



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105967455 A

(43)申请公布日 2016.09.28

(21)申请号 201610504659.X

(22)申请日 2016.06.30

(71)申请人 华东交通大学

地址 330013 江西省南昌市双港东大街808号

(72)发明人 张慧敏 吴祖成 许伟 刘占孟

(74)专利代理机构 江西省专利事务所 36100  
代理人 张文

(51)Int.Cl.

C02F 9/14(2006.01)

H01M 8/22(2006.01)

C02F 101/16(2006.01)

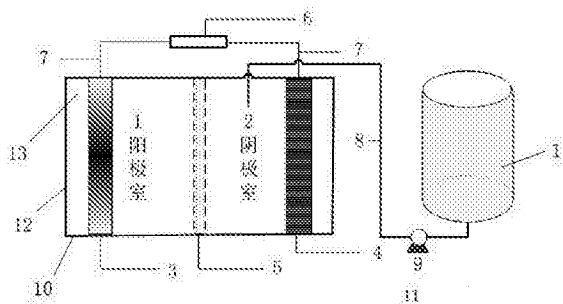
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

## (54)发明名称

一种垃圾渗滤液自供电脱硝的装置及其方法

## (57)摘要

本发明公开了一种垃圾渗滤液自供电脱硝的装置及方法,该装置包括氨硝燃料电池与硝化生物反应器两部分,电池隔膜将电池腔分隔为阳极室和阴极室;在阳极室内设有阳极液,在阴极室设有阴极液,硝化生物反应器内的生物硝化余液经输液泵通过输液管进入氨硝燃料电池的阴极室;阳极电极与阴极电极经导线分别与外负载的两端相连。该方法处理垃圾渗滤液,可将蕴藏在垃圾渗滤液氨氮和硝酸盐中的化学能转化为电能,避免生物硝化反硝化过程将氨氮与硝酸盐中的化学能以热能损失,这种含氮污染物的直接产电方式开拓了污染物能源化处理的新方向。



1. 一种垃圾渗滤液自供电脱硝的装置,包括氨硝燃料电池与硝化生物反应器两部分,其特征在于:氨硝燃料电池的外壳为完全封闭的电池体,在电池体的电池腔的中部设有竖向间隔放置的电池隔膜,电池隔膜将电池腔分隔为左边的阳极室和右边的阴极室,硝化生物反应器为一单独的罐体,输液管的进液口与硝化生物反应器下部的出液口连通,输液管的出液口与输液泵串联后与阴极室的上部连通;在阳极室内设有阳极液,在阴极室设有阴极液,在硝化生物反应器内设有垃圾渗滤液原液和硝化微生物,垃圾渗滤液原液在硝化生物反应器内经硝化微生物硝化后产生生物硝化余液,生物硝化余液经输液泵通过输液管进入氨硝燃料电池的阴极室;在阳极室内设有阳极电极,在阴极室内设有阴极电极,阳极电极与阴极电极经导线分别与外负载的两端相连。

2. 根据权利要求1所述的垃圾渗滤液自供电脱硝的装置,其特征在于:阳极液包括含氮燃料和第一支持电解质,含氮燃料为:氨、氯化铵、尿素、尿液、甲胺、乙胺、垃圾渗滤液原液中的一种或多种,第一支持电解质为:氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸盐、硫酸盐中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的垃圾渗滤液自供电脱硝的装置,其特征在于:阴极液为含硝电子受体和第二支持电解质,含硝阴极电子受体为:硝酸盐、亚硝酸盐,硝酸盐或亚硝酸盐来自垃圾渗滤液生物硝化余液,第二支持电解质为硫酸、高氯酸、磷酸、盐酸、硫酸盐中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的垃圾渗滤液自供电脱硝的方法,其特征在于:所述电池隔膜为离子交换膜、质子交换膜、双极膜或盐桥中的一种或任意两种的组合。

5. 一种垃圾渗滤液自供电脱硝的方法,其特征在于:具体步骤如下:

