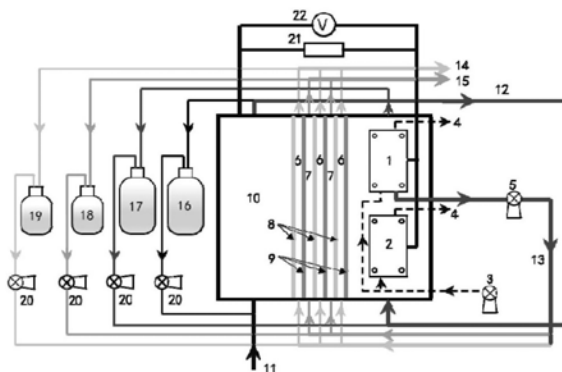
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种过滤型阴极微生物脱盐电池及其应用

(57)摘要

本发明涉及一种微生物脱盐电池,其特征在于,所述微生物脱盐电池包括过滤型阴极模块,并且所述过滤型阴极模块主要由导电微滤膜构成。本发明还涉及该微生物脱盐电池的应用。



1. 一种微生物脱盐电池在污水处理中的应用,其特征在于,所述微生物脱盐电池包括阳极室、阴极室以及位于阳极室和阴极室之间的脱盐膜堆;所述脱盐膜堆内设有交替的阳离子交换膜和阴离子交换膜,其中靠近阳极的为阳离子交换膜,靠近阴极的为阴离子交换膜;所述微生物脱盐电池包括过滤型阴极模块,并且所述过滤型阴极模块包括导电微滤膜;其中,污水先进入阳极室,再进入阴极室,最终进入脱盐膜堆。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述导电微滤膜的孔径在0.08-1.5微米之间。

3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述导电微滤膜的孔径在0.1-1微米之间。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述导电微滤膜的孔径在0.3-0.7微米之间。

5. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述导电微滤膜由碳基材和/或金属基材制得。

6. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述微生物脱盐电池为堆叠式微生物脱盐电池。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的应用,其特征在于,所述阳极室内包括阳极,所述阳极上附着有产电微生物;所述阴极室内包括阴极,所述阴极包括过滤型阴极模块和任选的产电型空气阴极模块。

8. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述阳离子交换膜和阴离子交换膜之间填充有混合的阴阳离子交换树脂。

9. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,所述产电型空气阴极模块为由碳布基材和/或碳毡基材制得的空气阴极。

10. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,所述阳极由活性炭颗粒、石墨颗粒和碳毡中的一种或多种制得,所述活性炭颗粒、石墨颗粒和碳毡的等效粒径在3-10mm的范围内。

11. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述阳离子交换膜和所述阴离子交换膜均为电渗析离子交换膜,其厚度为0.2-0.5mm,透过率不小于90%,并且爆破强度不小于0.3MPa。

一种过滤型阴极微生物脱盐电池及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电池,尤其涉及一种微生物电池。本发明还涉及该电池的应用。

背景技术

[0002] 传统的污水处理需要消耗大量能量,其中传统活性污泥法处理城市污水每吨水的能耗大约为0.2-0.4kW,导致仅城市污水处理能耗占到国家总能耗的1-3%。而另一方面,污水中的有机物含有大量的化学能,污水中化学能的能量密度大约为1.93kW/m³,远高于污水处理需要消耗的能量。然而,在传统活性污泥法对污水的处理过程中,这部分有机物的化学能通常被直接氧化成二氧化碳,或者转化成为剩余污泥,并没有得到很好的回收和利用。

[0003] 微生物脱盐电池(Microbial Desalination Cell,MDC)作为一种新型的生物电化学技术,能够同时实现污水处理、产电、脱盐。其基本原理是在产电微生物的作用下,阳极净化污水并将污水中有机物的化学能转化为电能,阴极实现氧气的还原,而中间脱盐腔体则在内部电场作用下实现含盐水的淡化。由于具有这些特点,近些年微生物脱盐电池受到了全球学者的广泛关注,其性能也得到了大幅度提高。其中性能最优且最具实用潜力的构型是树脂填充型堆叠式MDC,其具有以下优点:

[0004] (1) 电流效率高:堆叠式的构型可以实现一个电子的移动推动多对离子的迁移脱盐。

[0005] (2) 内阻低:填充的阴阳离子交换树脂可以降低反应器内阻,促进产电从而强化脱盐。

[0006] 然而,传统堆叠式微生物脱盐电池也具有一些缺点:

[0007] (1) 脱盐过程中同时需要多种水体,包括阳极液(污水)、含盐水以及阴极液,增加了MDC的运行复杂性,限制了其应用领域及使用范围。

[0008] (2) 会同时产生多种出水,包括阳极液出水、阴极液出水以及浓水出水,因而其淡水产率一般较低,不利于淡水资源的回收利用。

[0009] (3) 除了淡水出水之外对其他出水处理效果差,比如无法对其阳极出水和阴极出水的悬浮物及盐分进行去除,导致其阳极和阴极出水水质一般较差。

发明内容

[0010] 针对上述堆叠式MDC存在的问题,本发明将堆叠式MDC和导电微滤膜结合,研发了一种全新的过滤型阴极微生物脱盐电池。

[0011] 本发明的一个目的在于,提供一种微生物脱盐电池,其特征在于,所述微生物脱盐电池包括过滤型阴极模块1,并且所述过滤型阴极模块1包括导电微滤膜。

[0012] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述导电微滤膜的孔径在0.08-1.5微米之间,优选在0.1-1微米之间,更优选在0.3-0.7微米之间。

[0013] 微滤膜作为一种多孔分隔材料,其孔径较小。由于其孔径小、孔隙率高、厚度薄等特点,因此,微滤膜能够截留固体悬浮物、细菌以及一些大分子量胶体等物质。

[0014] 传统微生物脱盐电池中的产电型空气阴极模块只具备产电功能,不具备污水过滤性能。而本发明使用导电微滤膜作为阴极模块,可以起到导电、过滤和氧气还原的作用,能同时进行污染物的截留及产电。

[0015] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述过滤型阴极模块包括导电微滤膜、阴极集电体、模块框体、模块进气口、模块出气口和模块出水口,所述模块框体上有可与外部连通的部分(例如有可与外部连通的孔或者穿孔板),在该可与外部连通的部分上包覆有所述导电微滤膜,或者是通过模块进气口或模块出气口与外部连通。本发明的过滤型阴极模块的一个具体的实施方式的结构示意图可例如参见图2(A)。

[0016] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述导电微滤膜由碳基材和/或金属基材制得。其应具有导电、氧气还原以及污水过滤的功能。

[0017] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述微生物脱盐电池为堆叠式微生物脱盐电池。

[0018] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述微生物脱盐电池包括阳极室、阴极室以及位于阳极室和阴极室之间的脱盐膜堆;所述阳极室内包括阳极,所述阳极上附着有产电微生物;所述阴极室内包括阴极,所述阴极包括过滤型阴极模块1和任选的产电型空气阴极模块2;所述脱盐膜堆内设有交替的阳离子交换膜8和阴离子交换膜9,其中靠近阳极的为阳离子交换膜8,靠近阴极的为阴离子交换膜9。其中,所述“靠近”是一个相对的概念。靠近阳极是指距离阳极的距离比距离阴极的距离较近。靠近阴极是指距离阴极的距离比距离阳极的距离较近。

[0019] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述阳离子交换膜8和阴离子交换膜9之间分别填充有混合的阴阳离子交换树脂。所述混合的阴阳离子交换树脂是指在填充之前,先将阳离子交换树脂和阴离子交换树脂混合所得到的混合的阴阳离子交换树脂。即,先将阳离子交换树脂和阴离子交换树脂混合得到混合的阴阳离子交换树脂,再将该混合的阴阳离子交换树脂填充到阳离子交换膜8和阴离子交换膜9之间,使得所述阳离子交换膜8和阴离子交换膜9之间分别填充有混合的阴阳离子交换树脂。在所述阳离子交换膜8和阴离子交换膜9之间分别填充有混合的阴阳离子交换树脂可以降低反应器的内阻。

[0020] 在本发明的一个优选的实施方式中,当污水从阳极进入阴极最终进入中间脱盐膜堆时,阳极的产电微生物能实现对有机物的降解,阴极的导电微滤膜能实现对污水中固体颗粒和细菌的拦截,中间的脱盐膜堆能实现对污水中盐分的脱除。

[0021] 在本发明的一个优选的实施方式中,污水从中间堆叠式脱盐腔体出来之后,被分为淡水和浓水。其中淡水已经实现了有机物和盐分的去除,以直接进行水资源的回收利用。浓水中收集了大部分盐分和营养物质,可以用于盐分和其他有用物质的回收。

