



(21) 申请号 201710282331.2

C12P 5/02 (2006.01)

(22) 申请日 2017.04.26

C02F 11/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106883984 A

(43) 申请公布日 2017.06.23

(73) 专利权人 乐山师范学院

地址 614000 四川省乐山市市中区滨河路
778号

(72) 发明人 马旭光 江滔 金健莉 唐琼

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

专利代理师 关畅 王春霞

(51) Int. Cl.

C12M 1/107 (2006.01)

C12M 1/04 (2006.01)

C12M 1/02 (2006.01)

C12M 1/38 (2006.01)

C12M 1/34 (2006.01)

C12M 1/16 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 204509280 U, 2015.07.29

US 2016083684 A1, 2016.03.24

JP 2013543729 A, 2013.12.09

CN 105463030 A, 2016.04.06

US 2012100590 A1, 2012.04.26

CN 105132469 A, 2015.12.09

CN 201056565 Y, 2008.05.07

CN 206887102 U, 2018.01.16

陈昆柏等.《农业固体废物处理与处置》.河南科学技术出版社, 2016, (第1版), 第128页.

金潇等.不同好氧预处理方式对餐厨垃圾产甲烷的影响.环境工程学报.2015, (05), 参见2431页右栏27-32行, 2432页左栏1行, 图1.

金潇等.不同好氧预处理方式对餐厨垃圾产甲烷的影响.环境工程学报.2015, (05), 参见2431页右栏27-32行, 2432页左栏1行, 图1.

审查员 程瑞希

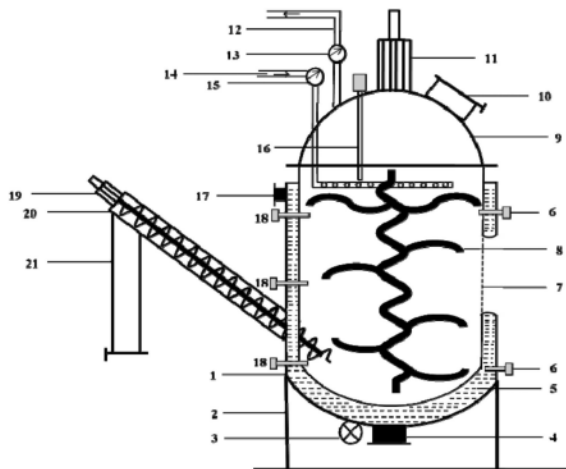
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

一种木质纤维素物料高效产甲烷装置及方法

(57) 摘要

本发明公开了一种木质纤维素物料高效产甲烷装置及方法。其包括发酵罐、连续进出料系统、搅拌系统、温度控制系统、沼气输出和监测系统;还包括微好氧供给与监测系统和物料分区动态监测系统;微好氧供给与监测系统包括氧气输送管和氧浓度在线监测仪。本发明避免了两相或多相连续反应工艺中的“固液两相一体”反应器对物料水解酸化的抑制作用以及“分体两相”反应器对产甲烷菌活性的不利影响,使木质纤维素物料在同一发酵单元内实现水解酸化和甲烷化的既相互独立又紧密联系,具有占地面积小、进出料自动化操作性能高、容积产甲烷效率高、启动速度快、产气性能稳定等优点,在利用农业纤维质固体废弃物生产生物天然气领域具有广阔的应用前景。



1. 一种木质纤维素物料产甲烷的方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 厌氧活性污泥和新鲜的畜禽粪进行厌氧发酵;

将厌氧活性污泥和畜禽粪便加入至发酵罐内进行厌氧发酵;当所述发酵罐内产生沼气且其中甲烷的体积含量达到50%以上时,向所述发酵罐内加入含固率为10%~15%的所述畜禽粪便,并进行间歇式搅拌;当所述发酵罐内的发酵料的容积达到所述发酵罐的有效容积后,开始每天进行进料和出料,且进料和出料的物料体积相同;

所述厌氧活性污泥的指标如下:

挥发性固体含量大于100g/kg;

甲烷球菌的浓度大于 1×10^3 copies/g挥发性固体;

甲烷八叠球菌的浓度大于 1×10^4 copies/g挥发性固体;

甲烷微菌的浓度大于 1×10^5 copies/g挥发性固体;

甲烷杆菌的浓度大于 1×10^6 copies/g挥发性固体;

甲烷鬃毛菌的浓度大于 1×10^9 copies/g挥发性固体;

调整所述厌氧活性污泥与所述新鲜畜禽粪便的混合物的含固率为10%;

所述厌氧活性污泥与所述新鲜畜禽粪便的混合物的转料量为所述发酵罐的有效容积的70%~75%;

静止发酵的时间为2~5天,所述静止发酵指的是进行所述间歇式搅拌之前的厌氧发酵过程;

搅拌发酵的时间为6~10天,所述搅拌发酵指的是进行所述间歇式搅拌之后的厌氧发酵过程;

(2) 所述厌氧发酵结束后,加入主料和/或辅料,并在间歇式通氧的条件下进行微好氧水解,并每天进行一次进料和一次出料;

通过氧气输送管向所述发酵罐内间歇式通氧;

通过氧浓度在线监测仪监测所述发酵罐内的氧浓度;

所述微好氧水解过程中,通过pH监测仪A、pH监测仪B和pH监测仪C监测所述发酵罐内相对应区域的发酵料的pH值分别为5.5~6.3、6.3~6.8和6.8~7.5;

监测发酵装置内的氧浓度为0.05~0.10mg/L;

所述主料和/或辅料的C/N比为25~35;

所述主料为农作物秸秆、枯枝落叶和/或园林垃圾;

所述辅料为禽畜粪便、城市污泥和/或农副产品加工下脚料;

所述微好氧水解的条件如下:

所述主料和/或辅料的含固率为10%~25%;

固体停留时间为7~20天;

搅拌强度为每间隔30~45min搅拌15min~45min,搅拌转速为25~30r/min;

进料6~8小时后进行所述间歇式通氧;

所述间歇式通氧的条件如下:

每隔6~8小时通氧一次,每次通氧30min~45min。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述发酵罐内的上部区域、中部区域和下部区域的发酵料的体积比为4~5:2:3~4;

