



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107528077 B

(45) 授权公告日 2021.09.17

(21) 申请号 201710483849.2

(22) 申请日 2017.06.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107528077 A

(43) 申请公布日 2017.12.29

(30) 优先权数据
US62/353,137 2016.06.22 US(73) 专利权人 香港理工大学
地址 中国香港九龙红磡

(72) 发明人 李伯亨 倪萌 许林季 董飞飞

(74) 专利代理机构 北京华科联合专利事务所
(普通合伙) 11130

代理人 王为 孟旭

(51) Int.Cl.

H01M 8/0612 (2016.01)

C02F 9/14 (2006.01)

C02F 101/16 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104220644 A, 2014.12.17

CN 104108845 A, 2014.10.22

CN 104094461 A, 2014.10.08

CN 102328972 A, 2012.01.25

CN 106207230 A, 2016.12.07

CN 104743663 B, 2016.06.08

CN 102576889 A, 2012.07.11

WO 2012103529 A2, 2012.08.02

审查员 马绍帅

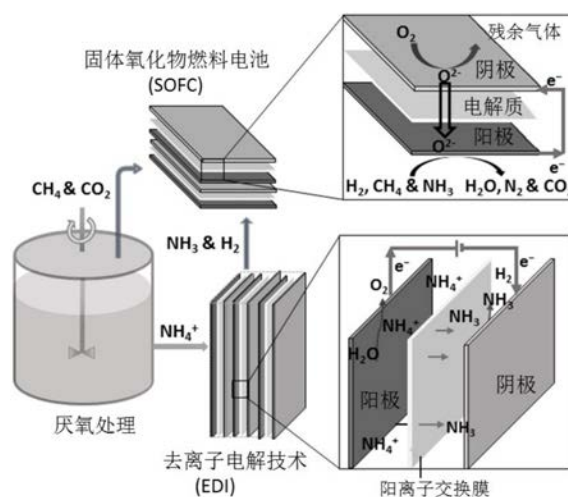
权利要求书2页 说明书19页 附图10页

(54) 发明名称

从污染物产生能源

(57) 摘要

本发明提供一个系统,其使用连续去离子电解技术-固体氧化物燃料电池(Electrodeionization-Solid Oxide Fuel Cells, EDI-SOFC)结合厌氧处理,从碳质及氮质污染物回收能源。该系统可以把厌氧微生物群中复杂的碳质及氮质污染物代谢为生物气体及沼渣。该系统可以直接收集生物气体,然后在EDI的阴极浓缩 NH_4^+ 并转化为气态 NH_3 及副产物 H_2 。随后,把生成的生物气体、氢气和氨送至SOFC以高效率产生能源。



1. 一种用于从污染物产生能源的系统, 所述污染物包括碳质污染物及氮质污染物, 其特征在于, 包括:

一个或多个含有微生物的室用于把所述污染物消化成产物, 所述产物包含一种或多种碳氢化合物和铵;

一个或多个去离子电解电池, 每个去离子电解电池包括一个阴极;

一个用于转化所述一种或多种碳氢化合物为二氧化碳、水和电子的第一个电池;

一个用于将氨气和氢气转化为氮气、水和能源的第二个电池; 和

一个或多个集电器与所述第一个电池电连接用于收获所述电子以产生能源; 其特征在于:

所述一个或多个含有微生物的室所产生的铵是被收集并向所述一个或多个去离子电解电池的阴极提供, 所述阴极因电势梯度而积聚浓缩所述铵更有效地转化为所述氨气和所述氢气;

所述第一个电池和第二个电池同时转化所述氨气、所述氢气及所述一种或多种碳氢化合物。

2. 根据权利要求1的系统, 其特征在于, 所述微生物包括厌氧微生物。

3. 根据权利要求1的系统, 其特征在于, 所述一种或多种碳氢化合物包括甲烷、甲醇和乙醇。

4. 根据权利要求1的系统, 其特征在于, 所述第一个和第二个电池包括固体氧化物燃料电池或质子交换膜燃料电池。

5. 根据权利要求1的系统, 其特征在于, 所述第一个电池在二氧化碳存在下提高转换效率。

6. 根据权利要求1的系统, 其特征在于, 所述第二个电池在氢气存在下提高转换效率。

7. 根据权利要求1的系统, 其特征在于, 所述碳质污染物浓度为 $8 \text{ 至 } 12 \text{ g L}^{-1} \text{ COD}$ 。

8. 根据权利要求1的系统, 其特征在于, 所述氮质污染物浓度为 $0.4 \text{ 至 } 0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4^{+} \text{ N}$ 。

9. 根据权利要求1的系统, 其特征在于, 所述去离子电解电池包括一个或多个铈金属混合氧化物 (Ir MM0) 涂层钛、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)、 $\text{La}_{1-\delta}\text{Sr}_\delta\text{CoO}_3$ (LSC)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC)、 $\text{PrBaCo}_{2-\delta}\text{O}_{5+\delta}$ 、 $\text{PrBaCo}_{2-\delta}\text{O}_{5+\delta}$ 、 $\text{PrBaCo}_{2-\delta}\text{O}_{5+\delta}$ (PBC) 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ (LSF) 阴极。

10. 根据权利要求4的系统, 其特征在于, 所述固体氧化物燃料电池包括一个或多个 $\text{NiO} + (\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (质量比: YSZ, $\text{NiO:YSZ}=6:4$)、 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ (SMM) 和 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-\delta}\text{Mn}_\delta\text{MoO}_{6-\delta}$ (SMMO) 阳极。

11. 根据权利要求5的系统, 其特征在于, 所述碳氢化合物和所述二氧化碳输送至在第一电池的体积比为 $40:60$ 至 $80:20$ 。

12. 根据权利要求6的系统, 其特征在于, 所述氨气和所述氢气在第二电池的体积比为 $100:0$ 至 $40:60$ 。

13. 一种从污染物产生能源的方法, 所述污染物包括碳质污染物及氮质污染物, 其特征在于, 包括以下步骤:

使用微生物消化所述污染物以产生成产物, 所述产物包含一种或多种碳氢化合物和

铵；

使用一个或多个装置去离子电解池转化所述铵为氨气和氢气；

输送从步骤(a)获得的所述一种或多种碳氢化合物至一个第一个电池；

输送从步骤(b)获得的所述氨气和所述氢气至一个第二个电池；

所述第一个电池转化所述氨气及所述氢气成二氧化碳、水和电子，所述第二个电池同时转化所述一种或多种碳氢化合物成氮气、水和能源；以及

使用一个或多个集电器从步骤(c)获得的所述电子以产生能源。

14. 根据权利要求13的方法，其特征在于，总势能为0.5 每年 10^5 MW h至200每年 10^5 MW h。

15. 根据权利要求13的方法，其特征在于，有效能量收集为0.5每年 10^5 MWh至100每年 10^5 MWh。

16. 根据权利要求13的方法，其特征在于，电转换效率为50%至80%。

17. 根据权利要求13的方法，其特征在于，净能量平衡比率为0.40至2.45。

从污染物产生能源

[0001] 此专利申请以申请号为62/353,137在2016年6月22日申请的美国专利申请作为优先权。上述提及的专利申请的所有内容和公开都结合在此申请中。

[0002] 在此专利申请中的所有不同的参考文献和公开都在此合并到此专利申请中从而更全面描述此发明从属的技术领域。

技术领域

[0003] 本发明涉及重整碳质及氮质污染物中的铵、甲烷及二氧化碳而产生能源。

背景技术

[0004] 活性有机物和氮化物是造成水体缺氧和富营养化的主要原因。因此,越加严格的排放管制可促使发展更有效率的废水处理系统。随着全球能源危机日益加剧,如何降低污水处理的成本并提高废物的可回收能源效率已成为全球的焦点。虽然从含碳有机废物如甲烷(CH_4)中回收能源已有广泛的研究,但氮化物的能源回收并没有完善的发展,更不用说甲烷(CH_4)、二氧化碳(CO_2)、氨(NH_3)及氢(H_2)的混合回收。此外,传统燃烧法只能获得30%的发电效率,而提高其效率的方法和系统已有相关的研究发表。本发明涉及首次结合使用连续去离子电解技术及固体氧化物燃料电池(Electrodeionization-Solid Oxide Fuel Cells,EDI-SOFC)的系统,用于从废弃物(废水)中的碳质($10.0\text{g L}^{-1}\text{COD}$)和氮质污染物($0.5\text{mol L}^{-1}\text{NH}_4^+-\text{N}$)捕获能源。此实验室规模的系统可以应用于香港的废物填埋场设施,使净能量平衡比率由1.11提升至1.75。如成功扩大本系统的规模,可以减低管理通风设备和污泥产量的重要运营成本及增加约六成有机物进料的能源回收,同时节省使用离子态氨氮(NH_4^+-N)污水处理的成本。

[0005] 厌氧处理是从废水中回收能源最常采用的方法,可以把碳质及氮质污染物分别转化为生物气体和沼渣。

[0006] 从废物或污水中提取能源可以减缓对环境的损害,同时减少化石燃料的消耗,这使得该项技术越来越受关注。^{1,2}为此目的,最能应用的方法是厌氧处理,如厌氧消化(anaerobic digestion,AD)或废物填埋场,可以把废物或污水转化为含有约60%甲烷(CH_4)及40%二氧化碳(CO_2)的生物气体,以及含有 $400\text{--}8000\text{mg L}^{-1}\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的沼渣或渗滤污水。³⁻⁶生物气体是确认的燃料,可通过热电联产(combined heat and power,CHP)或与燃气发动机热电联产发电。^{7,8}然而,发电效率限于30%左右,^{9,10}因此需要进一步改进技术以减低系统对环境的影响。¹¹⁻¹⁴

[0007] 沼渣中的铵浓度约 $400\text{--}8000\text{mg L}^{-1}\text{NH}_4^+-\text{N}$ 。¹⁻⁴铵浓度受到管制以防止缺氧和富营养化。目前去除铵或生产能量的方法包括生物硝化反硝化、厌氧铵氧化(Partial nitrification-Anammox)、耦合好氧-缺氧一氧化二氮(N_2O)分解操作(coupled aerobic-anoxic nitrous decomposition operation,CANDO)和氣提法(Air stripping,AS)

[0008] 生物硝化反硝化过程需要大量的能量把铵转化为硝酸盐,然后进行缺氧反硝化。

所需能量为 $219\text{KJ mol}^{-1}\text{NH}_4^+-\text{N}$,以去除沉渣 $52\text{g/g NH}_4^+-\text{N}$,其中 NH_4^+-N 指铵态氮。⁷⁰

[0009] 厭氧氨氧化(Partialnitrification-Anammox)过程具有较少的曝气需求,因为该过程仅需要50%的氨用于部分硝化至亚硝酸盐。然而,所需能量为 $177\text{KJ mol}^{-1}\text{NH}_4^+-\text{N}$,以去除沉渣 $42\text{g/g NH}_4^+-\text{N}$ 。⁷¹

[0010] 耦合好氧-缺氧一氧化二氮(N_2O)分解操作(CANDO)涉及三个步骤:(1)将铵氧化成亚硝酸盐,(2)亚硝酸盐还原成一氧化二氮,(3)一氧化二氮分解/燃烧至氮气和氧气兼能源回收。⁷²⁻⁷³所需能量为 $177\text{KJ mol}^{-1}\text{NH}_4^+-\text{N}$,以去除沉渣 $42\text{g/g NH}_4^+-\text{N}$ 。虽然CANDO可以从处理铵(44KJ mol^{-1} 去除 NH_4^+-N)中回收能源,但由于其复杂的操作过程,因此不容易被采用。

[0011] 沼渣或渗滤污水中的铵态氮(NH_4^+-N),通常先用碱性化学品把pH值提高至pKa值9.25以上,然后用物理化学方法(如微波辐射,氣提法AS和加热)去除,消耗 $1.6-2.8\text{kWh kg}^{-1}-\text{NH}_3$ 能量。¹⁵⁻¹⁸事实上,氨(NH_3)可以作为氢(H_2)的替代燃料。¹⁹氨分解为氮(N_2)和氢时,可以收获 320kJ mol^{-1} 的热力学能量,比氢收获 285kJ mol^{-1} 的能量增加约10%。²⁰⁻²²然而,不知何因, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 的能量潜力尚未受到重视。例如,由于 NH_3 特殊的性质(例如不燃、不完全分解、毒性或溶解性),在一般的操作条件下直接使用 NH_3 为燃料的发动机尚未充分发展。一些问题,例如转化 NH_4^+ 至 NH_3 的回收效率低、成本高及 NO_x 排放,妨碍了从废物或污水中的 NH_3 或 NH_4^+ 回收能源的发展。^{23,24}

[0012] 固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种有前景的电化学装置,不仅能够把 H_2 、 NH_3 、 CH_4 和其他碳氢化合物燃料转换成电力,而且其能源转换效率高达50%以上。^{25,26}由于SOFC通过电化学反应以直接的方式产生电力,并且不经热力循环,其发电效率不受卡诺效率限制。²⁷尽管SOFC使用纯 CH_4 作为燃料可能有碳沉积的问题,但用 H_2O 或 CO_2 重整 CH_4 则不会有问题。由于生物气体含有 CH_4 和 CO_2 ,因此该气体可能是用于SOFC发电的理想燃料。²⁸SOFC使用 NH_3 为燃料时,过程包括 NH_3 热分解以生产 N_2 和 H_2 ,然后是 H_2 氧化产生电力。²⁹有研究发现,在SOFC的 CH_4 燃料中加入 NH_3 可以防止碳沉积。^{25,30}

[0013] SOFC使用沼气很简单,但沼渣或渗滤污水中的 NH_4^+ 水溶液需要一个额外的步骤转化为气态 NH_3 。通常用碱性化学品把pH值提高至气态 NH_3 的pKa值9.25以上,随后加热以挥发和回收形成的气态 NH_3 。³¹⁻³³由于连续去离子电解技术(EDI)缺乏经济和环境效益,它是更好的选择,因为离子迁移由电势梯度而不是物理压力驱动。^{34,35}Mondor等人使用EDI方法从猪粪中获得 $1.0\text{kWh kg}^{-1}-\text{NH}_3$ 的能量生产肥料,与氣提法所需 $2.8\text{kWh kg}^{-1}-\text{NH}_3$ 比较,³⁶节省了 $1.8\text{kWh kg}^{-1}-\text{NH}_3$ 的能量。Phillip等人公开了在EDI方法中施加电流所产生的碱性状态可以更有效增加 NH_4^+ 转化成 NH_3 。³⁵此外,EDI中潜在的阴极还原产物(H_2),可以作为SOFC的附加燃料。³⁷