A、将垃圾渗滤液原液输入硝化生物反应器中,并添加硝化微生物,垃圾渗滤液原液经硝化微生物硝化后得到含硝酸盐或亚硝酸盐的生物硝化余液;

B、阳极液注入氨硝燃料电池阳极室,阴极液注入氨硝燃料电池阴极室,在氨硝燃料电池阳极室内设有阳极电极,在阴极室内设有阴极电极,电池隔膜连通并分隔阳极液与阴极液;

C、在阳极室内设有阳极电极,在阴极室内设有阴极电极,电池隔膜连通并分隔阳极液与阴极液,阳极电极与阴极电极经导线分别与外负载的两端相连,电能产生。

6. 根据权利要求5所述的垃圾渗滤液自供电脱硝的方法,其特征在于:阳极液包括含氮燃料和第一支持电解质,含氮燃料为:氨、氯化铵、尿素、尿液、甲胺、乙胺、垃圾渗滤液原液中的一种或多种,第一支持电解质为:氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸盐、硫酸盐中的一种或多种。

7. 根据权利要求5所述的垃圾渗滤液自供电脱硝的方法,其特征在于:阴极液为含硝电子受体和第二支持电解质,含硝阴极电子受体为:硝酸盐、亚硝酸盐,硝酸盐或亚硝酸盐来自垃圾渗滤液生物硝化余液,第二支持电解质为硫酸、高氯酸、磷酸、盐酸、硫酸盐中的一种或多种。

8. 根据权利要求5所述的垃圾渗滤液自供电脱硝的方法,其特征在于:所述电池隔膜为离子交换膜、质子交换膜、双极膜或盐桥中的一种或任意两种的组合。

9. 根据权利要求5所述的垃圾渗滤液自供电脱硝的方法,其特征在于:阳极电极的基体材料为石墨、碳布、碳毡、碳纸、碳刷、TiO<sub>2</sub>材料中的一种,阳极催化剂由Ni、NiCo、NiZn中的

一种或两种负载于阳极电极载体上得到,阳极载体为炭黑、碳纳米管、碳纳米线或石墨烯中的一种,阳极催化剂涂敷在阳极电极的基体材料上得到阳极电极,阳极催化剂的涂敷量为0.5-10 mg/cm<sup>2</sup>。

10.根据权利要求5所述的垃圾渗滤液自供电脱硝的方法,其特征在于:阴极电极的基体材料为石墨、碳布、碳毡、碳纸、碳刷、TiO<sub>2</sub>材料中的一种,阴极催化剂由Pd、Pt、MnO<sub>2</sub>中的一种或两种负载于阴极电极载体上得到,阴极载体为炭黑、碳纳米管、碳纳米线或石墨烯中的一种,阴极催化剂涂敷在阴极电极的基体材料上得到空气阴极电极,阴极催化剂的负载量0.02-8 mg/cm<sup>2</sup>。

## 一种垃圾渗滤液自供电脱硝的装置及其方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种垃圾渗滤液处理的方法,尤其是涉及一种垃圾渗滤液自供电脱硝的装置及方法。

### 背景技术

[0002] 垃圾渗滤液中含有高浓度氨氮,新鲜渗滤液氨氮浓度范围达50-3500mg/L。高浓度氨氮将增加水体污染程度,N/C比例失调,给生物处理带来一定的难度。因此,渗滤液的处理一直是个难题。传统的方法有生物处理、吸附、化学沉淀、臭氧处理、反渗透等,尽管这些方法效果良好,但耗能大或使用大量化学药剂而导致新的二次污染。寻找到低耗材、低能耗、低成本的垃圾渗滤液氮脱除处理新方法很有必要。

[0003] 事实上,垃圾渗滤液中含有潜在的能量,能否将其转化成电能而不是能量的消耗呢?垃圾渗滤液或生物硝化余液中含有的 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等,从热力学上可知它们自身含有丰富的化学能。