所述上部区域、所述中部区域和所述下部区域分别为pH值为5.5~6.3、6.3~6.8和6.8~7.5所对应的区域。

一种木质纤维素物料高效产甲烷装置及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种木质纤维素物料高效产甲烷装置及方法。

背景技术

[0002] 我国木质纤维素资源极其丰富,但目前还远未达到高效利用的水平,如秸秆焚烧和粪污排放带来的一系列环境污染问题仍广泛存在。在我国雾霾天气日益严重和天然气供需缺口不断扩大的情况下,开发生物天然气(甲烷含量 $>95\%$ 的沼气)对于缓解清洁能源短缺、减排除霾和实现经济转型发展意义重大。资源量丰富的天然木质纤维素是生产生物天然气的重要原料,但与国外专用生产清洁能源的木质纤维素原料相比,我国农作物秸秆、林业废弃物等原料具有干物质含量高($>70\%$)、木质纤维素含量高($>75\%$)等特性,在实际产甲烷工程中现有的装置均不同程度存在物料转化利用效率低($<30\%$)和容积产甲烷效率低($<1.0\text{m}^3/\text{m}^3/\text{d}$)的问题,而且大量沼液的排放会带来二次污染,针对我国木质纤维素原料目前还缺乏一种容积产甲烷效率高、沼液量排放少、能耗和成本低、便于操作的高效产甲烷装置。

[0003] 木质纤维素物料厌氧产甲烷是一个由多种代谢功能不同的微生物群协同作用的生化过程,包括水解阶段、产酸阶段、乙酸化阶段和产甲烷阶段,这四个阶段是一个相对独立又紧密联系的有机整体,其中水解、酸化阶段是木质纤维素物料产甲烷的限速步骤。目前已经报道或申请专利的木质纤维素原料产甲烷装置主要包括批次反应器、单相连续反应器、两相或多相连续反应器,但各自均有较明显的缺点,限制了该工艺的产业化、规模化、高效化推广应用。

[0004] (1) 批次反应器。优点:操作简单,启动速度快,成本低,处理物料的含固率最高可达 50% ,运行模式为“好氧预处理—厌氧发酵产甲烷—好氧堆肥”;缺点:全进全出的间歇式进出料工艺难以实现连续性进出料,不便于自动化操作和控制,产气量和甲烷含量波动较大,效能低,能量损失严重。例如我国研制的“覆膜槽生物反应器”和德国的车库式干发酵反应器。

[0005] (2) 单相连续反应器。优点:能实现物料的连续进出料,便于自动化操作和控制;在搅拌的作用下,能实现物料与活性污泥的充分混合,沼气产量和甲烷含量较稳定。缺点:有机负荷承载能力小,容积甲烷产率低;适宜低含固率($\text{TS}<10\%$)物料,沼液排放量大,二次污染严重;如用秸秆作为主要发酵原料,易在反应器上部形成结渣层,进而影响发酵效率和沼气的正常输出。目前我国大部分大型养殖场采用这种工艺处理禽畜粪便。

[0006] (3) 两相或多相连续反应器。优点:根据有机物厌氧发酵过程的产甲烷原理,将水解、酸化、乙酸化和甲烷化等多个生化反应独立分别在不同操作单元进行,并可根据每个阶段生化反应特点分别进行发酵条件优化,适宜处理物料含固率较高($\text{TS}>20\%$)、水解速度较快的餐厨垃圾和禽畜粪便,产气效率高,反应过程易调控。缺点:占地面积大,能耗高,装置结构复杂且制造成本高,操作复杂。例如上流式厌氧固态反应器(upflow anaerobic solid-state reactor,UASS)和厌氧渗滤床反应器。

[0007] 总体而言,针对农作物秸秆、禽畜粪便等木质纤维素含量较高的物料,低含固率(low total solid content, $TS < 10\%$)物料发酵工艺存在结渣严重、有机负荷和容积产气率低、沼液排放量大以及能耗高等一系列缺点,而高含固率(high total solid content, $TS \geq 10\%$)物料发酵工艺不仅能解决上述问题,而且发酵出料经简单处理后可作为堆肥原料或直接作为优质肥料使用,基本上能达到“零排放”效果。近年来,现有针对高含固率木质纤维素物料的发酵装置,无法实现机械搅拌和连续进出料,存在启动速度慢、固体滞留时间长、发酵性能不稳定、自动化操作性能低等一系列问题,不适宜产业化、规模化的推广应用。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种木质纤维素物料高效产甲烷装置及方法,所述装置具有占地面积小、进出料自动化操作性能高、容积产甲烷效率高、启动速度快、产气性能稳定等优点。

[0009] 本发明所提供的木质纤维素物料高效产甲烷装置,包括发酵罐、连续进出料系统、搅拌系统、温度控制系统、沼气输出和监测系统;所述产甲烷装置还包括微好氧供给与监测系统以及物料分区动态监测系统;

[0010] 所述微好氧供给与监测系统包括氧气输送管和氧浓度在线监测仪;

[0011] 所述氧气输送管从所述发酵罐的顶部延伸至其内部,其游离端上设有若干通孔,且为水平设置;

[0012] 所述氧浓度在线监测仪包括探杆和设于其两端的显示器和探头,所述探杆从所述发酵罐的顶部延伸至其内部,所述探头和所述显示器分别设于所述发酵罐的内部和外部;

[0013] 所述物料分区动态监测系统包括设于所述发酵罐的罐体侧壁上的pH监测仪A、pH监测仪B、pH监测仪C和透视窗口,所述pH监测仪A、pH监测仪B和pH监测仪C依次设于所述发酵罐的罐体侧壁的上部、中部和下部;

[0014] 所述透视窗口设于所述发酵罐的罐体侧壁的中部。

[0015] 所述木质纤维素物料高效产甲烷装置中,所述发酵罐优选为圆柱体形;所述发酵罐的高径比优选为3:1,根据实际需求,所述发酵罐的容积可在 $0.05\text{m}^3 \sim 300\text{m}^3$ 范围内任意设定,其顶空容积优选为所述发酵罐容积的1/8。