[0014] 在现有的技术中,废水处理需要消耗大量能源。污水处理厂(wastewater treatment plants,WWTPs)呈现负的净能量效益,留下巨大足迹。传统废水处理过程大量产生过量的污泥。过量排放氮化合物会引起水体缺氧和富营养化。传统的硝化反硝化和部分硝化-厭氧氨氧化过程会产生温室气体(N_2O)。

[0015] 本发明涉及一种提高能源轉換效率新型系统,通过结合EDI、SOFC、厌氧消化和废物填埋场设施把 NH_3 和生物气体转化为电力以同时进行废物或污水处理和能源生产。

发明内容

[0016] 本发明提供一个系统,其使用连续去离子电解技术-固体氧化物燃料电池(Electrodeionization-Solid Oxide Fuel Cells,EDI-SOFC)结合厌氧处理,从碳质及氮质污染物回收能源。所述系统可以把厌氧微生物群中复杂的碳质及氮质污染物代谢为生物气体及沼渣。所述系统可以直接收集生物气体,然后在EDI的阴极浓缩 NH_4^+ 并转化为气态 NH_3 及副产物 H_2 。随后,把生成的生物气体、氢气和氨送至SOFC以高效率产生能源。

[0017] 本发明提供一种用于从污染物产生能源的系统,包括:(a)一个或多个含有微生物的室用于把该污染物消化成产物,该产物包含一种或多种碳氢化合物和铵;(b)一个或多个装置用于转化铵为氨气和氢气;(c)第一个电池用于转化一种或多种碳氢化合物为二氧化碳、水和电子;(d)第二个电池用于转化氨气和所述氢气为氮气、水和能源;和(e)一个或多个集电器与第一个电池电连接用于收获电子以产生能源。

[0018] 本发明提供一种从污染物产生能源的方法包括以下步骤:(a)使用微生物消化该污染物以产生产物,该产物包含一种或多种碳氢化合物和铵;(b)转化铵为氨气和氢气;(c)输送从步骤(a)获得的一种或多种碳氢化合物至第一个电池的阳极以产生二氧化碳、水和电子;(d)输送氨气和氢气至第二个电池的阳极以产生氮气、水和能源;以及(e)使用一个或多个集电器从步骤(c)获得电子以产生能源。

[0019] 本发明提供一个系统,其使用连续去离子电解技术-固体氧化物燃料电池(Electrodeionization-Solid Oxide Fuel Cells,EDI-SOFC),从废物或污水中的碳质及氮质污染物回收能源。所述能源生产系统相比传统的系统可以输出更高的净能量。

[0020] 本发明提供一个系统,其使用连续去离子电解技术(Electrodeionization,EDI)-固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cells,SOFC)结合厌氧处理,从碳质及氮质污染物回收能源。

[0021] 本发明涉及废水能源系统(EDI-SOFC)的开发及可行性。本发明还涉及在不同废水浓度下优化此系统及其净能量的评估。EDI作为EDI-SOFC中能耗的独特装置,其性能受设备结构、初始 NH_4^+ 浓度和能量输入影响。因此,获得EDI电池的最佳操作参数是其次重要的。此外,使用混合燃料的SOFC的性能受混合燃料的组份、操作温度和电池稳定性影响。因此,获得最佳操作条件非常重要,例如混合燃料的最佳比例、合适的温度范围和测量稳定性。

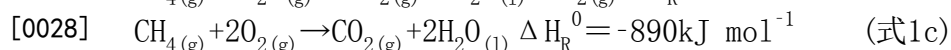
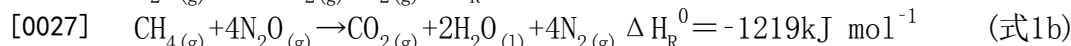
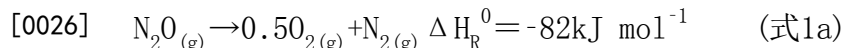
[0022] 首先,厌氧微生物群把碳质及氮质污染物代谢为生物气体及沼渣(图1A,左面板)。然后,直接收集生物气体,然后在EDI的阴极浓缩 NH_4^+ 并转化为气态 NH_3 及副产物 H_2 (图1A,右下面板)。随后,把生成的生物气体、氢气和氨送至SOFC以效率高达50%产生能源(图1A,右上面板)。

[0023] EDI通过电势梯度驱动离子迁移把沼渣或渗滤污水中的 NH_4^+ 水溶液转化为气态 NH_3 。如图1A的右下面板所示,导向运动使目标离子积聚和浓缩,从而以低能耗获得浓缩离子。

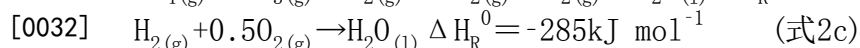
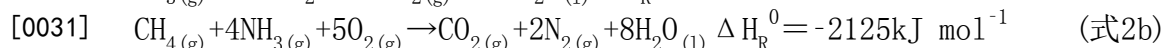
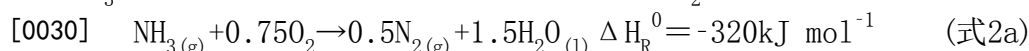
[0024] 固体氧化物燃料电池(SOFC)是可靠的电化学装置,可以把生物气体,包括 H_2 、 NH_3 、 CH_4 及其他碳氢燃料转化为电能,其转换效率高达50%以上。图1A的右上面板展示了SOFC的发电原理。以 CH_4 作为燃料可以在阳极进行 H_2O 或 CO_2 重整,产生 H_2 和 CO ,然后被氧离子(O^{2-})氧化并产生 CO_2 、 H_2O 及电子(e^-)。集电器收集释放的电子,流过外部电路产生有用的电力,然后回到阴极与 O_2 分子反应产生 O^{2-} 。随后,氧离子通过浓密的电解质从阴极回到阳极以完成循

环。过程中, O_2 和燃料会被消耗以产生电力。

[0025] 本发明公开了一个从 CH_4 及 NH_3 产生更高能量的系统。Scherson 等人示范了应用耦合好氧-缺氧一氧化二氮 (N_2O) 分解操作 (CANDO) 于含有 NH_4^+ 的废水可获得比 O_2 更强的氧化剂 N_2O , 这是由于从 N_2O 转化为 N_2 额外释放了 $82 kJ mol^{-1}$ 的能量 (式1a)。³⁸ 因此, 燃烧每摩尔的 CH_4 需要4摩尔的 N_2O (式1b), 与燃烧每摩尔的 CH_4 需要2摩尔的 O_2 (式1c) 相比, 提升约30% 的化学计量能量。³⁹



[0029] 对于 SOFC, NH_3 (式2a) 相比 N_2O 离解 (式1a) 多释放四倍的能量。基于每摩尔的 CH_4 , 使用4摩尔 NH_3 作为附加燃料 (式2b) 比作为氧化剂 (式1b) 可以多产生 $915 kJ mol^{-1}$ 的能量, 因此使用 NH_3 作为附加燃料更有价值。此外, EDI 产生的 H_2 额外释放 $285 kJ mol^{-1}$ 的能量 (式2c)。



[0033] 在一个实施例中, 提取能量和去除污染物可以在同一系统中同时执行。在另一个实施例中, 本发明开发的 EDI-SOFC 系统不产污泥。在另一个实施例中, 所述 EDI-SOFC 系统结合厌氧处理。

[0034] 在一个实施例中, 所述 EDI-SOFC 系统可以在所有现有的厌氧处理废水设施和垃圾填埋场使用。在另一个实施例中, 所述 EDI 在一般温度和压力下操作。在另一个实施例中, EDI 和 SOFC 的设备和材料可在市场获得。在另一个实施例中, 本发明可用自动控制系统操作。

[0035] 在一个实施例中, 在扩大规模时使用无膜电容去离子 (capacitive deionization, CDI) 代替本发明的两室 EDI 可以减低能耗。在一个实施例中, Pt-Ti 可以作为电极材料。在另一个实施例中, 可以使用便宜的多孔电极材料 (例如石墨、碳和石墨烯)。在另一个实施例中, 在线检测混合气体可以分析组合物。根据检测结果, 可以对气体成分进行人工调整, 以保证 SOFC 的高性能。

[0036] 在一个实施例中, 本发明的系统可以从香港新界西 (WENT) 垃圾填埋场输出 60% 额外电力。在另一个实施例中, 外施电压可以低于 4.0V, 内部电极距离可以控制在 7.5mm 以内, NH_4^+ 浓度可以高于 $0.1 mol L^{-1}$ 。在另一个实施例中, 氮的总质量显示 NH_4^+ 、 NH_3 和 N_2 是系统中的主要氮素来源。

[0037] 在一个实施例中, 因为能量消耗随着膜数量的增加而上升, EDI 的去离子效率需要增加。至于 SOFC, 能量输出随生物气体和 NH_3-H_2 混合气体的组分而变化。在另一个实施例中, EDI-SOFC 系统必须适用于回收稀释废物或污水的净能源。在另一个实施例中, 本发明可应用于高浓度的废水。

[0038] 本发明是从碳质及氮质污染物提取潜在能量的开创性模式。本发明的方法与现有技术相比可提供双倍的能量转换效率 (从 35% 增加到 50-60%)。本发明的 EDI-SOFC 系统中没有生物质产量, 显著降低了污泥产量, 因此效率高及低能耗。本发明的 EDI-SOFC 系统结合厌氧处理, 具有以下优点:

- [0039] (a) 现有技术不能输出净能量,但本发明可以;
- [0040] (b) 本发明可以降低污染;
- [0041] (c) 处理污泥是现有技术需要面对的问题,本发明不产污泥;
- [0042] (d) NH_3 气提法不需要额外碱性化合物;
- [0043] (e) EDI 阴极的流出物循环到 AD 并中和 H^+ , 这可以防止过度产酸而抑制甲烷菌,从而增加甲烷的产量;
- [0044] (f) SOFC 使用生物气体和 $\text{NH}_3\text{-H}_2$ 以保持 50% 的电力转换效率,即 SOFC 比燃气轮机的 30% 电力转换效率多出了 20%。
- [0045] (g) 重整 CH_4 和 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 及分解 NH_3 成 H_2 和 N_2 不仅可以避免碳沉积,而且可以增加 H_2 的压力。
- [0046] 本发明提供一种用于从污染物产生能源的系统,包括: (a) 一个或多个含有微生物的室用于把该污染物消化成产物,该产物包含一种或多种碳氢化合物和铵; (b) 一个或多个装置用于转化铵为氨气和氢气; (c) 第一个电池用于转化一种或多种碳氢化合物为二氧化碳、水和电子; (d) 第二个电池用于转化氨气和所述氢气为氮气、水和能源; 和 (e) 一个或多个集电器与第一个电池电连接用于收获电子以产生能源。电源可以存储在电池中或用于驱动外部负载。
- [0047] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该微生物包括厌氧微生物,该消化包括厌氧消化。在一个实施方案中,一种或多种厌氧微生物包含具有 3% VS (挥发性固体) 的次级活性污泥。在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该污染物包括碳质污染物或氮质污染物或其组合。在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该碳质污染物的浓度为 $8\text{至}12\text{g L}^{-1}\text{COD}$ 、 $9\text{至}11\text{g L}^{-1}\text{COD}$ 、 $9.5\text{至}10.5\text{g L}^{-1}\text{COD}$ 或 $9.9\text{至}10.1\text{g L}^{-1}\text{COD}$ 。在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该氮质污染物的浓度为 $0.4\text{至}0.6\text{mol L}^{-1}\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $0.45\text{至}0.55\text{mol L}^{-1}\text{NH}_4^+\text{-N}$ 或 $0.48\text{至}0.52\text{mol L}^{-1}\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。
- [0048] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该一种或多种碳氢化合物包括甲烷、甲醇和乙醇。
- [0049] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该一个或多个装置包括去离子电解电池。在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该去离子电解电池包括一个或多个铱金属混合氧化物 (Ir MMO) 涂层钛、 MMO Ir-Ru-Ti 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)、 $\text{La}_{1-\delta}\text{Sr}_\delta\text{CoO}_3$ (LSC)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC)、 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC) 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ (LSF) 阴极。在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该一个或多个装置进一步包括电解质、支持电解质、阳离子交换膜及一个或多个阳极。在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该电解质包括 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、SDC、LSGM、BZCY、 ZrO_2 、KOH 及 YSZ。在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该阳极包括铂涂层钛阳极。在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,包括电解质 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及支持电解质 Na_2SO_4 。
- [0050] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该一个或多个装置包括一个或多个集电器,该集电器的阴极由铂线制成,该集电器的阳极由石墨棒或镍棒制成。在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该集电器可以使用铂

和金的浆料分别涂在阴极和阳极的侧面上,然后烧结形成集电器。

[0051] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该铵的浓度为400、600、800、1000、2000、6000或8000mg L⁻¹NH₄⁺-N。

[0052] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该第一个和第二个电池包括固体氧化物燃料电池或质子交换膜 (PEM) 燃料电池。在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该第一个电池在二氧化碳存在下提高转换效率。在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该第二个电池在氢气存在下提高转换效率。

[0053] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该固体氧化物燃料电池包括一个或多个NiO+(ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}(质量比:YSZ,NiO:YSZ=6:4)、Sr₂MgMoO_{6-δ}(SMM)和Sr₂Mg_{1-δ}Mn_δMoO_{6-δ}(SMMO)阳极。在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该固体氧化物燃料电池进一步包括钇安定氧化锆(YSZ)电解质、Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}(SDC)夹层及Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}(BSCF)阴极。

[0054] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该碳氢化合物和该二氧化碳输送至在第一电池的体积比为20:80、40:60、45:55、50:50、55:45、60:40、65:35、70:30、75:25或80:20。

[0055] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的系统,该氨气和该氢气在第二电池的体积比为0:100、10:90、20:80、30:70或40:60。