[0004] 专利CN201010273599.8利用微生物燃料电池(microbial fuel cells)处理垃圾渗滤液的方法,需先启动微生物燃料电池,将葡萄糖模拟有机废水注入微生物燃料电池内,利用厌氧污泥作为接种液启动微生物燃料电池,启动之后,将阳极室中的葡萄糖废水换成葡萄糖和垃圾渗滤液的混合溶液,此方法需要进行微生物培育及维持适宜的微生物生长环境,过程繁琐,条件严苛。

[0005] 专利CN201110386347.0提供了一种早期垃圾渗滤液生物处理工艺的控制方法和装置,通过控制好氧硝化和缺氧反硝化搅拌时间来缩短反应时间和污泥减量;专利CN201410327708.8涉及一种垃圾渗滤液的生化处理方法及其装置,此方法首先将经过预处理后的垃圾渗滤液进入厌氧生物滤池处理,然后经过一级兼氧生化处理、缺氧反硝化处理、二级好氧生化处理后,最后通过陶瓷膜组件出水,进行后续的深度处理工序;专利CN201310206028.6涉及一种两级生物反应器垃圾处理渗滤液的设备及工艺,包括一级生化池、二级硝化反硝化池,一级生化池、二级硝化反硝化池由管路连接。以上装置或方法均是利用硝化与反硝化微生物的代谢实现垃圾渗滤液的脱氮,但实现脱氮过程中将垃圾渗滤液中的化学能以热能散失到环境中去,造成能源的浪费。

### 发明内容

[0006] 本发明的第一个目的就是提供一种垃圾渗滤液自供电脱硝的装置,本发明通过氨硝燃料电池与硝化生物反应器相连,垃圾渗滤液原液作为氨硝燃料电池的燃料,垃圾渗滤液原液经硝化生物反应器产生的生物硝化余液进入氨硝燃料电池的阴极室作为阴极液,此装置可实现垃圾渗滤液的自供电脱硝。

[0007] 本发明的第二个目的就是提供一种垃圾渗滤液自供电脱硝的方法。

[0008] 本发明的第一个目的是这样实现的:

[0009] 一种垃圾渗滤液自供电脱硝的装置,包括氨硝燃料电池与硝化生物反应器两部

分,特征是:氨硝燃料电池的外壳为完全封闭的电池体,在电池体的电池腔的中部设有竖向间隔放置的电池隔膜,电池隔膜将电池腔分隔为左边的阳极室和右边的阴极室,硝化生物反应器为一单独的罐体,输液管的进液口与硝化生物反应器下部的出液口连通,输液管的出液口与输液泵串联后与阴极室的上部连通;在阳极室内设有阳极液,在阴极室内设有阴极液,在硝化生物反应器内设有垃圾渗滤液原液和硝化微生物,垃圾渗滤液原液在硝化生物反应器内经硝化微生物硝化后产生生物硝化余液,生物硝化余液经输液泵通过输液管进入氨硝燃料电池的阴极室;在阳极室内设有阳极电极,在阴极室内设有阴极电极,阳极电极与阴极电极经导线分别与外负载的两端相连。

[0010] 本发明的第二目的是这样实现的:

[0011] 一种垃圾渗滤液自供电脱硝的方法,特征是:

[0012] A、将垃圾渗滤液原液输入硝化生物反应器中,并添加硝化微生物,垃圾渗滤液原液经硝化微生物硝化后得到含硝酸盐或亚硝酸盐的生物硝化余液;

[0013] B、阳极液注入氨硝燃料电池阳极室,阴极液注入氨硝燃料电池阴极室,在氨硝燃料电池阳极室内设有阳极电极,在阴极室内设有阴极电极,电池隔膜连通并分隔阳极液与阴极液;