[0016] 所述木质纤维素物料高效产甲烷装置中,所述连续进出料系统可采用上部开放式进料、下部螺旋式出料的方式;进料口设于所述发酵罐的顶部上,运行期间均用盲板密封;所述进料口的直径优选为所述发酵罐罐体直径的1/5。进料时,根据规模和实际需求,将木质纤维素物料从所述进料口直接投入或用输送带自动投入所述发酵罐内。出料口包括长臂螺旋输出管、出料通道和出料电机,在所述出料电机的带动下,由所述螺旋输出管内的螺旋装置将出料自动输送至所述出料通道,然后出料在重力作用下送至位于地面上的出料池内;所述出料电机的转速由变频器控制,进而调控出料速度;电机转动方向为逆时针。所述螺旋输出管和所述出料通道的直径最低不能小于150mm,最高不能大于所述发酵罐罐体直径的1/5,所述螺旋输出管的入口端位于所述发酵罐的下部,具体可为罐体高度的1/6处,且内的螺旋装置设定于所述发酵罐的罐体直径的1/6处;所述出料通道安装在所述螺旋输出管上的高度与所述发酵罐内物料料面高度持平。

[0017] 所述木质纤维素物料高效产甲烷装置中,所述搅拌系统采用顶式螺旋搅拌,包括

搅拌电机、螺旋搅拌器和搅拌自动控制器;所述螺旋搅拌器包括纵向螺旋体和横向弯曲搅拌叶片,所述纵向螺旋体的长度不低于所述发酵罐的罐体高度的90%,所述横向弯曲搅拌叶片与所述发酵罐的罐体内壁应保持10~15cm的间隙。所述纵向螺旋体的上部(具体位置应低于发酵料面10~15cm)设有两个对称的横向弯曲叶片,且所述纵向螺旋体上部和下部设置的横向弯曲搅拌叶片的数量多于中部,下部的所述横向弯曲搅拌叶片在转动时不能与所述螺旋输出管内的螺旋装置产生摩擦。所述搅拌电机的搅拌频率由变频器和时间继电器控制,其转动方向为顺时针。

[0018] 所述木质纤维素物料高效产甲烷装置中,所述温度控制系统包括设于所述发酵罐的罐体外的加热套层,其厚度为所述发酵罐的罐体直径的1/10~1/8,所述发酵罐内和所述加热套层内均设有温控探头;所述发酵罐的底部设有加热器。在所述产甲烷装置运行之前,先从所述加热套层的注水口注入蒸馏水,待所述加热套层中注满水后,启动所述加热器至所述发酵罐内部温度保持在 $37\pm 1^{\circ}\text{C}$ 时,用盲板密封所述注水口。所述温控探头均外连温度控制仪,以保证发酵物料的温度恒定。

[0019] 所述木质纤维素物料高效产甲烷装置中,所述氧气输送管上设有氧气流量计;

[0020] 所述通孔为均匀布置;

[0021] 所述氧气输送管的另一端连接外源氧气供给瓶,供给的氧气为压缩后的空气(氧体积浓度约为21%)或商业化用的纯氧(体积浓度为99.5%),瓶内压力为12.5MPa。所述氧气流量计优选为威力巴气体流量计,气体流量的压力控制在0.3~0.5MPa。固定在所述发酵罐顶部的氧气输送管为不锈钢质材料,依据发酵罐容积大小可将内径设定在38~200mm,在发酵料面下5~10cm处呈“一”字型布设(注意与搅拌器上部横向弯曲搅拌叶片应保持2~3cm的垂直距离),在“一”字型氧气输送管上等距离布设若干小孔(所述通孔)。所述发酵罐外部的所述氧气输送管可用相对应内径的硅胶管或其他符合压力需求的软管。所述探头外设有保护套,所述保护套的作用是防止固体发酵物影响所述探头对发酵液中氧浓度监测的准确性;所述探头在发酵物料中的位置为发酵料面下5~10cm(注意与搅拌器上部横向弯曲搅拌叶片应保持2~3cm的垂直距离)。

[0022] 所述木质纤维素物料高效产甲烷装置中,所述pH监测仪A设于所述发酵罐内的发酵料面与其底部的距离的1/5~2/5处,如1/3处;

[0023] 所述pH监测仪B设于所述发酵罐内的发酵料面与其底部的距离的1/2~3/4处,如2/3处;

[0024] 所述pH监测仪C设于所述发酵罐内的发酵料面与其底部的距离的4/5~6/7处,如5/6;

[0025] 所述pH监测仪A、所述pH监测仪B和所述pH监测仪C均外接pH值显示仪。

[0026] 所述透视窗口的材质可为曲面钢化玻璃,其沿所述发酵罐的轴向方向的长度为所述发酵罐的罐体高度的3/5~3/4,如2/3,所述透视窗口沿所述发酵罐的周向方向的宽度为所述发酵罐的罐体直径的1/7~1/5,如1/6。

[0027] 初始添加的木质纤维素物料会上浮于所述发酵罐的上部,并在微好氧细菌群的作用下完成水解酸化,“水解酸化区”的pH值为5.5~6.3,从所述透视窗口中观察发酵物接近原料本色;水解酸化产物挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs)在搅拌器和重力共同作用下,会逐渐向下传递,在发酵罐中部形成“缓冲区”,pH值为6.3~6.8,从所述透视窗

口中观察发酵物(含大量可溶性有机物和挥发性脂肪酸)呈流体状,颜色为棕褐色;最终在发酵罐下部,由产甲烷古菌群将乙酸、甲酸等物质转化为甲烷,形成“厌氧产甲烷区”,pH值为6.8~7.5,从所述透视窗口中观察发酵物(厌氧活性污泥)呈黑褐色。

[0028] 所述木质纤维素物料高效产甲烷装置中,所述沼气输出和监测系统包括导气管、压力表、沼气计量器和沼气成分在线监测仪;所述导气管固定于所述发酵罐顶部,直径优选为所述发酵罐罐体直径的1/8;所述压力表固定于所述发酵罐顶部,当所述压力表上压力>0.1MPa时,说明所述发酵罐内沼气输出不畅,产生压力,需要适当提高搅拌强度;沼气产量用所述沼气计量器监测,如所述发酵罐有效容积为实验室规模($<0.5\text{m}^3$),所述沼气计量器采用防腐性湿式气体流量计,额定流量为 $0.2\text{m}^3/\text{h}$,最小刻度为 $1\times 10^{-5}\text{m}^3$,最高流量记录为 100m^3 ;如发酵罐有效容积 $>0.5\text{m}^3$,所述沼气计量器采用涡街气体流量计,测量范围为 $0.003\sim 1000000\text{m}^3/\text{h}$ 。沼气成分用沼气专用在线监测仪监测,监测的气体成分为甲烷和二氧化碳。