[0056] 本发明提供一种用于从污染物产生能源的系统,包括:(a)一个或多个含有厌氧微生物的室用于把该污染物厌氧消化成产物,该产物包含甲烷和铵;(b)一个或多个去离子电解池用于转化铵为氨气和氢气;(c)第一个固体氧化物燃料电池用于转化甲烷为二氧化碳、水和电子;(d)第二个固体氧化物燃料电池用于转化氨气和氢气为氮气、水和能源;和(e)一个或多个集电器与第一个固体氧化物燃料电池电连接用于收获电子以产生能源

[0057] 本发明提供一种从污染物产生能源的方法包括以下步骤:(a)使用微生物消化该污染物以产生产物,该产物包含一种或多种碳氢化合物和铵;(b)转化铵为氨气和氢气;(c)输送从步骤(a)获得的一种或多种碳氢化合物至第一个电池的阳极以产生二氧化碳、水和电子;(d)输送氨气和氢气至第二个电池的阳极以产生氮气、水和能源;以及(e)使用一个或多个集电器从步骤(c)获得电子以产生能源。

[0058] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的方法,其去离子电解池在0.5-4.0V的外施电压下操作。

[0059] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的方法,其气体在标准温度273K(0℃)和标准压力1atm下以50至150ml min⁻¹的流速输入至阳极。

[0060] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的方法,其第一固体氧化物燃料电池和所述第二固体氧化物燃料电池在550、600、700或750℃的温度下操作。

[0061] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的方法,其总能量潜力为0.5、5、10、20、30、50、80、100、150或200每年10⁵MW h。

[0062] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的方法,其有效能量收集为0.5、1、5、10、20、50、80、90或100每年10⁵MWh。

[0063] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的方法,其电转换效率为

50%、50%、70%或80%。

[0064] 在一个实施例中,本发明所述的用于从污染物产生能源的方法,其净能量平衡比率为0.4、0.7、0.9、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.75、2、2.15、2.25或2.45。

[0065] 本发明提供一种从污染物产生能源的方法包括以下步骤:(a)使用厌氧微生物厌氧消化该污染物以产生产物,该产物包含甲烷和铵;(b)转化铵为氨气和氢气;(c)输送从步骤(a)获得的甲烷至第一个固体氧化物燃料电池的阳极以产生二氧化碳、水和电子;(d)输送该氨气和该氢气至第二个固体氧化物燃料电池的阳极以产生氮气、水和能源;以及(e)使用一个或多个集电器与第一个固体氧化物燃料电池电连接用以从步骤(c)获得电子以产生能源。

[0066] 本发明的系统可用于:(a)国内污水处理厂的发电和 NH_4^+ 排放;(b)通过浓缩 NH_4^+ 处理废物填埋场的渗滤污水;及(c)从化肥厂废水中去除 NH_4^+ 。

[0067] 以下的实验细节,可以帮助理解本发明。然而,本领域技术人员应明白所提供的实施例仅作为说明作用,而非限制本发明的范围。本发明的范围将由随后的权利要求所界定。

[0068] 本申请引用了不同的参考文献或出版物。这些参考文献或出版物的全文都结合到本申请中,从而更全面地描述有关本发明的现有技术。应当指出的是,过渡语“包含”与“包括”、“含有”或“以…为特征”是同义的,是包括性或开放式的,当中并不排除有另外未列举的元素或方法步骤。

附图说明

[0069] 图1A是结合使用EDI-SOFC系统及厌氧处理的示意图。图1B显示EDI在0.5-4.0V电压下的去离子效率。图1C显示7.5mm至60mm内部电极距离的去离子效率。图1D显示2.0小时内的去离子效率和速率变化。

[0070] 图2A显示铵、氨和其他含氮物质的总氮量比率。图2B显示EDI的循环伏安曲线,Ag/AgCl作为参比电极,电势范围为0至1.5V,扫描速率为 $0.5-10\text{mV s}^{-1}$ 。

[0071] 图3A显示SOFC在550-750℃下输入100% H_2 的电压-电流密度(V-I)极化曲线及功率密度和电流密度(P-I)极化曲线。图3B显示SOFC在750℃下输入 H_2 - NH_3 混合物(NH_3 浓度为0-60%)的电压-电流密度(V-I)极化曲线及功率密度和电流密度(P-I)极化曲线。图3C显示SOFC在750℃下输入 CO_2 - CH_4 混合物(CO_2 浓度为20-80%)的电压-电流密度(V-I)极化曲线及功率密度和电流密度(P-I)极化曲线。

[0072] 图4比较AS-CHP和EDI-SOFC之间的质量和能量流量。(AD:厌氧消化;CHP:热电联产;AS:氨提法;BNR:生物除氮;SOFC:固体氧化物燃料电池;EDI:连续去离子电解技术;COD:化学需氧量)

[0073] 图5A显示 NH_4^+ 的漂移速度随外施电压改变。图5B显示 NH_4^+ 的漂移速度随内部电极距离改变。

[0074] 图6A是阳离子交换膜在EDI电池操作前的SEM图像。图6B是阳离子交换膜在EDI电池操作后的SEM图像。

[0075] 图7A显示水解和迁移在电势1.0至4.0V之间的电流效率。图7B显示氢气产率和氨与氢气的收率比率在2.0小时内的变化。

具体实施方式

[0076] 实施例1

[0077] 连续去离子电解技术 (EDI)

[0078] (1) 实验设置

[0079] EDI: EDI的阳极和阴极由两个内部尺寸为 $10 \times 10 \times 0.5 \text{ cm}^3$ 和2cm壁厚的方形Perspex框架制成,由阳离子交换膜 (IONSEP® AM-C, Hangzhou Iontech Environmental Technology CO., Ltd, China) 分隔。阳极的物料是铂涂层钛,尺寸为 $4 \times 4 \text{ cm}$,厚度0.4mm (Shenzhen 3N Industrial Equipment CO., Ltd., China);阴极的物料是铱金属混合氧化物 (Ir MMO) 涂层钛,与阳极的尺寸相同。EDI电池由两片硅垫片密封并用螺丝锁定。

[0080] EDI阳极的合成废水含有 0.25 mol L^{-1} 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。EDI阴极的支持电解质是相同浓度的 Na_2SO_4 。所有静态的实验在室温下进行。每组在每个循环0.5、1.0、1.5和2.0小时内分别在0.5、1.0、2.0、3.0和4.0V下运行。获得最高的去离子效率后,EDI分别在7.5、15.0、30.0和60.0mm内部电极间距离在每个循环0.5、1.0、1.5和2.0小时内运行。使用Keithley 2700 (Tektronix, Inc., USA) 实时记录电流和电压。用电化学分析仪 (CorrWare®, Scribner Associates Inc., USA) 分析氨电化学氧化。

[0081] 通过Berthelot方法测量 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$;使用 1 mol L^{-1} 的 H_2SO_4 吸收 NH_3 ,然后用与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 相同的方法测定 NH_3 。使用TOC-L分析仪 (TOC-LCSH/CPH, Shimadzu) 采用720°C催化热分解/化学发光法分析总氮 (TN) 由于施加一定电压引起的水分解,阳极中产生的 O_2 会使pH值逐渐下降,阴极会同时产生 H_2 使相应的pH值高达10。通过气相色谱仪 (Agilent 4890D; J&W Scientific, USA) 检测 $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 混合气体的组分,配备色谱柱HP-MoleSieve ($30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 50 \text{ m}$);氦气作为载气,以 6 mL min^{-1} 的速度注入。注射口、柱和热导率检测器的温度分别为200°C、35°C和200°C。使用GC微量注射器 (Shanghai Anting Scientific., China) 注入200微升气体。使用与 H_2 检测相同的方法检测生物气体的组分。

[0082] 燃料电池:具有阳极负载双层电解质薄膜构造的单电池通过流延法、喷雾沉积和随后的高温烧结制备。在本发明中测试的燃料电池由 $\text{NiO} + (\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (质量比:YSZ, $\text{NiO}:\text{YSZ}=6:4$) 阳极、YSZ电解质、 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 夹层及 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 阴极组成。组合使用EDTA-柠檬酸络合法及溶胶-凝胶法合成BSCF和SDC粉末。 NiO (Chengdu Shudu Nano-Science Co., Ltd) 和YSZ (Tosoh) 是从合适的供应商获得的商业产品。文献提供了用流延法制备 $\text{NiO} + \text{YSZ}$ 阳极支撑体的方法。YSZ|SDC双电解质层用湿粉喷涂技术制备。首先,使用喷枪 (HD-130A) 把YSZ悬浮液喷涂到阳极底物上,然后在1400°C下煅烧5小时,随后重复把SDC悬浮液 (缓冲层) 沉积在密集的YSZ表面上。然后,把所得的三层式结构在1350°C的空气中煅烧5小时。最后,把BSCF浆料喷涂到SDC中间层的中心表面,并在1000°C的空气中焙烧2小时制备阴极层。使用配置有四探针的Keithley 2420电源探测仪器测量在550-750°C下操作的硬币型燃料电池,可以获得电流-电压曲线。在测量期间, H_2 、 $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ 或 $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ 的混合气体以 100 mL min^{-1} [STP]的流速进入阳极室,并使用环境空气用作阴极室的燃料气。

[0083] 化学分析:用Berthelot方法测量 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,使用 1 mol L^{-1} 的 H_2SO_4 吸收 NH_3 ,然后用相同的方法测定 NH_3 。使用TOC-L分析仪 (TOC-LCSH/CPH, Shimadzu) 以720°C催化热分解/化学发光法分析总氮 (TN)。使用气相色谱仪 (Agilent 4890D; J&W Scientific, USA) 配备色谱柱HP-MoleSieve ($30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 50 \text{ m}$) 检测 H_2 ;氦气作为载气,以 6 mL min^{-1} 的速度注入。注射

口、柱和热导率检测器的温度分别为200℃、35℃和200℃。使用微量注射器 (Shanghai Anting Scientific.,China) 注入200微升气体。

[0084] (2) 去离子和电流效率

[0085] 去离子效率 (Deionization Efficiency, E_p) 为:

$$[0086] \quad E_p = \frac{C_i^0 - C_i^t}{C_i^0} \times 100\% \quad (\text{式 } 3)$$

[0087] 其中 C_i 是i的浓度,上标0和t分别是测试开始和结束的时间。⁷⁴

[0088] 电流效率 (Current efficiency, E_c)⁷⁵定义为:

$$[0089] \quad E_c = F \times (V_0 \times C_0 - V_f \times C_f) / n \times I \times \Delta t \quad (\text{式 } 4)$$

[0090] 其中F是法拉第 (Faraday) 常数; V_0 和 V_f 分别是稀释溶液的初始和最终体积; C_0 和 C_f 分别是是电解质的初始和最终浓度;n是膜对的数量;I是时间间隔 Δt 内的电流。

[0091] (3) 离子迁移

[0092] 漂移速度是粒子的流速为⁷⁶:

$$[0093] \quad u = \frac{m \sigma \Delta E}{\rho e f l} \quad (\text{式 } 5)$$

[0094] 其中u是电子的漂移速度 (m s^{-1});m是溶液的分子质量 (kg); $\Delta \varphi_{ap}$ 是施加到导体的电压 (V); ρ 是导体的密度 (每单位体积的质量, kg m^{-3}) e是基本电荷 (C);f是每个离子的自由电子数量;l是导体的长度 (m); σ 是介质在测试温度下的电导率 (S m^{-1})。由于其他参数在该测试中是常数,所以漂移速度仅与代表电场强度的比率 $\Delta \varphi_{ap} / L$ 有关⁴。因此,随着外施电压增加,漂移速度线性增加,但随着L的膨胀而相反地减小。图5A和5B显示外施电压、内部电极距离和漂移速度之间的关系。漂移速度可以通过增加外施电压和缩小内部电极距离来提高。

[0095] (4) 总氮的质量平衡分析

[0096] 图6A和图6B是阳离子交换膜在EDI电池操作前和操作后的SEM图像。表一是阳离子交换膜在EDI电池操作前后的元素含量。图像显示阳离子交换膜的性质在操作过程中没有显著变化。元素分析显示,Na和S的含量在操作前为1.17和8.84,在操作后上升至1.38和10.43。从溶液中的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 转化导致元素Na和S的含量增加。

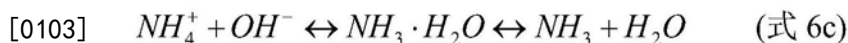
[0097] 表一:阳离子交换膜在EDI电池操作前后的元素分析

[0098]

元素*	操作前 (%)	操作后 (%)
C	89.99	88.19
Na	1.17	1.38
S	8.84	10.43
总含量	100.00	100
*阳离子交换膜的元素含量		

[0099] (5) 铵还原的机理

[0100] Simons等人研究表明, N_2 的形成如式6a和6b所示是两步过程。过程中, N_2 的产生受到 $NH_3(aq)$ 浓度的限制。⁷⁸然而在阴极, $NH_3(aq)$ 的浓度取决于与 OH^- 的平衡(式6c)。



[0104] 最初电解质为中性, 阴极的 NH_4^+ 浓度相当低。所以没有产生 N_2 。随着 H_2O 分解, NH_4^+ 和越来越浓缩的 OH^- 促进生产 NH_3 的平衡反应(式6c)。由于存在的 $NH_3(aq)$ 可能包围电极达到一定浓度, 所以发生 NH_3 还原为 N_2 和 H_2 。

[0105] 讨论

[0106] EDI的性能(实验装置和去离子及电流效率)通过调整外施电压(0.5至4.0V)和内部电极距离(7.5至60mm)进行了探讨。图1B、1C及1D是去离子效率和去离子动力学的结果。去离子效率随着外施电压的增加而线性增加, 在4.0V时达到最高值75%(图1B)。在该外施电压下, 随着内部电极距离增加, 效率从7.5mm的80%相对降低到60mm的30%(图1C)。这种 NH_4^+ 去离子效率的趋势显示内部电极长度比外施电压更重要, 同时可以通过Stock模型验证。^{40,41}对于离子的影响, 漂移速度与外施电压呈正相关, 但与电极距离呈负相关。在离子迁移实验中可获得更多细节(式4、图5A和图5B)。去离子化速率在0.5小时内上升到 $80 \text{ mmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, 但在2.0小时时降至 $20 \text{ mmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, 说明去离子效率随着操作时间延长而不再增加(图1D)。这种现象可能与Donnan平衡有关, 离子迁移随着浓度梯度变窄而停止。^{42,43}