[0014] C、在阳极室内设有阳极电极,在阴极室内设有阴极电极,电池隔膜连通并分隔阳极液与阴极液,阳极电极与阴极电极经导线分别与外负载的两端相连,电能产生。

[0015] 阳极液包括含氮燃料和第一支持电解质,含氮燃料为:氨、氯化铵、尿素、尿液、甲胺、乙胺、垃圾渗滤液原液中的一种或多种,第一支持电解质为:氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸盐、硫酸盐中的一种或多种。

[0016] 阴极液为含硝电子受体和第二支持电解质,含硝阴极电子受体为:硝酸盐、亚硝酸盐,硝酸盐或亚硝酸盐来自垃圾渗滤液生物硝化余液,第二支持电解质为硫酸、高氯酸、磷酸、盐酸、硫酸盐中的一种或多种。

[0017] 所述电池隔膜为离子交换膜、质子交换膜、双极膜或盐桥中的一种或任意两种的组合。

[0018] 阳极电极的基体材料为石墨、碳布、碳毡、碳纸、碳刷、TiO<sub>2</sub>材料中的一种,阳极催化剂由Ni、NiCo、NiZn中的一种或两种负载于阳极电极载体上得到,阳极载体为炭黑、碳纳米管、碳纳米线或石墨烯中的一种,阳极催化剂涂敷在阳极电极的基体材料上得到阳极电极,阳极催化剂的涂敷量为0.5-10mg/cm<sup>2</sup>。

[0019] 阴极电极的基体材料为石墨、碳布、碳毡、碳纸、碳刷、TiO<sub>2</sub>材料中的一种,阴极催化剂由Pd、Pt、MnO<sub>2</sub>中的一种或两种负载于阴极电极载体上得到,阴极载体为炭黑、碳纳米管、碳纳米线或石墨烯中的一种,阴极催化剂涂敷在阴极电极的基体材料上得到空气阴极电极,阴极催化剂的负载量0.02-8mg/cm<sup>2</sup>。

[0020] 工作原理:阳极液中的含氮燃料在阳极电极上催化剂的催化作用下发生氧化反应输出电子,并生成氮气,电子由导线转移至阴极电极,阴极液中的含硝阴极电子受体在阴极电极上接受由导线传输过来的电子发生还原反应,并生成氮气,电池隔膜内的离子或质子进行电迁移,形成电路通路,在外负载下产生电能的同时氨氮完成脱硝过程。

[0021] 本发明将脱氮过程发生氧化还原反应产生的电子通过巧妙的设计转化为电能,而不是生物硝化脱氮过程以热能散失到环境中去。与微生物燃料电池实现垃圾渗滤液脱氮相

比亦有实质上的不同,本发明无需微生物做催化剂,而是利用纳米金属催化剂使含氮物质发生氧化还原反应释放的能量转化为电能的电化学装置,不需要微生物培育及维持适宜的微生物生长环境,操作运行条件简单,简单构建即可运行。

[0022] 本发明与现有技术相比具有的有益效果:

[0023] (1)垃圾渗滤液原液中 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 等通过本系统可转化为无污染 $\text{N}_2$ ;

[0024] (2)将蕴藏在垃圾渗滤液原液中的氨氮和硝酸盐、亚硝酸盐中的化学能转化为电能,避免生物硝化、反硝化过程将氨氮与硝酸盐中的化学能以热能损失;

[0025] (3)不需要能量输入,还可产生电能;

[0026] (4)操作简单、条件温和,可以在常温环境下进行;

[0027] (5)这种含氮污染物的直接产电方式开拓了污染物能源化处理的新方向。

## 附图说明

[0028] 图1是垃圾渗滤液自供电脱硝的装置结构示意图;

[0029] 图中,阳极室1、阴极室2、阳极电极3、阴极电极4、电池隔膜5、外负载6、导线7、输液管8、输液泵9、氨硝燃料电池10、硝化生物反应器11、电池体12、电池腔13。