[0029] 本发明进一步提供了木质纤维素物料高效产甲烷的方法,包括如下步骤:

[0030] (1)厌氧活性污泥和新鲜的畜禽粪进行厌氧发酵;

[0031] 所述“新鲜”的畜禽粪便指的是代谢后产生的粪便最长不超过24h的粪便,优选牛粪便;

[0032] (2)所述厌氧发酵结束后,加入主料和/或辅料,并在间歇式通氧的条件下进行微好氧水解,并每天进行一次进料和一次出料;

[0033] 监测发酵装置内内的氧浓度为 $0.05\sim 0.10\text{mg/L}$;

[0034] 所述主料和/或辅料的C/N比为25~35;

[0035] 所述主料为农作物秸秆、枯枝落叶和/或园林垃圾;

[0036] 所述辅料为禽畜粪便、城市污泥和/或农副产品加工下脚料。

[0037] 具体地,步骤(1)中,将所述厌氧活性污泥和新鲜的所述畜禽粪便加入至所述木质纤维素物料高效产甲烷装置的所述发酵罐内进行厌氧发酵;当所述发酵罐内产生沼气且其中甲烷的体积含量达到50%以上时,向所述发酵罐内加入含固率为10%~15%的所述新鲜畜禽粪便,并进行间歇式搅拌;当所述发酵罐内的发酵料的容积达到所述发酵罐的有效容积后,开始每天进行进料和出料,且进料和出料的物料体积相同;

[0038] 步骤(2)中,通过所述氧气输送管向所述发酵罐内进行间歇式通氧;

[0039] 通过所述氧浓度在线监测仪监测所述发酵罐内的氧浓度;

[0040] 所述微好氧水解过程中,通过所述pH监测仪A、所述pH监测仪B和所述pH监测仪C监测所述发酵罐内相对应区域的发酵料的pH值分别为5.5~6.3、6.3~6.8和6.8~7.5。

[0041] 上述的方法中,步骤(1)中,可将从运行良好的户用沼气池或规模化沼气反应器中的活性污泥经沉淀后获得所述厌氧活性污泥;

[0042] 所述厌氧活性污泥的指标如下:

[0043] 挥发性固体含量(volatile solid content,VS)大于 100g/kg ;

[0044] 甲烷球菌(Methanococcus)的浓度大于 $1\times 10^3\text{copies/g}$ 挥发性固体;

[0045] 甲烷八叠球菌(Methanosarcina)的浓度大于 $1\times 10^4\text{copies/g}$ 挥发性固体;

[0046] 甲烷微菌(Methanomicrobium)的浓度大于 $1\times 10^5\text{copies/g}$ 挥发性固体;

[0047] 甲烷杆菌(Methanobacterium)的浓度大于 $1\times 10^6\text{copies/g}$ 挥发性固体;

- [0048] 甲烷鬃毛菌(Methanosaeta)的浓度大于 1×10^9 copies/g挥发性固体;
- [0049] 调整所述厌氧活性污泥与所述畜禽粪便的混合物的含固率为10%;
- [0050] 所述厌氧活性污泥与所述新鲜畜禽粪便的混合物的装料量为所述发酵罐的有效容积的70~75%;
- [0051] 静止发酵的时间为2~5天,所述静止发酵指的是进行所述间歇式搅拌之前的厌氧发酵过程;
- [0052] 搅拌发酵的时间为6~10天,所述搅拌发酵指的是进行所述间歇式搅拌之后的厌氧发酵过程;
- [0053] 所述间歇式搅拌的条件如下:
- [0054] 每间隔45min搅拌15min,搅拌转速为15~20r/min;
- [0055] 预设固体滞留时间(solid retention time,SRT)7d,运行2个SRT后,若沼气产量和甲烷含量稳定(正负误差 $<10\%$),便可更换不同物料进行厌氧发酵。
- [0056] 上述的方法中,步骤(2)中,所述微好氧水解的条件如下:
- [0057] 所述主料和/或辅料的含固率为10%~25%;
- [0058] 固体停留时间为7~20天;
- [0059] 搅拌强度为每间隔30~45min搅拌15min~45min,搅拌转速为25~30r/min;
- [0060] 进料6~8小时后进行所述间歇式通氧。
- [0061] 上述的方法中,所述间歇式通氧的条件如下:
- [0062] 每隔6~8小时通氧一次,每次通氧30min~45min。
- [0063] 上述的方法中,所述发酵罐内的上部区域、中部区域和下部区域的发酵料的体积比为4~5:2:3~4,具体可为4:2:4或5:2:3;
- [0064] 所述上部区域、所述中部区域和所述下部区域分别为pH值为5.5~6.3(上部的“微好氧水解酸化区”)、6.3~6.8(中部的“缓冲区”)和6.8~7.5(下部的“厌氧产甲烷区”)所对应的区域。
- [0065] 若所述发酵罐上部的“微好氧水解酸化区”容积超过整个发酵罐有效容积的50%或甲烷含量低于45%,保持进料含固率、搅拌强度、通氧强度不变,适当延长发酵物的SRT;若发酵罐上部的“微好氧水解酸化区”容积低于整个发酵罐有效容积的30%,保持进料含固率、搅拌强度、通氧强度不变,适当缩短发酵物的SRT,或提高进料含固率,并随之相应增加搅拌强度、延长SRT;反之亦然。
- [0066] 利用本发明装置进行产甲烷时,不要频繁更换物料种类和改变进料含固率;发酵物料中氧浓度不随其他条件的改变而改变,应始终保持在0.05~0.10mg/L的微好氧状态;若压力表压力为0.1~0.3MPa时,需延长每次搅拌时间;若压力表压力为0.3~0.5MPa时,需降低物料含固率并延长每次搅拌时间。
- [0067] 本发明提供的高含固率木质纤维素物料连续产甲烷反应器,融合适宜处理低含固率物料且能机械搅拌的全混式单相连续反应器(continuous stirring tank reactor, CSTR)和适宜处理高含固率物料的“分体两相”连续反应器的优点,在外观设计上能实现高含固木质纤维素物料(TS $>10\%$)的连续进出料;并根据木质纤维素物料在反应器中易上浮的特点及其厌氧发酵的基本原理,通过联合控制物料含固率、搅拌强度和进料量等参数,在反应器内空间上形成上部“微好氧水解酸化区”、中部“缓冲区”和下部“厌氧产甲烷区”,称