[0107] 利用 NH_4^+ 时是否随着电压上升而发生电化学反应备受关注。如果在阳极发生 NH_4^+ 氧化, 则在阴极的 NH_3 回收率将降低, 这意味着减少对SOFC的进料量。因此, 考量了 NH_4^+ 、 NH_3 、亚硝酸盐(NO_2^-), 硝酸盐(NO_3^-)和 N_2 的质量平衡。结果检测到 NH_4^+ 、 NH_3 和 N_2 , 但其他物种均低于检测水平(10.0 mol L^{-1}) (图2A、图6A、图6B及表一)。 N_2 的形成引起了注意, 并且需要进一步考量是否与 NH_3 氧化及铵还原机理有关。因此, 进行了循环伏安法(cycle voltammetry, CV), 使用Ag/AgCl为参考电极, 在0至1.5V内以 $0.5\text{--}10 \text{ mV s}^{-1}$ 的扫描速度, 获得如图2B所示的曲线。结果显示没有任何氧化峰, 但在0.3V处具有还原峰, 可能是 NH_4^+ 的电化学还原。

[0108] 实施例2

[0109] 固体氧化物燃料电池(SOFC)

[0110] 实验设置

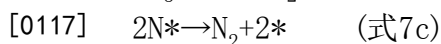
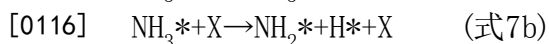
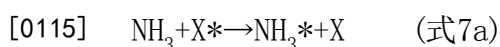
[0111] 具有阳极负载双层电解质薄膜构造的单电池通过流延法、喷雾沉积和随后的高温烧结制备。在本发明中测试的燃料电池由 $NiO + (ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ (质量比: YSZ, NiO:YSZ = 6:4) 阳极、YSZ电解质、 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SDC) 夹层及 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) 阴极组成。组合使用EDTA-柠檬酸络合法及溶胶-凝胶法合成BSCF和SDC粉末。NiO (Chengdu Shudu Nano-Science Co., Ltd) 和YSZ (Tosoh) 是从合适的供应商处获得的商业产品。在文献中提供了通过流延法制备NiO+YSZ阳极支撑体的方法。²²YSZ|SDC双电解质层通过湿粉喷涂技术制备。首先, 使用喷枪(HD-130A)把YSZ悬浮液喷涂到阳极底物上, 然后在 1400°C 下煅烧5小时, 随后重复把SDC悬浮液(缓冲层)沉积在密集的YSZ表面上。然后, 把所得的三层式结构在 1350°C 的空气中煅烧5小时。最后, 把BSCF浆料喷涂到SDC中间层的中心表面, 并在 1000°C 的空气中

焙烧2小时制备阴极层。

[0112] H_2O 或 CO_2 可以在阳极重整 CH_4 燃料,产生 H_2 和 CO ,然后被氧离子(O^{2-})氧化成 CO_2 、 H_2O 及电子(e^-)。集电器收集释放的电子,流过外部电路产生有用的电力,然后回到阴极与 O_2 分子反应产生 O^{2-} 。随后,氧离子通过浓密的电解质从阴极回到阳极以完成循环。本发明中, H_2 、 NH_3 - H_2 或 CH_4 - CO_2 的混合气体以 100ml min^{-1} [STP]的流速进入阳极室,并使用环境空气为阴极室的氧化气。用 H_2O 或 CO_2 重整 CH_4 产生气态中间体,如 CO 和 H_2 而不是 C ,解决了使用纯 CH_4 而引起碳沉积的问题。¹²SOFC使用 NH_3 - H_2 为燃料时,过程包括 NH_3 热分解以产生 N_2 和 H_2 ,然后 H_2 被氧化产生电力。¹³使用配置有四探针的Keithley 2420电源探测器测量在 550 - 750°C 下操作的硬币型燃料电池,可以获得电流-电压曲线。

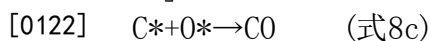
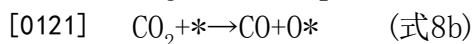
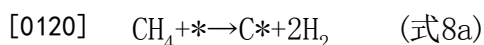
[0113] 氨分解和 CH_4 重整

[0114] 氨分解的机理包括三步反应:1) 氨吸附到催化剂上;2) N-H键断裂;及3) N原子重组解吸(如式7a至7c所示)。⁷⁹⁻⁸²



[0118] 其中 $*$ 是活性位点, X 是吸附在活性位点上的物质。然而,Bradford和Vitvitskii发现释放的氢气会稀释 NH_3 并抑制分解反应。有研究发现,氨浓度的增加会消除氢的抑制力。^{83,84}最新研究证实,氮原子的重组脱附决定在较高 NH_3 压力下的反应速率。^{85,86}总的而言,合适的 NH_3 压力可以达到理想的 NH_3 分解反应。

[0119] 许多文献报道, CH_4 重整过程包含多个基本步骤,但其实比预期复杂得多。⁸⁷⁻⁹⁰然而,以下简化步骤可以足够表达重整过程:1) CH_4 分解成 C^* 和 H_2 (式8a);2) CO_2 分解成 CO 和 O^* (式8b);3) 碳氧化为 CO (式8c)。



[0123] 讨论

[0124] 关于能量输出,在 550 - 750°C 操作温度下进料 100% H_2 研究了SOFC的性能(如实施例1的实验设置)。如图3A的SOFC极化曲线所示,在 750°C 下获得了 1.134V 的开路电压值(Open Circuit Voltage Value, OCV)。该操作接近 1.23V 的Nernst电位,表示浓密的电解质和气密封装。⁴⁴实验在 750°C 下进行,并输入 H_2 - NH_3 混合物,其中 H_2 体积含量为 20 - 60% (v/v),SOFC获得 1.056 - 1.085V 的开路电压值,略低于纯 H_2 。上述因 H_2 在 NH_3 - H_2 中分压较低所引起的现象与Meng等人的模拟理论一致。此外, NH_3 分解不完全(式7a)以及 NH_3 在 H_2 中越来越浓缩,导致 H_2 供应不足。因此,功率密度峰值从 20% NH_3 的 1194mW cm^{-2} 下降至 60% NH_3 的 1018mW cm^{-2} (图3B)。且没有在阳极的废气中检测到 NO_x ,如已发表的研究所预测^{46,47}所述现象可用氨分解(氨分解和甲烷重整)的机理解释。

[0125] 输入 CO_2 - CH_4 混合物,其中 CH_4 体积含量为 20 - 80% (v/v),开路电压值为 0.991 、 1.171 、 1.177 及 1.167V (图3C)。混合气体中含有 60% CH_4 可获得 1.177V 的开路电压值及功率密度峰值 1178mW cm^{-2} 。在稳定性试验中,使用 CH_4 - CO_2 混合燃料未观察到碳沉积,意味着用 CO_2 重整 CH_4 是有效的。⁴⁸⁻⁵⁰使用生物气体作为燃料,SOFC可获得超过 50% 的能量转换效率,

和接近80%的热电联产。^{51,52}高效的SOFC验证了用沼渣或渗滤污水发电并提取氨氮及生物气体的可行性。

[0126] 实施例3

[0127] EDI-SOFC系统

[0128] (1) 净能量平衡比率

[0129] 净能量平衡比率是式9表达的能量输入与输出的比率,用于评估燃料电池的效率。

$$[0130] \quad R = \frac{W_{out} \times r}{W_{in}} \quad (\text{式9})$$

[0131] 其中 W_{out} 是 CH_4 、 NH_3 和 H_2 的焓; r 是SOFC的电力转换效率, W_{in} 是能源消耗。

[0132] W_{in} 的计算如下:

$$[0133] \quad W_{in} = \sum(\Delta W) = \sum(I \times \varphi_{ap} \times dt) \quad (\text{式10})$$

$$[0134] \quad W_{in} = Q \times \varphi_{ap} \quad (\text{式11})$$

$$[0135] \quad Q = I \times t = \int i \times dt \quad (\text{式12})$$

$$[0136] \quad W_{out} = m_j \times \Delta H \quad (\text{式13})$$

[0137] 其中 φ_{ap} 是电压, Q 是电量, m_j 是燃料量, ΔH 是焓。

[0138] (2) 电流效率和燃料生产

[0139] 随着电压的升高, NH_4^+ 迁移并产生 NH_3 和 H_2 。图7A及7B分别显示了能源消耗和天然气生产。 NH_4^+ 去离子的电流效率几乎从1.0V的95%线性下降至4.0V的10%,而 H_2 生产的电流效率从1.0V的0%上升至4.0V的26%。表二为EDI的能量分布,显示能量损耗占总能量输入的64%,其中40%是由离子交换膜、电解质和电极导致的欧姆损耗,以及其中24%损耗由水分解引起。在这种情况下, NH_3/H_2 的比例及体积分别在2小时内从0增加到0.38和80mL。

[0140] 表二:EDI从1.0至4.0V的能量分布

[0141]	外施电压	E_c (NH ₄ ⁺)	E_c (H ₂ O)	能量损耗	H ₂ 体积	NH ₃ /H ₂
	(V)				(mL)	
		(%)				
	1.0	95±4.75	0	5±0.25	0	0
	2.0	60±0.30	23±1.15	17±0.85	15±0.75	0.10±0.01
	3.0	30±1.50	26±1.30	44±2.20	50±2.50	0.26±0.01
4.0	10±0.50	26±1.30	64±3.20	80±4.00	0.40±0.02	

[0142] (3) 生物气体和氨的来源

[0143] 表三列出位于香港屯门稔湾的主要处置固体废物的新界西(WENT)垃圾填埋场的详细资料。该填埋场面积为110公顷,自1993年起运作至今。⁹²

[0144] 表三:香港新界西(WENT)垃圾填埋场的资料*

[0145]	参数	数值	单位
	目前的废物量	> 6,700	ton d ⁻¹
	生物气体产量	7,185±360	m ³ h ⁻¹
	CH ₄ 百分比	60±10	%
	Raw Leachate 原始渗滤污水	1,800±900	m ³ d ⁻¹
	NH ₃ -N	7,000±1,500	mg L ⁻¹
	NO _x -N	1.25±0.50	mg L ⁻¹
	总无机氮	7,000±1,000	mg L ⁻¹
	总氮	7,500±1,800	mg L ⁻¹
	pH	8±1	—
*数据由香港新界西 (WENT) 垃圾填埋场提供			

[0146] (4) 技术及经济分析

[0147] 表四为于香港新界西 (WENT) 垃圾填埋场结合AS-CHP和EDI-SOFC系统的净能量平衡的比较。计算基于式1a、1b和2a至2c的 ΔH_R^0 值, CHP和SOFC分别具有30%和50%的电转换效率。

[0148] 表四: 比较香港新界西 (WENT) 垃圾填埋场结合AS-CHP和EDI-SOFC系统的净能量平衡 (单位是每年10⁵MW h)

[0149]

过程		AS-CHP	EDI-SOFC
能源分配	热回收	3.29±0.19	—
	发电	0.17±0.01	4.02±0.20
	未收集能量	0.39±0.02	4.04±0.20
总能量潜力		3.85±0.19	8.06±0.40
有效能量收集		3.46±0.17	4.02±0.20
能量输入		3.29±0.16	2.32±0.12
净能量平衡比率 (R _{NEB})		1.11±0.06	1.75±0.09

[0150] 讨论

[0151] EDI-SOFC系统的实施潜力由净能量平衡比率 (R_{NEB}) (式5和9-12) 作为能量输入至输出的指标而预计。该系统的能源需求视乎EDI电流效率 (电流效率和燃料生产, 式13和表二), 从1.0V的95%下降至4.0V的10%左右, 表明由电池电阻和水分离引起的能量损耗接近总能量输入的90%。即使具有如此高的能量损耗 (特定能耗为2.32kWh kg⁻¹-NH₃), 与常规硝

化反硝化法⁵³及AS⁵⁴相比,EDI的能源需求减少了55.9%至80.5%。结论如表5所示, R_{NEB} 随着合成废水中的 NH_4^+-N 含量增加而增加。当流入 NH_4^+-N 低于 0.1mol L^{-1} 时, R_{NEB} 数值低于1,然而当流入 NH_4^+-N 增加至 0.5mol L^{-1} 时, R_{NEB} 数值升至1甚至接近2.3。

[0152] 表五:EDI-SOFC系统从不同浓度的铵废水的能源获益

[0153]	NH_4^+-N (mol L^{-1})	去离子化 %	处理量 $\text{mol m}^{-3} \text{d}^{-1}$	通过 SOFC 回收 的能源	通过 EDI 的能 量输入	净能量收入	R_{NEB}^{**}
	$\text{kWh m}^{-3} \text{d}^{-1}$						
[0154]	0.025	95 ± 4.75	$18,000 \pm 900$	905 ± 45.25	$2,015 \pm 100.75$	$-1,110 \pm -55.5$	0.45 ± 0.03
	0.05	92 ± 4.60	$36,000 \pm 1,800$	$1,725 \pm 86.25$	$3,455 \pm 172.75$	$-1,730 \pm -86.5$	0.5 ± 0.03
	0.10	87 ± 4.35	$36,000 \pm 1,800$	$1,660 \pm 83$	$1,845 \pm 92.25$	-185 ± -9.25	0.9 ± 0.05
	0.25	83 ± 4.15	$90,000 \pm 4,500$	$3,885 \pm 194.25$	$1,850 \pm 92.5$	$2,035 \pm 101.75$	2.1 ± 0.11
	0.50	76 ± 3.80	$120,000 \pm 6,000$	$4,895 \pm 244.75$	$2,125 \pm 106.25$	$2,770 \pm 138.5$	2.3 ± 0.13
** SOFC 的能量回收是基于 50% 的电力转换效率计算 ⁵⁵ 。							

[0155] 当来自厌氧处理的生物气体作为燃料时,ED-SOFC的好处将更具吸引力。表六总结了EDI-SOFC系统与常规的反硝化、部分硝化-厌氧氨氧化和CANDO相比的性能。这些计算显示,EDI-SOFC系统的能源生产增加了11-75%, R_{NEB} 增加了2-6倍,但污泥产量分别下降了15-50%。此外,为了评估厌氧处理与EDI-SOFC系统的结合,NEB设置在新界西(WEST)垃圾填埋场。表三总结了该厂的生产能力、生物气体产量和原始渗滤液性能,其技术经济评价如图4和表4所示。现有技术的AS-CHP系统和本发明的EDI-SOFC分别获得每年 3.46×10^5 和 $4.02 \times 10^5 \text{MWh}$ 的有效能量,而各系统的 NH_3 汽提法或回收所需的能量输入量分别为每年 3.29×10^5 和 $1.0 \times 10^5 \text{MWh}$ 。因此,各系统的 R_{NEB} 值为1.11和1.75,这意味着EDI-SOFC系统可以多输出大约60%的电量。鉴于EDI-SOFC系统未能收获每年 4.04MWh 的能量,如何收获此能量值得进一步研究。