## 具体实施方式

[0030] 下面结合实施例并对照附图对本发明作进一步详细说明。

[0031] 实施例1:氨为燃料,垃圾渗滤液生物硝化余液为阴极液

[0032] 如图1所示,一种垃圾渗滤液自供电脱硝的装置,包括氨硝燃料电池10与硝化生物反应器11两部分,在氨硝燃料电池10的外壳为完全封闭的电池体12,在电池体12的电池腔13的中部设有竖向间隔放置的电池隔膜5,电池隔膜5将电池分隔为左边的阳极室1和右边的阴极室2,硝化生物反应器11为一单独的罐体,输液管8的进液口与硝化生物反应器11下部的出液口连通,输液管8的出液口与输液泵9串联后与阴极室2的上部连通;在阳极室1内设有阳极液,在阴极室2设有阴极液,在硝化生物反应器11内设有垃圾渗滤液原液和硝化微生物,垃圾渗滤液原液在硝化生物反应器11内经微生物硝化后产生生物硝化余液,生物硝化余液经输液泵9通过输液管8进入氨硝燃料电池的阴极室2;在阳极室1内设有阳极电极3,在阴极室2内设有阴极电极4,阳极电极3与阴极电极4经导线7分别与外负载6的两端相连。

[0033] 一种垃圾渗滤液自供电脱硝的方法,具体步骤如下:

[0034]  $100\text{mg N-氨L}^{-1}$ 和 $0.2\text{M KOH}$ 形成阳极液,阳极液进入氨硝燃料电池10的阳极室1中,生物硝化余液中添加 $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 形成阴极液(阴极液中含 $60\text{mg N-NO}_3\text{L}^{-1}$ ),阴极液进入氨硝燃料电池10的阴极室2中,将垃圾渗滤液原液输入硝化生物反应器11中,并添加硝化微生物,垃圾渗滤液原液经硝化微生物硝化后得到含硝酸盐或亚硝酸盐的生物硝化余液;阳极电极3为负载 $\text{Ni/C}$ 催化剂的碳布电极, $\text{Ni}$ 负载量为 $5\text{mg Ni cm}^{-2}$ ,阴极电极4为负载 $\text{Pd/C}$ 的碳布电极, $\text{Pd}$ 负载量 $0.5\text{mg Pd cm}^{-2}$ ;阳极液与阴极液完全分开,用双极膜连接阴极室2和阳极室1,阳极电极3与阴极电极4经导线7分别与外负载6的两端相连,电能产生的同时阳极和阴极分别实现脱氮; $25^\circ\text{C}$ 开路电压达 $0.7\text{V}$ ,最大功率密度为 $170\text{mW m}^{-2}$ ,阳极脱氮效率约 $40\%$ ,阴极脱氮效率约 $85\%$ 。

[0035] 本发明的电极反应机理(以燃料/阴极电子受体 $\text{NH}_3/\text{NO}_3^-$ 为例)如下:

[0036] 阳极:  $2\text{NH}_3 + 6\text{OH}^- \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$   $E^0 = -0.74\text{V}$  (1)

[0037] 阴极:  $2\text{NO}_3^- + 10\text{e}^- + 12\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$   $E^0 = +0.74\text{V}$  (2)

[0038] 总反应:  $2\text{NH}_3 + 2\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$   $E^0 = +1.48\text{V}$  (3)

[0039] 实施例2: 垃圾渗滤液原液为阳极液, 硝酸盐为含硝电子接受体

[0040] 实施例2的结构与实施例1相同, 不同之处在于:

[0041] 一种垃圾渗滤液自供电脱硝的方法, 具体步骤如下:

[0042] 垃圾渗滤液原液过滤后添加0.2M硫酸钠、氨氮含量为100mg N L<sup>-1</sup>形成阳极液, 阳极液进入氨硝燃料电池10的阳极室1中, 80mg N-NO<sub>3</sub>L<sup>-1</sup>和0.25M HCl形成阴极液, 阴极液进入氨硝燃料电池10的阴极室2中; 阳极电极3为负载NiCo/C催化剂的碳布电极, NiCo负载量为5mg Ni cm<sup>-2</sup>, 阴极电极4为负载Pt/C的碳布电极, Pt负载量0.1mg Pt cm<sup>-2</sup>; 阴阳极液完全分开, 用盐桥连接阴极室2和阳极室1, 阳极电极3与阴极电极4经导线7分别与外负载6的两端相连, 电能产生的同时阳极和阴极分别实现脱氮; 25℃开路电压达0.5V, 最大功率密度为110mW m<sup>-2</sup>, 阳极脱氮效率约30%, 阴极脱氮效率约55%。

[0043] 实施例3: 垃圾渗滤液原液为阳极液, 垃圾渗滤液生物硝化余液为阴极液

[0044] 实施例3的结构与实施例1相同, 不同之处在于:

[0045] 一种垃圾渗滤液自供电脱硝的方法, 具体步骤如下:

[0046] 垃圾渗滤液原液过滤后添加0.5M NaOH、氨氮含量为120mg N L<sup>-1</sup>形成阳极液, 阳极液进入氨硝燃料电池10的阳极室1中, 生物硝化余液添加0.1M形成阴极液(阴极液中含70mg N-NO<sub>3</sub>L<sup>-1</sup>), 阴极液进入氨硝燃料电池10的阴极室2中, 将垃圾渗滤液原液输入硝化生物反应器11中, 并添加硝化微生物, 垃圾渗滤液原液经微生物硝化后得到生物硝化余液; 阳极电极3为负载Ni/C催化剂的TiO<sub>2</sub>电极, Ni负载量为8mg Ni cm<sup>-2</sup>, 阴极电极4为负载MnO<sub>2</sub>/C的TiO<sub>2</sub>电极, MnO<sub>2</sub>负载量4mg MnO<sub>2</sub>cm<sup>-2</sup>; 阴阳极液完全分开, 用阳离子交换膜、阴离子交换膜与盐桥的组合连接阴极室2和阳极室1, 阳极电极3与阴极电极4经导线7分别与外负载6的两端相连, 电能产生的同时阳极和阴极分别实现脱氮; 25℃开路电压达0.62V, 最大功率密度为120mW m<sup>-2</sup>, 阳极脱氮约22.9%, 阴极脱氮约35.2%。

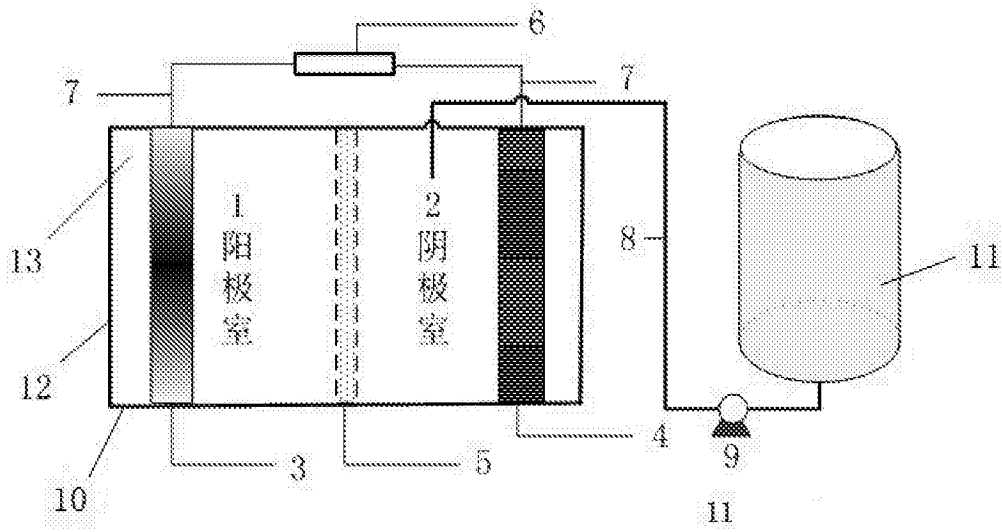


图1