为“固态一体功能分区反应器”(integration of functional partition reactor with solid state, SS-IFPR), 解决了厌氧发酵过程中水解酸化细菌群和产甲烷古菌群生长环境(如pH值和需氧量)不一致的矛盾, 也避免了两相或多相连续反应工艺中的“固液两相一体”反应器因沼液回流对物料水解酸化的抑制作用以及“分体两相”反应器因酸液定量输送带来的碳损失和对产甲烷菌活性的不利影响, 使木质纤维素物料在同一发酵单元内实现水解酸化和甲烷化的既相互独立又紧密联系, 具有占地面积小、进出料自动化操作性能高、容积产甲烷效率高、启动速度快、产气性能稳定等优点, 在利用农业纤维质固体废弃物生产生物天然气领域具有广阔的应用前景, 在相关学科的实践教学和理论研究方面也有较高的推广价值。

附图说明

[0068] 图1为本发明木质纤维素物料高效产甲烷装置的结构示意图。

[0069] 图中各标记如下:

[0070] 1. 罐体; 2. 支撑架; 3. 加热器; 4. 活性污泥出口; 5. 加热套层; 6. 温控探头; 7. 物料分区动态透视窗口; 8. 螺旋搅拌器; 9. 罐体顶部; 10. 进料口; 11. 搅拌电机; 12. 沼气出口; 13. 沼气计量器; 14. 氧气输送管; 15. 氧气流量计; 16. 氧浓度监测仪; 17. 保温水注入口; 18. pH监测仪; 19. 出料电机; 20. 螺旋输出管; 21. 出料通道。

具体实施方式

[0071] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明, 均为常规方法。

[0072] 下述实施例中所用的材料、试剂等, 如无特殊说明, 均可从商业途径得到。

[0073] 本发明木质纤维素物料高效产甲烷装置的结构示意图如图1所示, 根据图1说明本发明木质纤维素物料高效产甲烷装置的具体结构:

[0074] (1) 发酵罐

[0075] 发酵罐设于支撑架2上, 发酵罐整体呈圆柱形, 由罐体1、罐体顶部9、加热套层5、进出料口和物料分区动态透视窗口7五部分构成。物料分区动态透视窗口7的材质为曲面钢化玻璃, 其余三部分的材质均为不锈钢。发酵罐的高径比为3:1, 根据实际需求, 发酵罐容积可在 $0.05\text{m}^3 \sim 300\text{m}^3$ 范围内任意设定; 发酵罐顶空容积为发酵罐容积的1/8。

[0076] (2) 连续进出料系统

[0077] 进出料系统包括进料口10和出料口, 采用上部开放式进料、下部螺旋式出料的方式, 进出料口在发酵罐运行期间均用盲板密封。进料口10的直径为罐体1直径的1/5。进料时, 根据规模和实际需求, 将含固率为10%~25%的木质纤维素物料从进料口10直接投入或用输送带自动投入罐内。出料口包括长臂螺旋输出管20、出料通道21和出料电机19三部分。在出料电机19的带动下, 由螺旋输出管20内的螺旋装置将出料自动输送至出料通道21, 然后出料在重力作用下送至位于地面上的出料池内。出料电机19的转速由变频器控制, 进而调控出料速度, 转动方向为逆时针。螺旋输出管20和出料通道21的直径最低不能小于150mm, 最高不能大于罐体1直径的1/5, 螺旋输出管20的进料端位于罐体1的下部, 具体为罐体1高度的1/6处, 且螺旋装置设定于罐体1直径的1/6处(延伸至罐体1内); 出料通道21安装在螺旋输出管20上的高度与发酵罐内物料料面高度持平。

[0078] (3) 搅拌系统

[0079] 本发明装置采用顶式螺旋搅拌。搅拌系统包括搅拌电机11、螺旋搅拌器8和搅拌自动控制器三部分。螺旋搅拌器8包括纵向螺旋体和横向弯曲搅拌叶片两部分,纵向螺旋体的长度不低于罐体1高度的90%,横向弯曲搅拌叶片与罐体1内壁应保持10~15cm间隙。纵向螺旋体上部(具体位置应低于发酵料面10~15cm)设有两个对称的横向弯曲搅拌叶片,且纵向螺旋体上部和下部连接的横向弯曲搅拌叶片数量多于中部,下部的横向弯曲搅拌叶片在转动时不能与螺旋输出管20内的螺旋装置产生摩擦。搅拌电机11的搅拌频率由变频器和时间继电器控制,转动方向为顺时针。

[0080] (4) 温度控制系统

[0081] 罐体1外围包覆有加热套层5,加热套层5的厚度为罐体1直径的1/10~1/8,在发酵罐内部和加热套层5层各有一组温控探头6,加热器3位于发酵罐底部。在该装置运行之前,先从保温水注入口17注入蒸馏水,待加热套层5中注满水后,启动加热器3至发酵罐内部温度保持在 $37 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 时,用盲板密封保温水注入口17。两组温控探头6均外连温度控制仪,以保证发酵物料的温度恒定。

[0082] (5) 微好氧供给与监测系统

[0083] 本发明装置中的微好氧供给和监测系统包括外源氧气供给瓶(图中未示)、氧气流量计15、氧气输送管14和氧浓度在线监测仪16四部分。外源供给的氧气为压缩后的空气(氧体积浓度约为21%)或商业化用的纯氧(体积浓度为99.5%),瓶内压力为12.5MPa。氧气流量计15为威力巴气体流量计,气体流量的压力控制在0.3~0.5Mpa。固定在发酵罐顶部的氧气输送管为不锈钢质材料,依据发酵罐容积大小可将内径设定在38~200mm,在发酵料面下5~10cm处呈“一”字型布设(注意与螺旋搅拌器8上部的横向弯曲搅拌叶片应保持2~3cm的垂直距离),在“一”字型氧气输送管上等距离布设若干小孔。发酵罐外部的通氧管道可用相对应内径的硅胶管或其他符合压力需求的软管。氧浓度监测仪16包括加长探杆、带保护套的探头和外接显示器三部分,氧浓度监测探杆固定在酵罐顶部9上,探杆末端安装带保护套的氧浓度监测探头,保护套的作用在于防止固体发酵物影响探头对发酵液中氧浓度监测的准确性;探头在发酵物料中的位置为发酵料面下5~10cm(注意与螺旋搅拌器8上部的横向弯曲搅拌叶片应保持2~3cm的垂直距离)。