[0156] 表六:从美国一般的中等强度废水去除/回收铵的过程与厌氧处理相结合的情况下,比较去除1摩尔 NH_4^+ 与3.47摩尔BODL(BOD_L/N 比为7.9)。^{56,57}

[0157]

过程	污泥 产量	需氧量	能量来源				能量潜力 *	能量输 入**	R _{NEB}	参考
			CH ₄	N ₂ O	NH ₃	H ₂				
	g		mol				kJ			
硝化反硝化	26.0± 1.30	52±2.60	0.85 ± 0.04	-	-	-	753±37	219.21 ±10.95	3.43 ±0.02	Yang 等 人 ⁵⁸
部分硝化 - 厌氧氨氧化	18.3± 0.92	42±2.10	1.29 ± 0.65	-	-	-	1142±57	176.90 ±8.85	6.45 ±0.32	Dongen 等人 ⁵⁹
CANDO	15.8± 0.79	42±2.10	1.29 ± 0.65	0.58 ± 0.03	-	-	1186±60	176.90 ±8.85	6.70 ±0.34	Kime 等人 ⁶⁰
EDI-SOFC	13.3± .67	-	1.80 ± 0.90	-	0.80 ± 0.04	1.86 ± 0.09	2388±12 0	113.58 ±5.68	21.0 2±1.05	本发明

* 根据式 3a, 3b, 和 4a-4c 的 ΔH_R⁰ 估计。

**1.17 kWh kg⁻¹-O₂用于曝气⁶¹和 2.32 kWh kg⁻¹-NH₃用于回收（本研究）

[0158] 综上所述,持续系统的净能量平衡比率为1.75。当NH₄⁺-N浓度升高至0.1mol L⁻¹, EDI的能量回收平衡大于1.0。CH₄与CO₂的比率(v/v为6:4)在750℃下有接近1000mW cm⁻²的峰值功率密度。此外,H₂中的20-30%(v/v) NH₃不会显著影响SOFC的峰值功率密度。

[0159] 本发明涉及一个EDI-SOFC集成系统,用于从废弃物(废水)中的碳质(10.0g L⁻¹COD)和氮质污染物(0.5mol L⁻¹浓缩NH₄⁺-N)获得能量。本发明的能源生产系统比传统系统获得多57%的净能量输出。此外,NH₄⁺-N进行还原而不是氧化,重整CH₄与CO₂避免了碳沉积,同时可使能量转换效率倍增。

[0160] 总的而言,本发明开发了一种简便持续的EDI-SOFC系统能够整合厌氧处理工艺,从废弃物(废水)提取更多能量。本发明的结果证实了厌氧处理的升级,不仅从碳质和氮质污染物提取能源,并且提升能源转换效率。本发明提供了持续管理废弃物(废水)的实际方法。

[0161] 参考:

[0162] 1.T.Abbasi,S.Tauseef and S.Abbasi,Renew.Sust.Energ.Rev.,2012,16,3228-3242.

[0163] 2.D.O.Hall,G.W.Barnard and P.Moss,Biomass for energy in the developing countries:current role,potential,problems,prospects,Elsevier,2013.

[0164] 3.P.Jain,J.T.Powell,J.L.Smith,T.G.Townsend and T.Tolaymat, Environ.Sci.Technol.,2014,48,2920-2927.

[0165] 4.M.R.Daelman,E.M.van Voorthuizen,U.G.van Dongen,E.I.Volcke and M.C.van Loosdrecht,Water Res.,2012,46,3657-3670.

[0166] 5.O.P.Karthikeyan and C.Visvanathan,Rev.Environ.Sci.Biotechnol.,2013, 12,257-284.

[0167] 6.M.Raboni,V.Torretta,P.Viotti and G.Urbini,Rev.Ambient.Água,2013,8, 22-32.

[0168] 7.M.Lantz,Appl.Energ.,2012,98,502-511.

- [0169] 8.S.Wongchanapai,H.Iwai,M.Saito and H.Yoshida,J.Power Sources,2013,223,9-17.
- [0170] 9.A.Bogusch and R.T.Grubbs,J Water Pollut Control Fed.,2014,2014,1-14.
- [0171] 10.N.de Arespacochaga,C.Valderrama,C.Peregrina,A.Hornero,L.Bouchy and J.Cortina,Fuel Process.Technol.,2015,138,654-662.
- [0172] 11.D.Wu and R.Wang,Prog Energy Combust Sci.,2006,32,459-495.
- [0173] 12.G.Venkatesh and R.A.Elmi,Energy,2013,58,220-235.
- [0174] 13.A.L.Smith,L.B.Stadler,L.Cao,N.G.Love,L.Raskin and S.J.Skerlos, Environ.Sci.Technol.,2014,48,5972-5981.
- [0175] 14.P.McKendry,Bioresour.Technol.,2002,83,47-54.
- [0176] 15.L.Lin,S.Yuan,J.Chen,Z.Xu and X.Lu,J.Hazard.Mater.,2009,161,1063-1068.
- [0177] 16.K.Cheung,L.Chu and M.Wong,Water Air Soil Poll.,1997,94,209-221.
- [0178] 17.A.Serna-Maza,S.Heaven and C.J.Banks,Bioresour.Technol.,2015,190,66-75.
- [0179] 18.S.Hussain,H.A.Aziz,M.H.Isa,M.N.Adlan and F.A.H.Asaari, Bioresour.Technol.,2007,98,874-880.
- [0180] 19.A.Klerke,Christensen,C.H.,Nørskov,J.K.,&Vegge,T.,J.Mater.Chem., 2008,18 (20) ,2304-2310.
- [0181] 20.F.Schüth,R.Palkovits,R. **Schlögl** and D.S.Su,Energ.Environ.Sci.,2012,5, 6278-6289.
- [0182] 21.L.Green,Int.J.Hydrogen Energy,1982,7,355-359.
- [0183] 22.P.W.Atkins and J.De Paula,Physikalische chemie,John Wiley&Sons, 2013.
- [0184] 23.J.Desloover,A.Abate Woldeyohannis,W.Verstraete,N.Boon and K.Rabaey, Environ.Sci.Technol.,2012,46,12209-12216.
- [0185] 24.J.H.Ahn,S.Kim,H.Park,B.Rahm,K.Pagilla and K.Chandran, Environ.Sci.Technol.,2010,44,4505-4511.
- [0186] 25.W.Wang,R.Ran,C.Su,Y.Guo,D.Farrusseng and Z.Shao,J.Power Sources, 2013,240,232-240.
- [0187] 26.F.Siavashi,M.Saidi and M.R.Rahimpour,J.Power Sources,2014,267,104-116.
- [0188] 27.H.Tsukuda,A.Notomi and N.Histatome,J.Therm.Spray Technol.,2000,9, 364-368.
- [0189] 28.Y.Shiratori,T.Oshima and K.Sasaki,Int.J.Hydrogen Energy,2008,33, 6316-6321.
- [0190] 29.A.B.Stambouli and E.Traversa,Renew.Sust.Energ.Rev.,2002,6,433-455.
- [0191] 30.Y.Lin,R.Ran,Y.Guo,W.Zhou,R.Cai,J.Wang and Z.Shao,Int.J.Hydrogen

Energy,2010,35,2637-2642.

[0192] 31.E.Idelovitch and M.Michail,J Water Pollut Control Fed.,1981,1391-1401.

[0193] 32.L.Zhang,Y.-W.Lee and D.Jahng,J.Hazard.Mater.,2012,199,36-42.

[0194] 33.H.U.Cho,S.K.Park,J.H.Ha and J.M.Park,J.Environ.Manage.,2013,129,274-282.

[0195] 34.M.Parmar,&Thakur,L.S,Int.J.Plant.Anim.Environ.Sci,2013,3 (3) ,143-157.

[0196] 35.S.Srivastava,&Goyal,P,Novel biomaterials:decontamination of toxic metals from wastewater,Springer Science&Business Media.,2010.

[0197] 36.M.Mondor,L.Masse,D.Ippersiel,F.Lamarche and D.I.Masse,Bioresour.Technol.,2008,99,7363-7368.

[0198] 37.M.Mehanna,P.D.Kiely,D.F.Call and B.E.Logan,Environ.Sci.Technol.,2010,44,9578-9583.

[0199] 38.Y.D.Scherson,G.F.Wells,S.-G.Woo,J.Lee,J.Park,B.J.Cantwell and C.S.Criddle,Energ.Environ.Sci.,2013,6,241-248.

[0200] 39.Y.D.Scherson,S.-G.Woo and C.S.Criddle,Environ.Sci.Technol.,2014,48,5612-5619.

[0201] 40.D.J.Griffiths and R.College,Introduction to electrodynamics,prentice Hall Upper Saddle River,NJ,1999.

[0202] 41.X.Chen,Y.Tang,S.Wang,Y.Song,F.Tang and X.Wu,Electrophoresis,2015,36,1953-1961.

[0203] 42.P.Biesheuvel,R.Zhao,S.Porada and A.Van der Wal,J.Colloid Interface Sci.,2011,360,239-248.

[0204] 43.P.Biesheuvel and A.Van der Wal,J Memb Sci.,2010,346,256-262.

[0205] 44.Q.Ma,J.Ma,S.Zhou,R.Yan,J.Gao and G.Meng,J.Power Sources,2007,164,86-89.

[0206] 45.G.Meng,C.Jiang,J.Ma,Q.Ma and X.Liu,J.Power Sources,2007,173,189-193.

[0207] 46.G.N.Krishnan,P.Jayaweera,J.Perez,M.Hornbostel,J.R.Albritton and R.P.Gupta,Effect of coal contaminants on solid oxide fuel system performance and service life,Sri International,2007.

[0208] 47.N.S.Spinner,J.A.Vega and W.E.Mustain,Catal.Sci.Tech.,2012,2,19-28.

[0209] 48.I.Dincer,C.O.Colpan,O.Kizilkan and M.A.Ezan,Progress in Clean Energy,Springer,2015.

[0210] 49.B.Suddhasatwa,Recent trends in fuel cell science and technology,New York,USA,Springer press,2007.

[0211] 50.M.Kuhn and T.W.Napporn,Energies,2010,3,57-134.

[0212] 51.D.Singh,E.Hernández-Pacheco,P.N.Hutton,N.Patel and M.D.Mann,

J.Power Sources,2005,142,194-199.

[0213] 52.Y.Yi,A.D.Rao,J.Brouwer and G.S.Samuelsen,J.Power Sources,2004,132,77-85.

[0214] 53.B.Wett,Water Sci.Technol.,2007,56,81-88.

[0215] 54.S.G.Sommer,M.L.Christensen,T.Schmidt and L.S.Jensen,Animal manure recycling:treatment and management,John Wiley&Sons,2013.

[0216] 55.M.Dokiya,Solid State Ionics,2002,152,383-392.

[0217] 56.Safoniuk and Mike,Chem.Eng.J.,2004,111,10-12.

[0218] 57.M.Henze,Biological wastewater treatment:principles,modelling and design,IWA publishing,2008.

[0219] 58.Q.Yang,Y.Peng,X.Liu,W.Zeng,T.Mino and H.Satoh,Environ.Sci.Technol.,2007,41,8159-8164.

[0220] 59.Van Dongen,LGJM,Jetten,MSM van Loosdrecht and M.CM,The Combined Sharon/Anammox Process-A Sustainable Method for N-removal from Sludge Water,2007.

[0221] 60.J.Kim,K.Kim,H.Ye,E.Lee,C.Shin,P.L.McCarty and J.Bae,Environ.Sci.Technol.,2010,45,576-581.

[0222] 61.A.Fenu,J.Roels,T.Wambecq,K.De Gussem,C.Thoeve,G.De Gueldre and B.Van De Steene,Desalination,2010,262,121-128.

[0223] 62.P.Jain,J.T.Powell,J.L.Smith,T.G.Townsend and T.Tolaymat,Environ.Sci.Technol.,2014,48,2920-2927.

[0224] 63.M.R.Daelman,E.M.van Voorthuizen,U.G.van Dongen,E.I.Volcke and M.C.van Loosdrecht,Water Res.,2012,46,3657-3670.

[0225] 64.O.P.Karthikeyan and C.Visvanathan,Rev.Environ.Sci.Biotechnol.,2013,12,257-284.

[0226] 65.M.Raboni,V.Torretta,P.Viotti and G.Urbini,Rev.Ambient.*Água*,2013,8,22-32.

[0227] 66.L.Lin,S.Yuan,J.Chen,Z.Xu and X.Lu,J.Hazard.Mater.,2009,161,1063-1068.

[0228] 67.K.Cheung,L.Chu and M.Wong,Water Air Soil Poll.,1997,94,209-221.

[0229] 68.A.Serna-Maza,S.Heaven and C.J.Banks,Bioresour.Technol.,2015,190,66-75.

[0230] 69.S.Hussain,H.A.Aziz,M.H.Isa,M.N.Adlan and F.A.H.Asaari,Bioresour.Technol.,2007,98,874-880.

[0231] 70.Yang,Y.Peng,X.Liu,W.Zeng,T.Mino and H.Satoh,Environ.Sci.Technol.,2007,41,8159-816

[0232] 71.van Dongen,LGJM,Jetten,MSM van Loosdrecht and M.CM,The Combined Sharon/Anammox Process-A Sustainable Method for N-removal from Sludge Water,2007.