[0022] 本发明通过使用导电微滤膜作为阴极模块,可以克服传统堆叠式微生物脱盐电池的缺点。原因如下:(1)由于运行中污水先进入阳极再进入阴极最终进入中间脱盐膜堆,其仅需要污水作为唯一的水体输入,结构简单、应用广泛;(2)该过滤型阴极微生物脱盐电池最终仅产生浓水出水和淡水出水,且淡水出水体积可以控制在10%以下,使得淡水具有很高的产水率(>90%);(3)由于采用过滤型阴极对污水进行过滤,其最终浓水和淡水中的有机物和悬浮固体基本得到了完全去除,水质质量高。

[0023] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述产电型空气阴极模块2为由碳布基材和/

或碳毡基材制得的空气阴极。该产电型空气阴极只具备氧气还原产电的功能。

[0024] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述过滤型阴极模块为过滤型空气阴极模块。该过滤型空气阴极模块同时具备氧气还原产电以及污水过滤的功能。

[0025] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述阳极由活性炭颗粒、石墨颗粒和碳毡中的一种或多种制得,所述活性炭颗粒、石墨颗粒和碳毡的等效粒径在3-10mm的范围内,优选在3-5mm的范围内。

[0026] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述阳离子交换膜8和所述阴离子交换膜9中的至少一种为电渗析离子交换膜,其厚度为0.2-0.5mm,透过率不小于90%,并且爆破强度不小于0.3MPa。

[0027] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述混合的阴阳离子交换树脂为强酸性阳离子交换树脂和强碱性阴离子交换树脂的混合物,或者弱酸性阳离子交换树脂和弱碱性阴离子交换树脂的混合物。

[0028] 本发明的另一个目的在于,通过根据上述微生物脱盐电池在污水处理中的应用。

[0029] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述污水为城市污水、工业废水等。

[0030] 本发明的有益效果在于:由于采用了导电微滤膜作为过滤型阴极模块,本发明的微生物脱盐电池(1) 仅需一种污水输入,运行简单、适用面广;(2) 仅产生淡水和少量浓水,淡水产率高;(3) 淡水和浓水水质好:淡水中几乎去除了所有的有机物和盐分,浓水中几乎去除了所有的有机物且浓缩了大部分盐分和营养物质。

附图说明

[0031] 图1为过滤型空气阴极微生物脱盐电池的示意图(箭头表示其运行流程)。其中:1-导电过滤型阴极模块;2-产电型空气阴极模块(1和2一起构成阴极);3-曝气泵;4-空气出口;5-阴极过滤液排出泵;6-浓室(内填充混合阴阳离子交换树脂);7-淡室(内填充混合阴阳离子交换树脂);8-阳离子交换膜;9-阴离子交换膜(6、7、8和9一起构成脱盐膜堆);10-阳极室(内可填充活性炭颗粒、石墨颗粒、块状碳毡、或碳刷作为阳极材料);11-阳极进水(污水);12-阳极出水(阴极进水);13-阴极过滤液(浓淡室进水);14-浓室出水;15-淡室出水;16-阳极液循环瓶;17-阴极液循环瓶;18-淡水循环瓶;19-浓水循环瓶;20-循环泵;21-外部电阻;22-电压采集系统。

[0032] 图2是阴极模块的示意图。(A) 为过滤型阴极模块的示意图,(B) 为产电型空气阴极模块的示意图。其中:1-导电微滤膜;2-金属集电网;3-空气进口;4-空气出口;5-阴极室中的污水;6-阴极过滤液;7-可拆卸阴极接头;8-产电空气阴极。

[0033] 图3为采用实际污水连续运行120小时过程中过滤型空气阴极微生物脱盐电池的运行效果图。(A) 为表示运行过程中阳极出水、阴极出水、浓水出水以及淡水出水的化学需氧量(COD)浓度的折线图;(B) 为表示运行过程中阳极进水、阳极出水、阴极出水、浓水出水以及淡水出水的平均COD浓度及电导率的条形图。

具体实施方式

[0034] 下面结合非限制性的具体实施例对本发明作进一步说明,但本发明的保护范围并不局限于下述实施例。

[0035] 实施例1

[0036] 如图1所示制备本发明的微生物脱盐电池。其阳极室的尺寸为 $20 \times 7 \times 3$ cm(空床体积为420mL),内填充柱状颗粒活性炭直径和长度分别为2mm和5mm,活性炭颗粒的集电材料为钛网。