[0084] (6) 物料分区动态监测系统

[0085] 本发明装置中的物料分区动态监测系统包括物料分区动态透视窗口7和3组pH监测仪18(包括pH值探头和外接的pH值显示仪)。物料分区动态透视窗口7的材质为曲面钢化玻璃,位于罐体1的中部,长度为罐体1高度的2/3,宽度为罐体1直径的1/6。3组pH值探头分别位于发酵罐内距料面高度的1/3、2/3和5/6处。初始添加的木质纤维素物料会上浮于发酵罐上部,并在微好氧细菌群的作用下完成水解酸化,“水解酸化区”的pH值为5.5~6.3,从物料分区动态透视窗口7中观察发酵物接近原料本色;水解酸化产物挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs)在搅拌器和重力共同作用下,会逐渐向下传递,在发酵罐中部形成“缓冲区”,pH值为6.3~6.8,从物料分区动态透视窗口7中观察发酵物(含大量可溶性有机物和挥发性脂肪酸)呈流体状,颜色为棕褐色;最终在发酵罐下部,由产甲烷古菌群将乙酸、甲酸等物质转化为甲烷,形成“厌氧产甲烷区”,pH值为6.8~7.5,从物料分区动态透视窗口7中观察发酵物(厌氧活性污泥)呈黑褐色,从位于罐体1底部的活性污泥出口4排出。

[0086] (7)沼气输出和监测系统

[0087] 本发明装置中的沼气输出和监测系统包括导气管、压力表(图中未示)、沼气计量器13、沼气成分在线监测仪(图中未示)四部分。导气管固定于罐体顶部9,直径为罐体1内径的1/8。压力表固定于罐体顶部9,当压力表上压力 $>0.1\text{MPa}$ 时,说明发酵罐内沼气输出不畅,产生压力,需要提高搅拌强度。沼气产量用气体计量器监测,如发酵罐有效容积为实验室规模($<0.5\text{m}^3$),沼气计量器采用防腐性湿式气体流量计,额定流量为 $0.2\text{m}^3/\text{h}$,最小刻度为 $1\times 10^{-5}\text{m}^3$,最高流量记录为 100m^3 ;如发酵罐有效容积 $>0.5\text{m}^3$,沼气计量器采用涡街气体流量计,测量范围为 $0.003\sim 1000000\text{m}^3/\text{h}$ 。沼气成分用沼气专用在线监测仪监测,监测的气体成分为甲烷和二氧化碳。

[0088] 利用本发明装置由木质纤维素物料产甲烷时,可按照如下步骤进行:

[0089] (1)对发酵物料的要求

[0090] ①适用于以含木质纤维素成分的各类农作物秸秆、枯枝落叶和园林垃圾等为主料(高碳素含量、低氮素含量),以各类禽畜粪便、城市污泥、农副产品加工下脚料为辅料(低碳素含量、高氮素含量),不适用于餐厨垃圾。

[0091] ②发酵物料为单料或混料,单料或混料的C/N为20~35,碱度(以 CaCO_3 计) $>10\text{g}/\text{kg}$,含固率为10%~25%。

[0092] ③物料粒径 $<3\text{cm}$ 。

[0093] (2)快速启动技术

[0094] ①反应器启动所需的厌氧活性污泥要求:挥发性固体含量(volatile solid content, VS) $>100\text{g}/\text{kg}$,其中甲烷球菌(Methanococcus)、甲烷八叠球菌(Methanosarcina)、甲烷微菌(Methanomicrobium)、甲烷杆菌(Methanobacterium)、和甲烷鬃毛菌(Methanosaeta)的浓度要求分别大于 $1\times 10^3\text{copies}/\text{gVS}$ 、 $1\times 10^4\text{copies}/\text{gVS}$ 、 $1\times 10^5\text{copies}/\text{gVS}$ 、 $1\times 10^6\text{copies}/\text{gVS}$ 和 $1\times 10^9\text{copies}/\text{gVS}$,可将从运行良好的户用沼气池或规模化沼气反应器中的活性污泥经沉淀后获得。

[0095] ②快速启动方法

[0096] 先将满足上述条件的活性污泥与新鲜牛粪(牛代谢后产生的粪便最长不超过24h)按VS(指的是挥发性固体含量)1:2混合,活性污泥与鲜牛粪混合物的含固率用自来水调至10%,通过进料口装入发酵罐,一次性装料量为发酵罐有效容积的70%~75%,在密封进料口、不通氧、中温($37\pm 1^\circ\text{C}$)条件下静止发酵2~5d,待发酵罐开始产气且甲烷含量达到50%以上时,开始每天进含固率调节为10%~15%的鲜牛粪,并进行间歇式低强度搅拌(每间隔45min搅拌15min,搅拌转速为15~20r/min),待6d~10d(含固率越高,天数越多)达到预设有效容积后,开始每天进出料,进料量和出料量的体积相同。预设固体滞留时间(solid retention time, SRT)7d,运行2个SRT后,若沼气产量和甲烷含量稳定(正负误差 $<10\%$),便可更换不同物料进行厌氧发酵。

[0097] ③木质纤维素物料微好氧高效水解酸化技术

[0098] 在完成反应器启动后,可更换木质纤维素成分含量较高的农作物秸秆为主的混合发酵原料。混合的方法是:农作物秸秆、枯枝落叶、园林垃圾等含碳量高的主料与禽畜粪便、城市污泥、农副产品加工下脚料等含氮量高的辅料进行搭配,二者混合比例的最适C/N比为25~35。