- [0233] 72.Y.D.Scherson,G.F.Wells,S.-G.Woo,J.Lee,J.Park,B.J.Cantwell and C.S.Criddle,Energ.Environ.Sci.,2013,6,241-248.
- [0234] 73.Y.D.Scherson,S.-G.Woo and C.S.Criddle,Environ.Sci.Technol.,2014, 48,5612-5619.
- [0235] 74.M.Taky,G.Pourcelly,F.Lebon and C.Gavach,J.Electroanal.Chem.,1992, 336,171-194.
- [0236] 75.G.Wisniewska and T.Winnicki,Desalination,1991,84,163-176.
- [0237] 76.D.J.Griffiths,Electrodynamics,1999.
- [0238] 77.W.F.Schmidt,G.Bakale,A.Khrapak and K.Yoshino,2011.
- [0239] 78.E.Simons,E.Cairns and D.Surd,J.Electrochem.Soc.,1969,116,556-561.
- [0240] 79.K.Kordesch,J.Gsellmann,M.Cifrain,S.Voss,V.Hacker,R.R.Aronson, C.Fabjan,T.Hejze and J.Daniel-Ivad,J.Power Sources,1999,80,190-197.
- [0241] 80.N.Dekker and G.Rietveld,J.Compos.Tech.Res.,2006,3,499-502.
- [0242] 81.A.Fuerte,R.Valenzuela,M.Escudero and L.Daza,J.Power Sources,2009, 192,170-174.
- [0243] 82.M.Boudart and G.Djéga-Mariadassou,Kinetics of heterogeneous catalytic reactions,Princeton University Press,2014.
- [0244] 83.M.C.Bradford,P.E.Fanning and M.A.Vannice,J.Catal.,1997,172,479-484.
- [0245] 84.A.Vitvitskii,T.Gaidei,M.Toporkova,E.Kiseleva and E.Melikhov, J.Appl.Chem.,USSR,1990,63,1883-1886.
- [0246] 85.E.Shustorovich and A.T.Bell,Surf.Sci.,1991,259,L791-L796.
- [0247] 86.A.Chellappa,C.Fischer and W.Thomson,Appl.Catal.A Gen.,2002,227, 231-240.
- [0248] 87.M.Bradford and M.Vannice,Cat.Rev.-Sci.Eng.,1999,41,1-42.
- [0249] 88.S.Wang,G.Lu and G.J.Millar,Energy&Fuels,1996,10,896-904.
- [0250] 89.Z.Zhang,V.Tsipouriari,A.Efstathiou and X.Verykios,J.Catal.,1996, 158,51-63.
- [0251] 90.R.E.Valdés-Pérez and A.V.Zeigarnik,J Chem Inf Comput Sci.,2000,40, 833-838.
- [0252] 91.M.V.Iyer,L.P.Norcio,E.L.Kugler and D.B.Dadyburjor, Ind.Eng.Chem.Res.,2003,42,2712-2721.
- [0253] 92.D.-f.Fung and F.Lianhui,HKU Theses Online(HKUTO),2012.