[0037] 阴阳极之间设有三对阳离子交换膜(2.0mol/kg,上海上化公司)和阴离子交换膜(1.8mol/kg,上海上化公司)构成的膜堆,共组成3个浓室和2个淡室。其中浓室和淡室的尺寸均为 $20 \times 7 \times 0.5$ cm,厚度为0.5cm,膜面积为 140cm^2 ,体积为70mL。浓室和淡室中均填充混合阳离子交换树脂(Na型,4.2mmol/g,国药集团)和阴离子交换树脂(C1型,3.0mmol/g,国药集团),其颗粒粒径为0.5-1.0mm,其混合填充重量比例为1:1.4。

[0038] 该微生物脱盐电池阴极室的尺寸为 $20 \times 7 \times 6$ cm(空床体积为840mL),内部安装2个过滤型空气阴极模块和6个产电型空气阴极模块。每个过滤型空气阴极模块和产电型空气阴极模块的尺寸均为 $4.6 \times 7.8 \times 0.5$ cm,每个模块含有两片阴极材料,每片材料的有效面积为 35.9cm^2 ,一个模块的有效阴极膜面积均为 71.8cm^2 ,整个阴极8个模块的总有效面积为 574.4cm^2 。对于每个过滤型空气阴极模块,其底部均设置有空气入口和过滤液出口,其顶部均设置有空气出口,运行过程中阴极液由外通过过滤膜进入模块内部,再从底部过滤液出口排出,与此同时空气则由下向上进入模块实现产电。对于每个产电型空气阴极模块,其底部均设置有空气入口,其顶部均设置有空气出口,运行时空气由下向上进入模块,实现产电。8个阴极模块连接在一起作为阴极,再通过外部电路与阳极相连。

[0039] 实施例2

[0040] 使用实施例1的微生物脱盐电池处理污水。

[0041] 运行过程中采用实际城市污水(COD:250-620mg/L,氨氮:30-50mg/L,总氮:40-50mg/L,电导率:900-1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$),运行方式为推流式。即污水先以35mL/h的速度进入阳极(阳极空床水力停留时间为12h),实现有机物的初步去除。之后阳极出水进入阴极,在阴极导电微滤膜的作用下进一步去除悬浮颗粒物、细菌以及大分子有机物。接着阴极过滤液以9:1的流速分别进入淡室(31.5mL/h)和浓室(3.5mL/L),实现盐分在淡室的脱除和在浓室的浓缩。与此同时,阳极液、阴极液、以及浓水和淡水分别连接外部循环瓶进行循环,以强化水体传质速度。

[0042] 实验过程中定时测定阳极出水、阴极出水、浓室出水以及淡室出水的COD、电导率、pH等指标,实验结果如图3所示。

[0043] 从图3可以看出,污水经过阳极之后,阳极出水COD从612.7mg/L降低到了69.1%,去除率达到了88.7%。经过过滤型阴极过滤之后,阴极出水COD进一步降低到了14.9mg/L,COD去除率达到了97.6%。而在最终的出水中,淡水出水的COD去除率达到了97.2%,脱盐率达到了93.6%,淡水COD和电导率分别仅为16.9mg/L和0.068mS/cm,达到了一级反渗透出水的标准。而浓水的COD去除率也达到了90.1%,盐分的浓缩率达到了516.1%,实现了有机物的去除和盐分的浓缩,有利于下一步盐分的回收利用。