[0099] 运行参数为:物料含固率TS为10%~25%,SRT为7~20d,搅拌强度为每间隔30~45min搅拌15min~45min、搅拌转速为25~30r/min,每天进出料一次,进料6h后,进行间歇式通氧(每隔8h通氧一次,每次通氧30min~45min),氧气流量根据发酵物料中的氧浓度(最适浓度为0.05~0.10mg/L)进行调控。每天监测发酵罐上、中、下的pH值,使得上部“微好氧水解酸化区”物料的pH值保持在5.5~6.3;中部“缓冲区”的pH值保持在6.3~6.8;下部“厌氧产甲烷区”的pH值稳定在6.8~7.5。同时,从透视窗中观察各区在发酵罐内的空间分布情况,最佳的空间比例为4:2:4或5:2:3。

[0100] ④甲烷容积高产率联合调控技术

[0101] 若发酵罐上部“水解酸化区”容积超过整个发酵罐有效容积的50%或甲烷含量低于45%,保持进料含固率、搅拌强度、通氧强度不变,适当延长发酵物的SRT;若发酵罐上部“水解酸化区”容积低于整个发酵罐有效容积的30%,保持进料含固率、搅拌强度、通氧强度不变,适当缩短发酵物的SRT,或提高进料含固率,并随之相应增加搅拌强度、延长SRT;反之亦然。

[0102] 应用实例1:实验室规模下不同含固率粪秸产甲烷效果

[0103] (1)原料

[0104] 油菜秸秆和牛粪(按C:N=35混合),秸秆粒径粉碎至小于1cm。

[0105] (2)启动方法

[0106] 参照上述方法中的步骤(2)快速启动技术。

[0107] (3)实验处理

[0108] 共有4个处理,每个处理为1套装置,4套装置的进料含固率分别为10%、15%、20%和25%,发酵罐有效容积均为60L,发酵罐上部保持微好氧状态。

[0109] (5)SRT

[0110] 每套反应器连续运行5个SRT。

[0111] (6)测定指标计算方法

[0112] 容积产甲烷效率(volumetric methane production rate,VMPR)计算公式如下:

[0113] $VMPR = V_1 \cdot C / V_2$

[0114] 式中:VMPR为容积产甲烷效率, $m^3/m^3/d$; V_1 为日产沼气体积, m^3 ;C为甲烷含量,%; V_2 为反应器容积(本实验按0.06 m^3 计)。

[0115] 物料分解效率(r)计算公式如下:

[0116] $r = (r_1 - r_2) / r_1 \times 100\%$

[0117] 式中: r_1 为每kg进料中VS含量,kg; r_2 为每kg出料中VS含量。

[0118] 实验设计见表1,实验结果见表2。

[0119] 表1实验室规模下不同含固率粪秸产甲烷实验设计

	装 置 序号	含 固 率 (%)	SRT (d)	搅拌强度	氧浓度 (mg/L)
[0120]	R1	10	7	搅 拌 转 速 为 25r/min， 每 间 隔 45min 搅 拌 1 次， 每 次 搅 拌 时 间 15min	0.05~0.10
	R2	15	10	搅 拌 转 速 为 25r/min， 每 间 隔 45min 搅 拌 1 次， 每 次 搅 拌 时 间 30min	0.05~0.10
[0121]	R3	20	15	搅 拌 转 速 为 30r/min， 每 间 隔 30min 搅 拌 1 次， 每 次 搅 拌 时 间 45min	0.05~0.10
	R4	25	20	搅 拌 转 速 为 30r/min， 每 间 隔 30min 搅 拌 1 次， 每 次 搅 拌 时 间 45min	0.05~0.10

[0122] 表2实验室规模下不同含固率粪秸产甲烷效果

[0123]	装置 序号	含 率 (%)	容积产甲烷效率 (m ³ /m ³ /d)	物料分解效率 (%)
	R1	10	1.15±0.22	53.23±2.36
	R2	15	1.58±0.11	54.13±1.82
	R3	20	1.53±0.26	52.25±2.75
	R4	25	1.32±0.32	45.12±3.10

[0124] 由表2可知，不同含固率的各反应器在连续运行5个SRT后，均能稳定产气，且具有较高的日容积甲烷产率(>1.1m³/m³/d)，R2(含固率为15%)的日容积产气率最高(接近1.6m³/m³/d)与R3差异性不显著(P=0.12>0.05)，分别比R1、R4高27%和16%，而物料分解效率R1、R2和R3之间差异性不显著(P=0.18>0.05)，但显著高于R4(P=0.02<0.05)；说明对于不同物料而言，获得较高日容积产气率的适宜含固率为15%~20%；如果物料含固率TS≥25%，物料的分解效率会明显下降。

[0125] 应用实例2：实验室规模下不同木质纤维素原料产甲烷效果

[0126] (1) 原料

[0127] 油菜秸秆+牛粪、玉米秸秆+牛粪、水稻秸秆+鸡粪、油菜秸秆+猪粪，每组原料均按C:N=35混合，秸秆粒径粉碎至小于1cm。

[0128] (2) 启动方法

[0129] 参照上述方法中的步骤(2)快速启动技术。

[0130] (3) 实验设计

[0131] 每组原料为4个处理，每个处理为1套装置；4套装置的进料含固率均为20%；SRT均为15d，其他条件均与应用实例1相同。

[0132] (4) 测定指标计算方法

[0133] 容积产甲烷效率与物料分解效率计算方法与实例1相同。

[0134] 实验结果见表3。

[0135] 表3实验室规模下不同木质纤维素原料产甲烷效果

[0136]	装置 序号	原料	容积产甲烷效率 ($\text{m}^3/\text{m}^3/\text{d}$)	物料分解效率 (%)
	R1	油菜秸秆+牛粪	1.53 ± 0.26	52.25 ± 3.75
[0137]	R2	玉米秸秆+牛粪	1.24 ± 0.31	42.03 ± 2.36
	R3	水稻秸秆+鸡粪	1.47 ± 0.15	48.06 ± 1.54
	R4	油菜秸秆+猪粪	1.43 ± 0.28	50.12 ± 1.26

[0138] 由表3可知,不同原料的反应器在连续运行5个SRT后,均能稳定产气,且具有较高的日容积甲烷产率($>1.2\text{m}^3/\text{m}^3/\text{d}$),R1(油菜秸秆+牛粪)的日容积产气率最高($1.53\text{m}^3/\text{m}^3/\text{d}$),分别比R2、R3、R4高19%、4%和7%,物料分解效率均比R2、R3和R4高;说明油菜秸秆和牛粪混合产甲烷性能要稍优于其他混合原料。