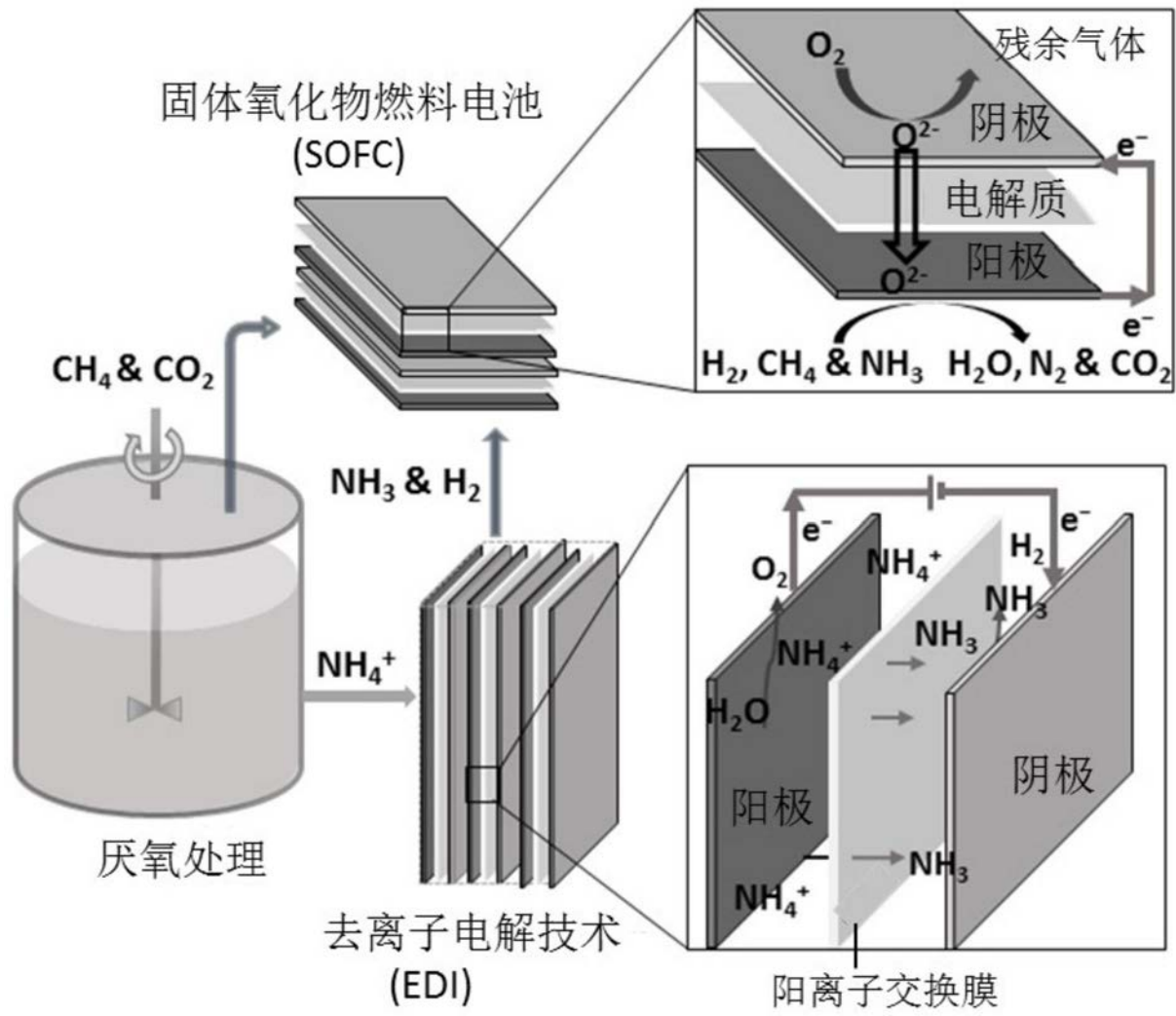


图1A

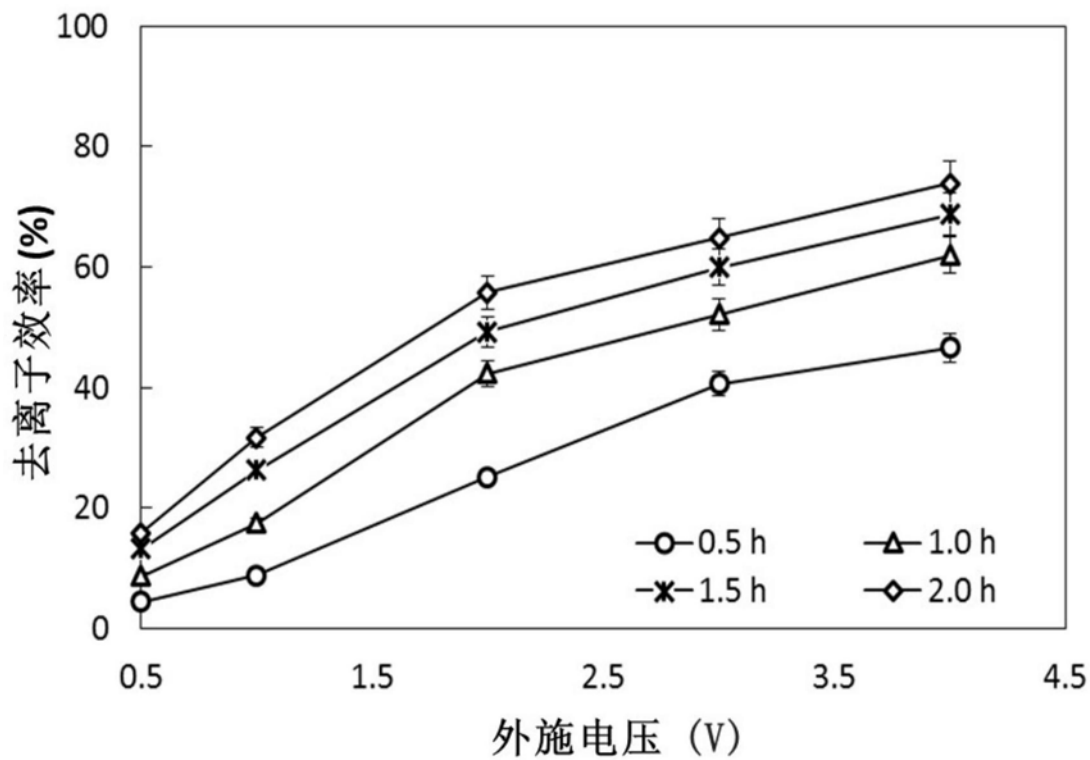


图1B

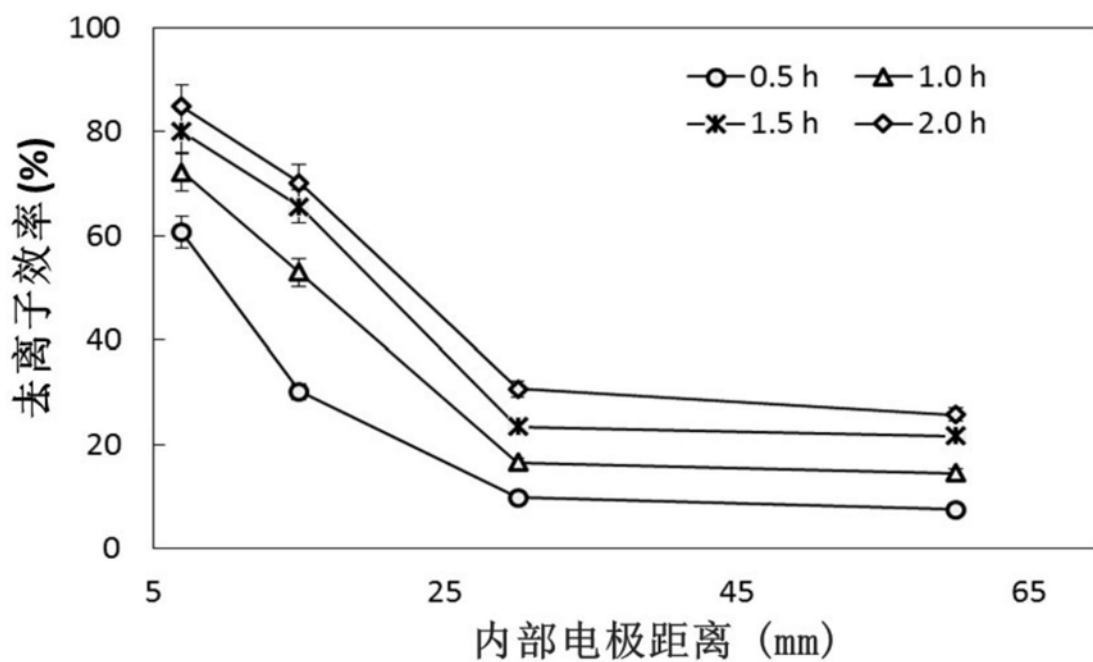


图1C

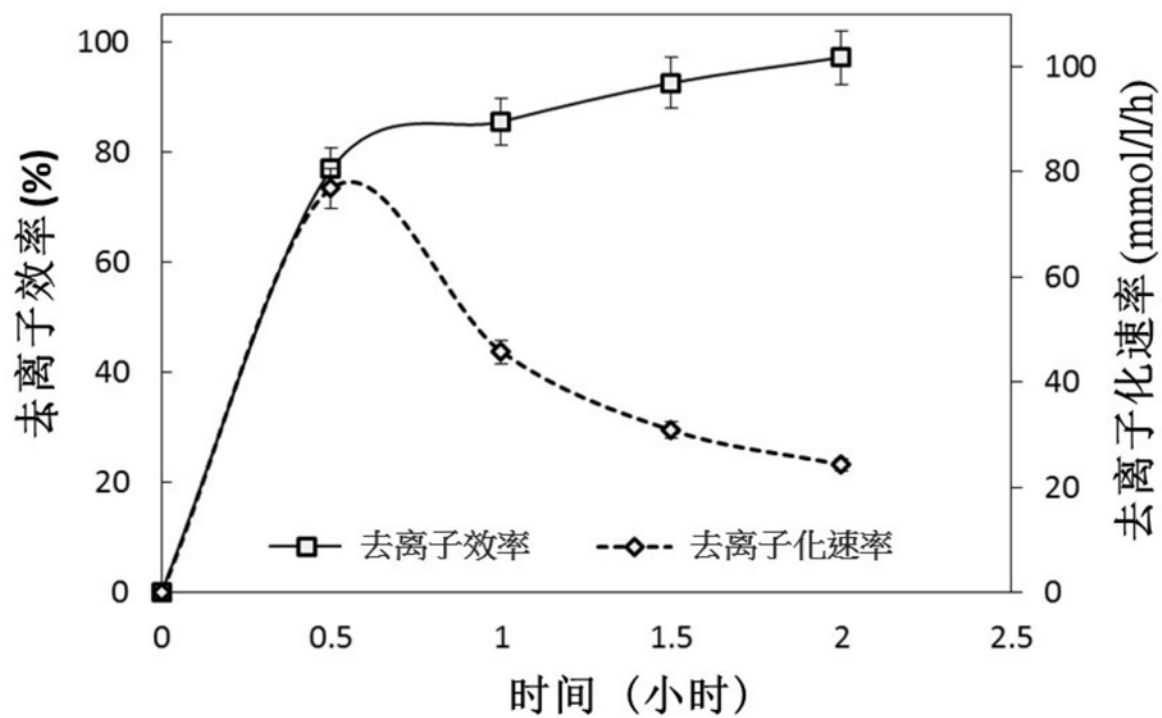


图1D

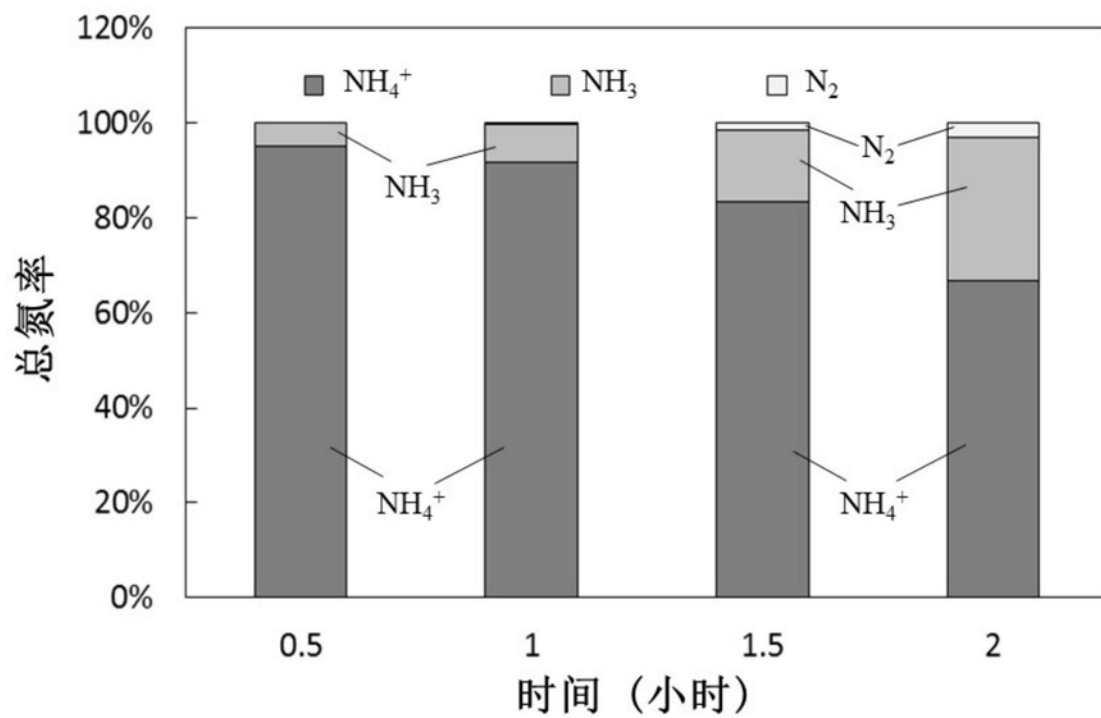


图2A

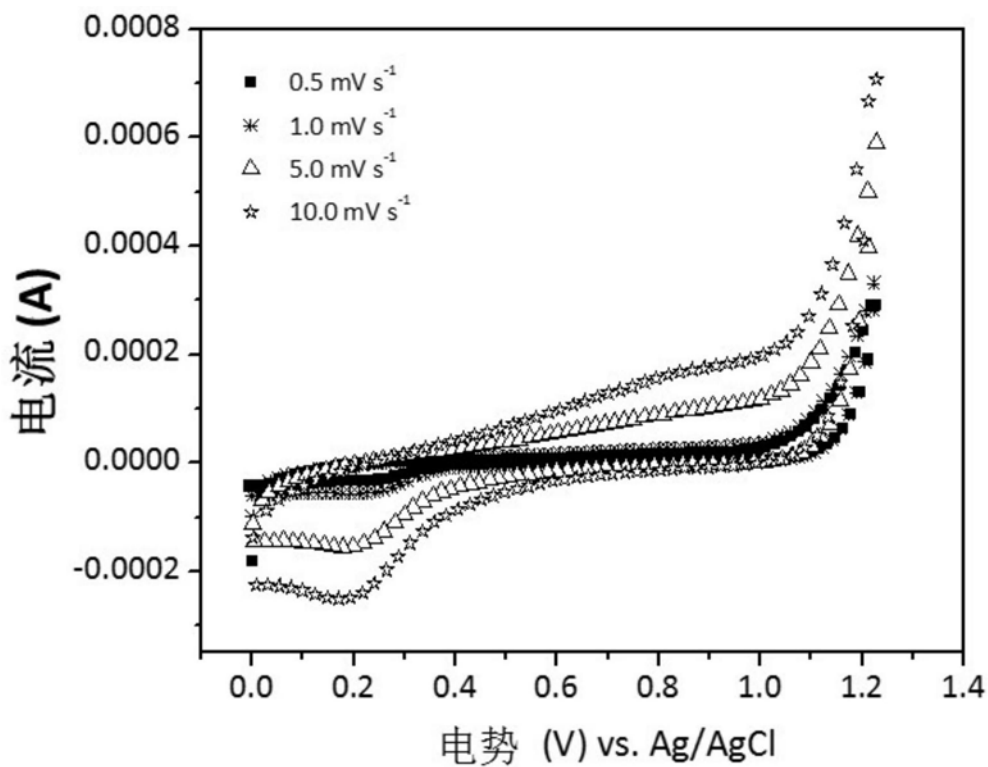


图2B

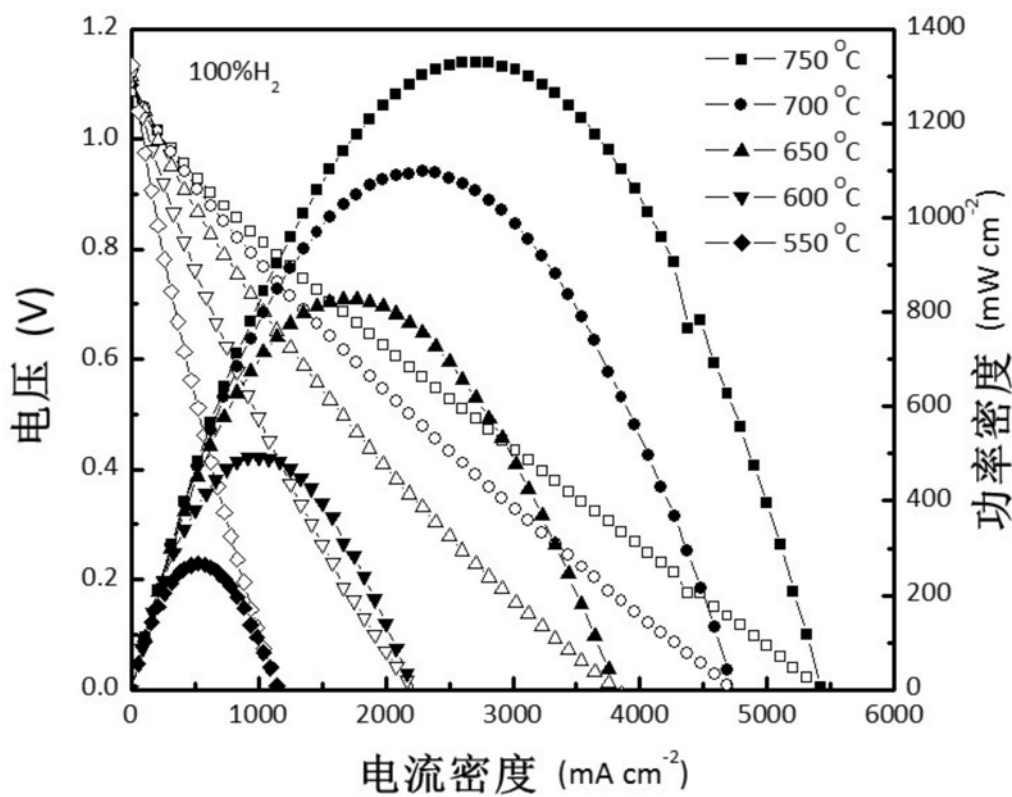


图3A

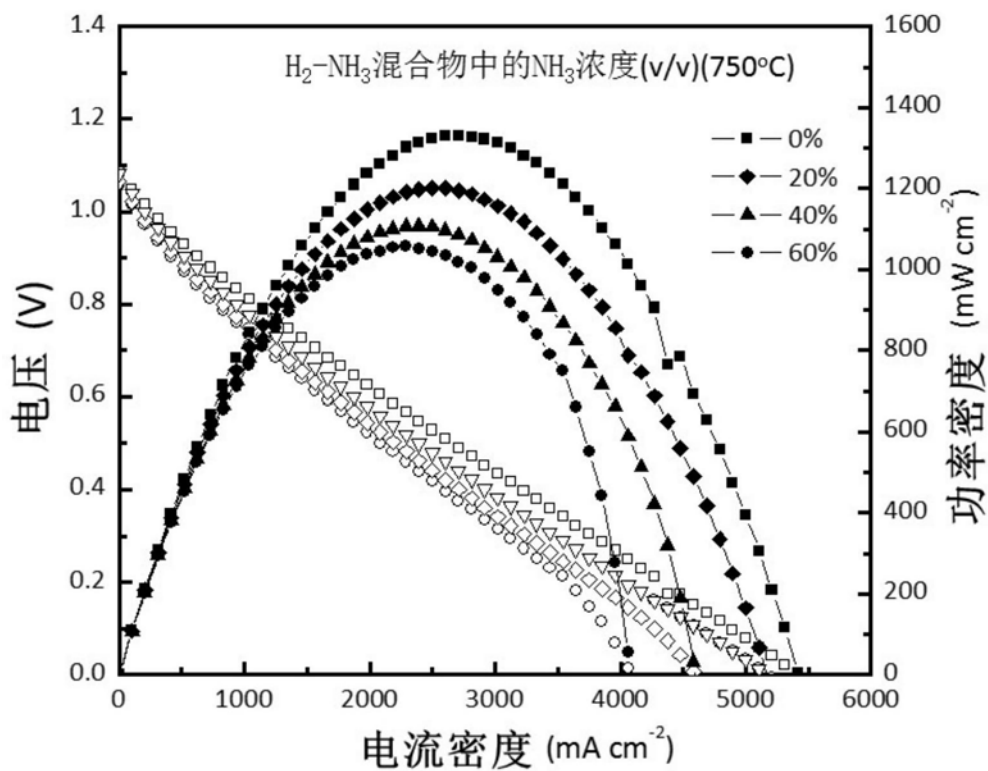