[0044] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉

及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

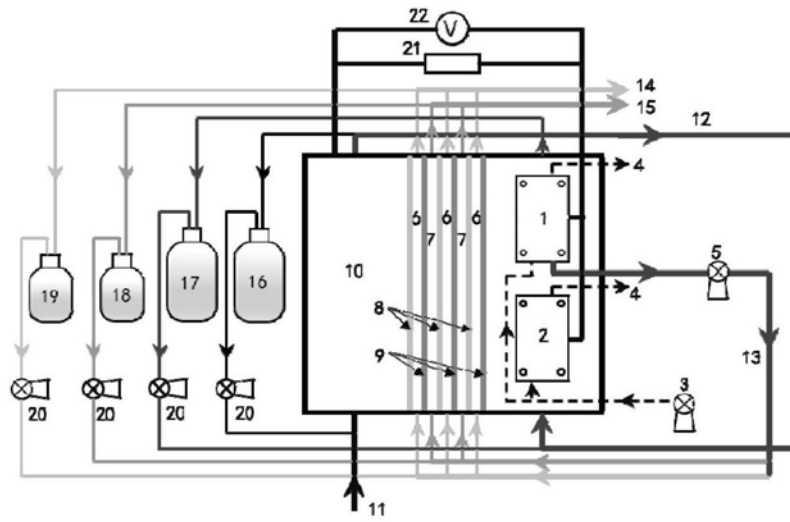


图1

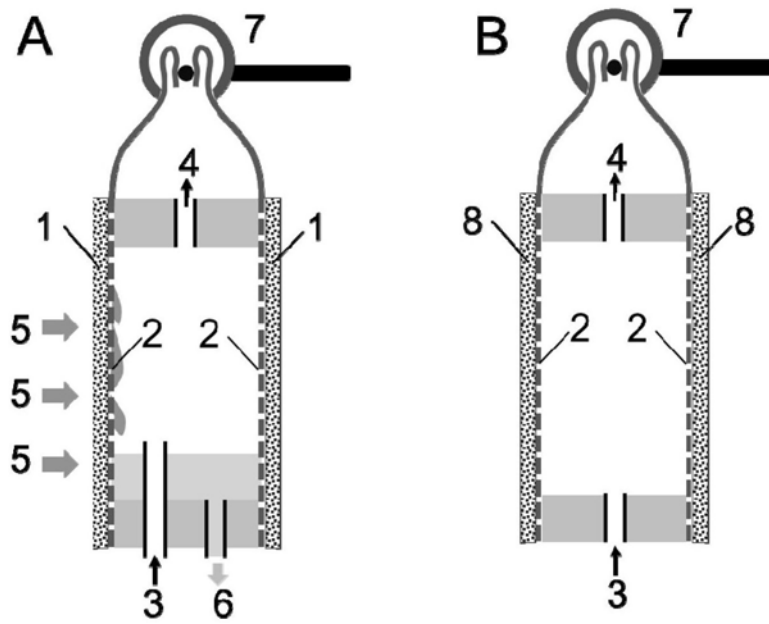


图2

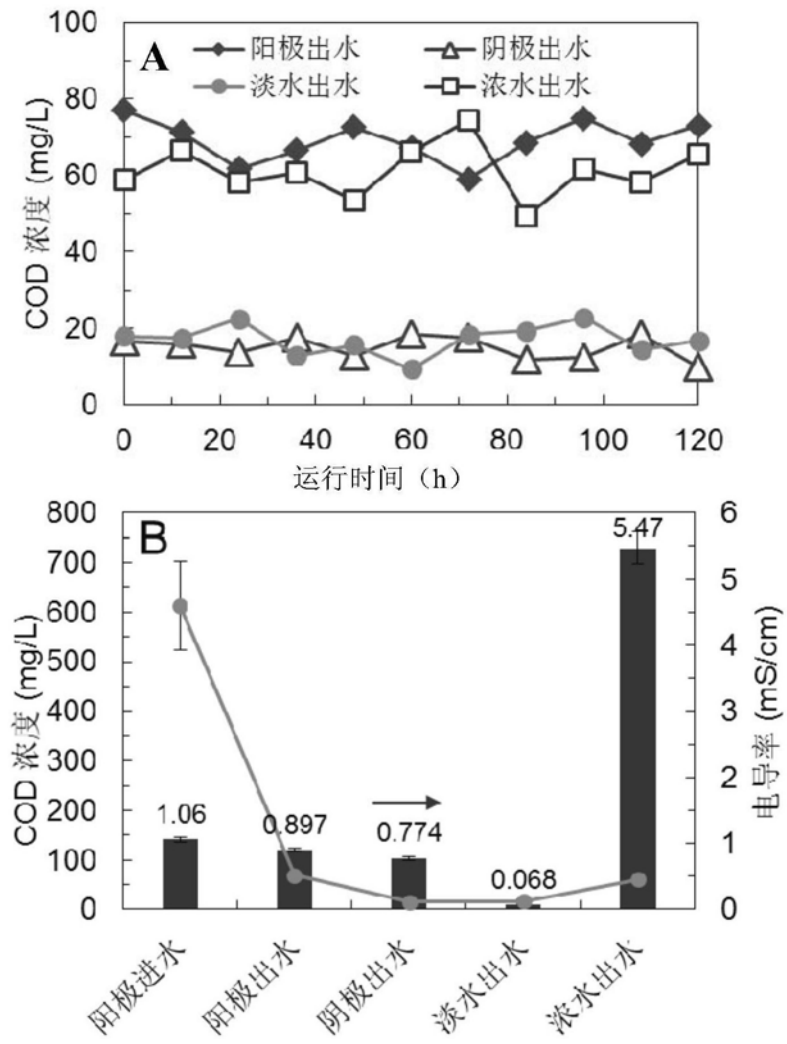


图3