图3B

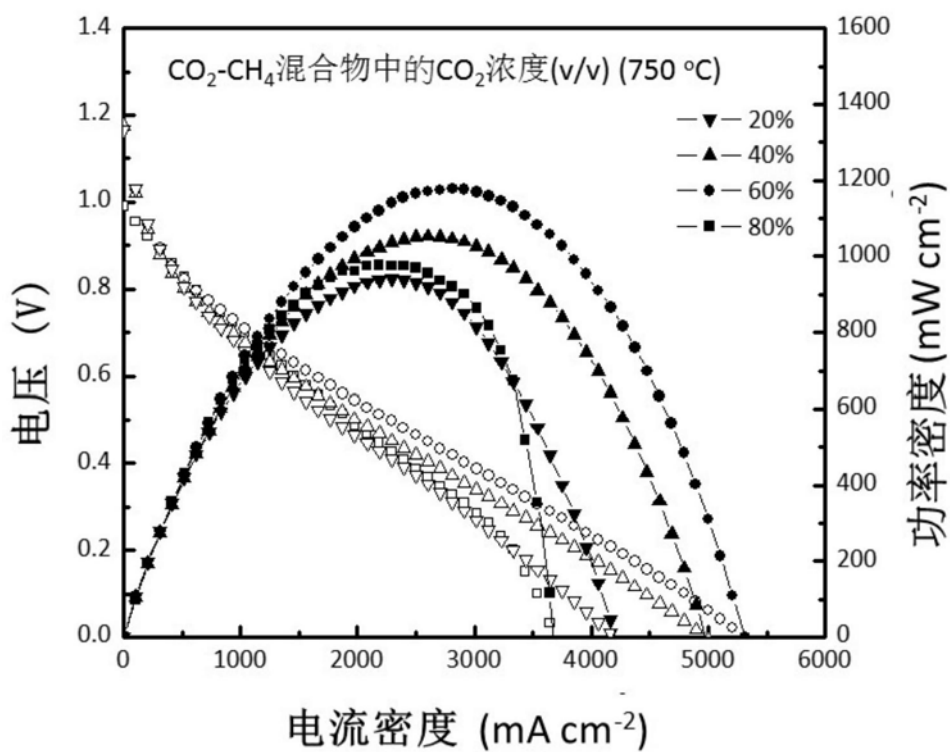


图3C

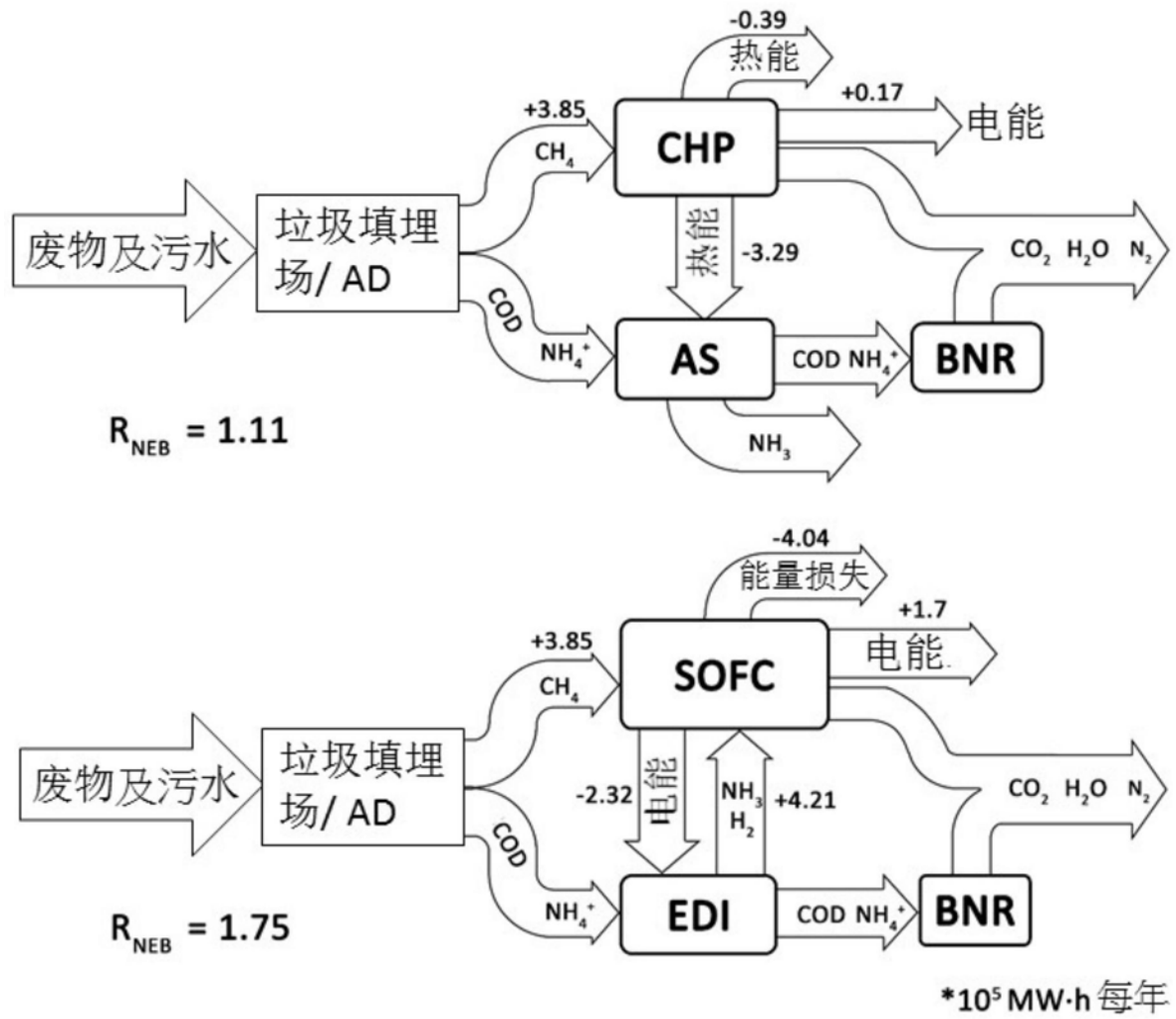


图4

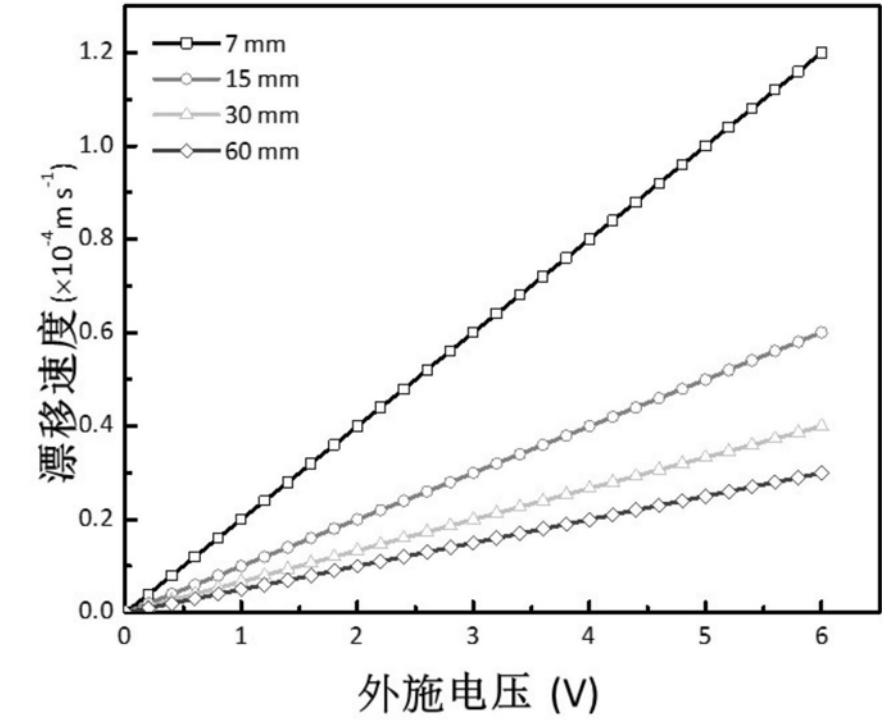


图5A

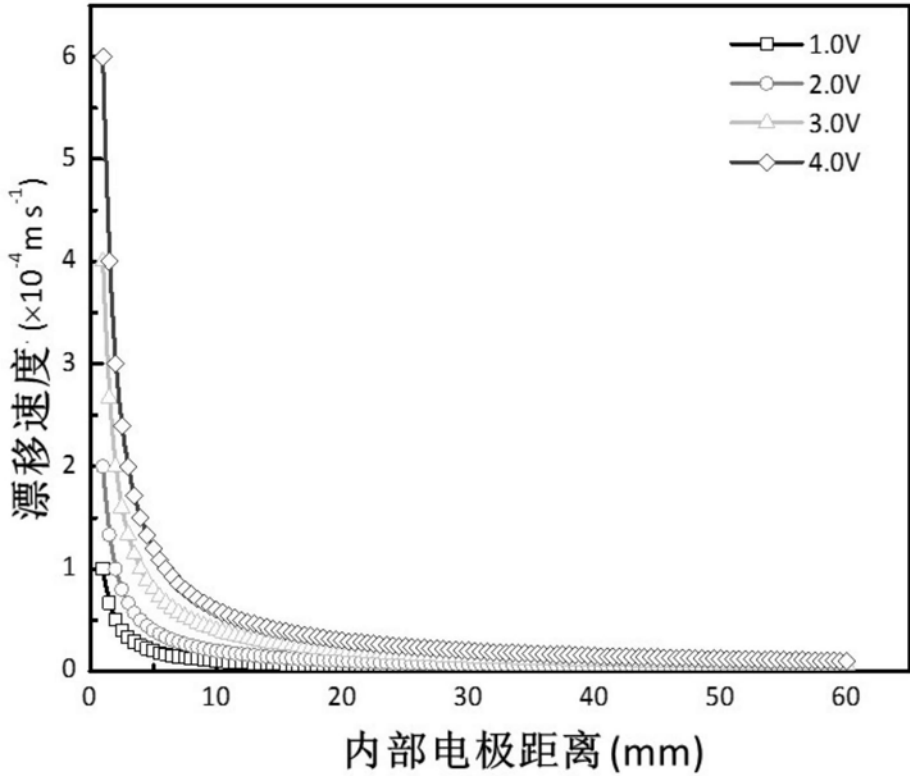


图5B



图6A

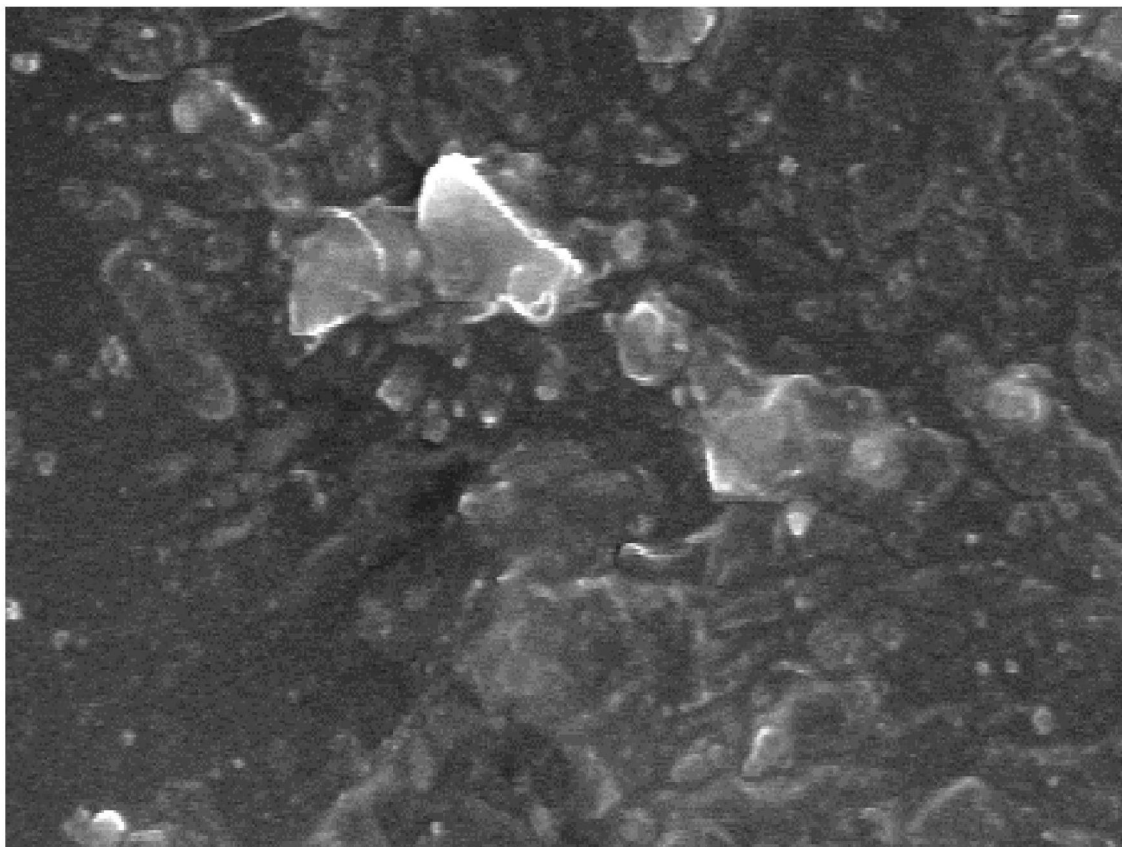


图6B

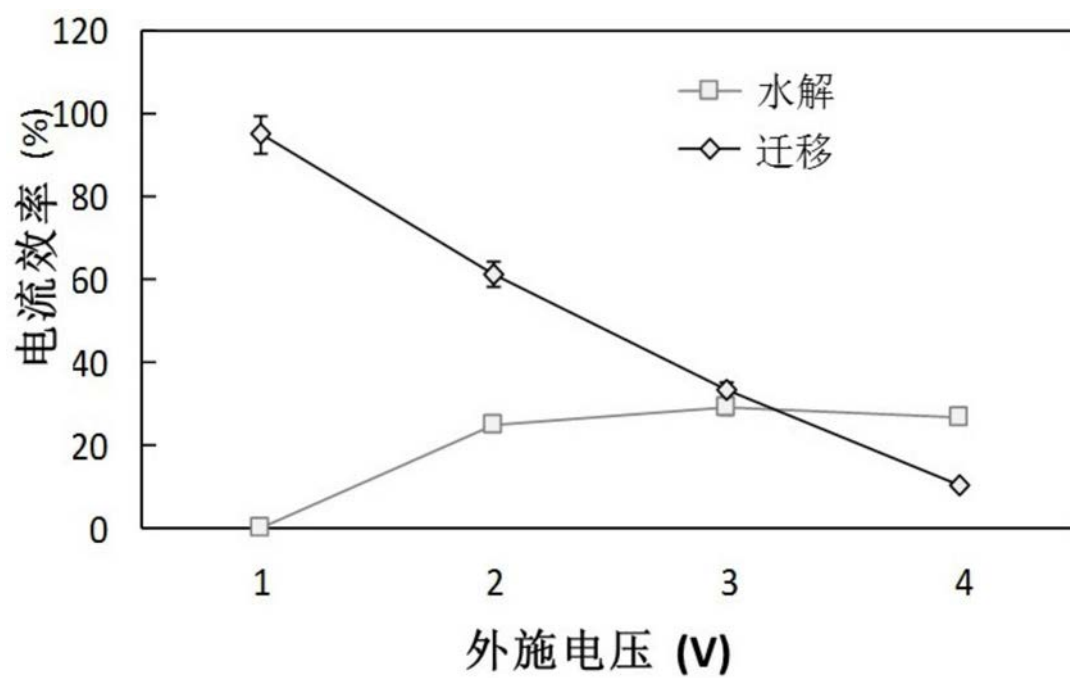


图7A

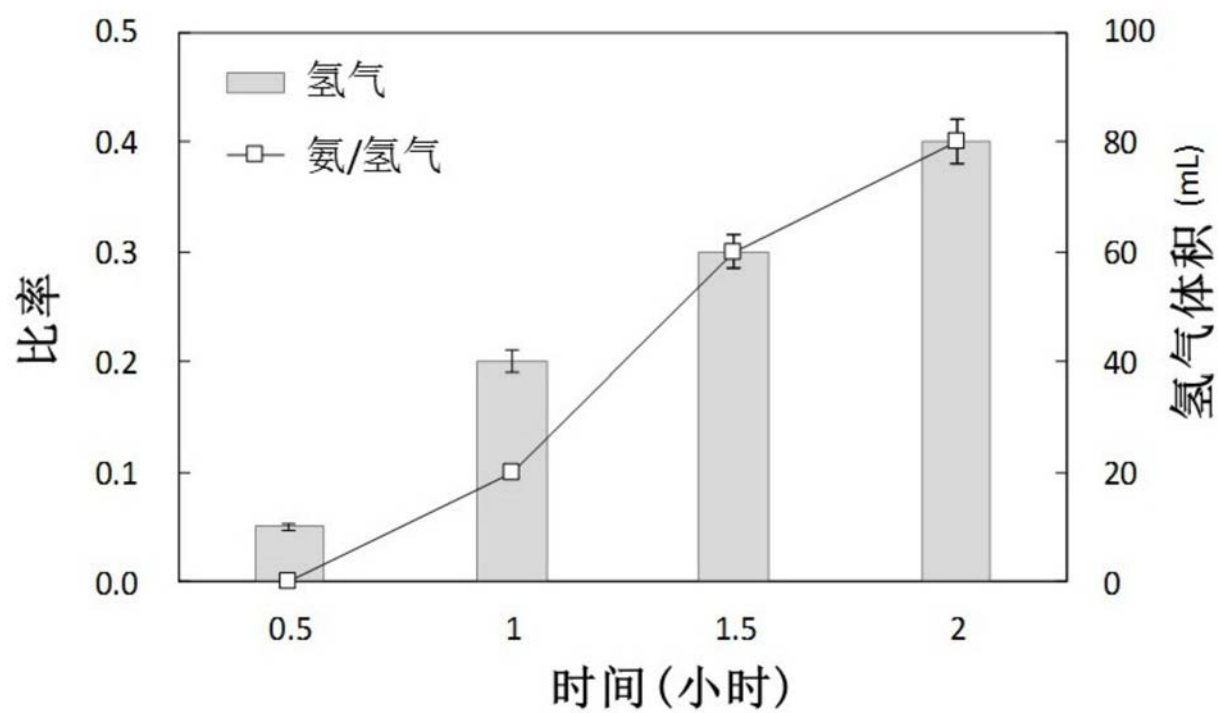


图7B