[0139] 应用实例3:实验室规模不同需氧环境下木质纤维素原料产甲烷效果

[0140] (1) 原料

[0141] 油菜秸秆+牛粪、玉米秸秆+牛粪,每组原料均按C:N=35混合,秸秆粒径粉碎至小于1cm。

[0142] (2) 启动方法

[0143] 参照上述方法中的步骤(2)快速启动技术。

[0144] (3) 实验设计

[0145] 每组原料设2个处理,1个处理通氧控制微好氧条件,另一个处理不通氧保持厌氧条件;含固率均为20%,其他条件均与实例1相同。

[0146] (4) 测定指标计算方法

[0147] 容积产甲烷效率与物料分解效率计算方法与实例1相同。

[0148] 实验结果见表4。

[0149] 表4实验室规模不同需氧环境下木质纤维素原料产甲烷效果

[0150]	装置 序号	原料	通氧条件	容积产甲烷效率 ($\text{m}^3/\text{m}^3/\text{d}$)	物料分解效率 (%)
	R1	油菜秸秆+牛粪	微好氧	1.53 ± 0.26	52.25 ± 3.75
	R2	油菜秸秆+牛粪	厌氧	1.06 ± 0.12	43.12 ± 1.32
	R3	玉米秸秆+牛粪	微好氧	1.24 ± 0.31	42.03 ± 2.36
	R4	玉米秸秆+牛粪	厌氧	0.91 ± 0.16	35.11 ± 1.71

[0151] 由表4可知,对两种木质纤维素混合原料而言,保持发酵罐上部微好氧水解酸化条

件,有利于提高容积产甲烷效率,分别比厌氧条件下高30%和27%;同时也有利于木质纤维素原料的分解,分别比厌氧条件下高17%和16%。

[0152] 应用实例4:农场规模不同厌氧发酵工艺木质纤维素原料产甲烷效果

[0153] (1) 原料

[0154] 油菜秸秆+牛粪,按C:N=35混合,秸秆粒径粉碎至小于3cm。

[0155] (2) 启动方法

[0156] 参照上述方法中的步骤(2)快速启动技术。

[0157] (3) 试验地点

[0158] 乐山市夹江县黄土镇奶牛养殖厂。

[0159] (3) 试验设计

[0160] 2个处理,1个处理采用目前养殖场普遍应用的CSTR厌氧发酵工艺,另一个处理采用本发明提供的高含固率分区发酵工艺(SS-IFPR),运行参数与应用实例1中反应器R3的相同。两个工艺的水力停留时间(hydraulic retention time,HRT)和固体停留时间(solid retention time,SRT)相同,试验周期均为3个月。含固率、水力(固体)停留时间等试验运行参数见表5,其余运行参数与实例1相同。实验结果见表6。

[0161] (4) 测定指标计算方法

[0162] ①物料处理能力(TC)

[0163] 试验周期内厌氧发酵累计的原料干物质重量,单位为t,计算方法如下:

[0164] $TC = V_3 \cdot C_1 \times T \times P / 1000$

[0165] 式中: V_3 为日进料体积, m^3 ; C_1 为进料含固率,%; T 为试验天数,本试验为90d; P 为不同含固率物料的容重,本实验均按 $1.0 \times 10^3 kg/m^3$ 计。

[0166] ②累计沼液排放量(V_4)

[0167] 试验周期内累计沼液排放量(V_4),单位为 m^3 ,计算方法如下:

[0168] $V_4 = [V_5 \cdot P \times (1 - C_2) \times T] / P$

[0169] 式中: V_5 为日出料体积, m^3 ; C_2 为出料含固率,%; T 为试验天数,本试验为90d; P 为不同含固率物料的容重,本实验均按 $1.0 \times 10^3 kg/m^3$ 计。

[0170] ③容积甲烷产率

[0171] 计算方法与实例1相同。

[0172] 表5实验参数

[0173]	产甲烷工艺	有效容积 (m^3)	含固率 (%)	HRT/SRT (d)
	CSTR	100	8	15
	SS-IFPR	100	20	15

[0174] 表6实验结果

[0175]	产甲烷工艺	容积产甲烷效率 ($m^3/m^3/d$)	累计物料处 理能力 (t)	累计沼液排放量 (m^3)

[0176]	CSTR	0.51±0.11	48	576
	SS-IFPR	1.08±0.17	120	528

[0177] 由表6可知,本发明提供的SS-IFPR工艺容积产甲烷效率、物料处理能力分别比CSTR工艺高1.1倍和1.5倍,而累计沼液排放量比CSTR工艺少8%,从产甲烷性能和沼液产生量上均有优势。

[0178] 应用实例5:规模化产甲烷效果

[0179] (1) 原料

[0180] 青贮玉米秸秆+猪粪,按C:N=35混合,秸秆粒径粉碎至小于3cm。

[0181] (2) 启动方法

[0182] 参照上述方法中的步骤(2)快速启动技术。

[0183] (3) 试验地点

[0184] 乐山市井研县农业固体废弃物综合治理PPP项目基地

[0185] (3) 实验设计

[0186] 有效容积300m³,含固率分别为15%、20%和25%,连续运行90d,其余试验运行参数与实例1相同。

[0187] (4) 测定指标计算方法

[0188] 容积产甲烷效率与物料分解效率计算方法与实例1相同。试验结果见表7。

[0189] 表7规模化SS-IFPR工艺不同含固率物料产甲烷效果

[0190]	装置 序号	含固率 (%)	容积产甲烷效率 (m ³ /m ³ /d)	物料分解效率 (%)
	R1	15	1.21±0.25	48.28±2.47
	R2	20	1.17±0.21	45.17±1.34
	R3	25	0.93±0.29	38.12±2.24

[0191] 由表7可知,本发明提供的SS-IFPR工艺在含固率15%~25%之间均能规模化稳定运行,容积产甲烷效率能保持在1.0m³/m³/d左右,明显高于其他工艺容积产甲烷效率,物料分解效率为38%~48%,这说明本发明方法(SS-IFPR工艺)对原料分解转化性能良好。

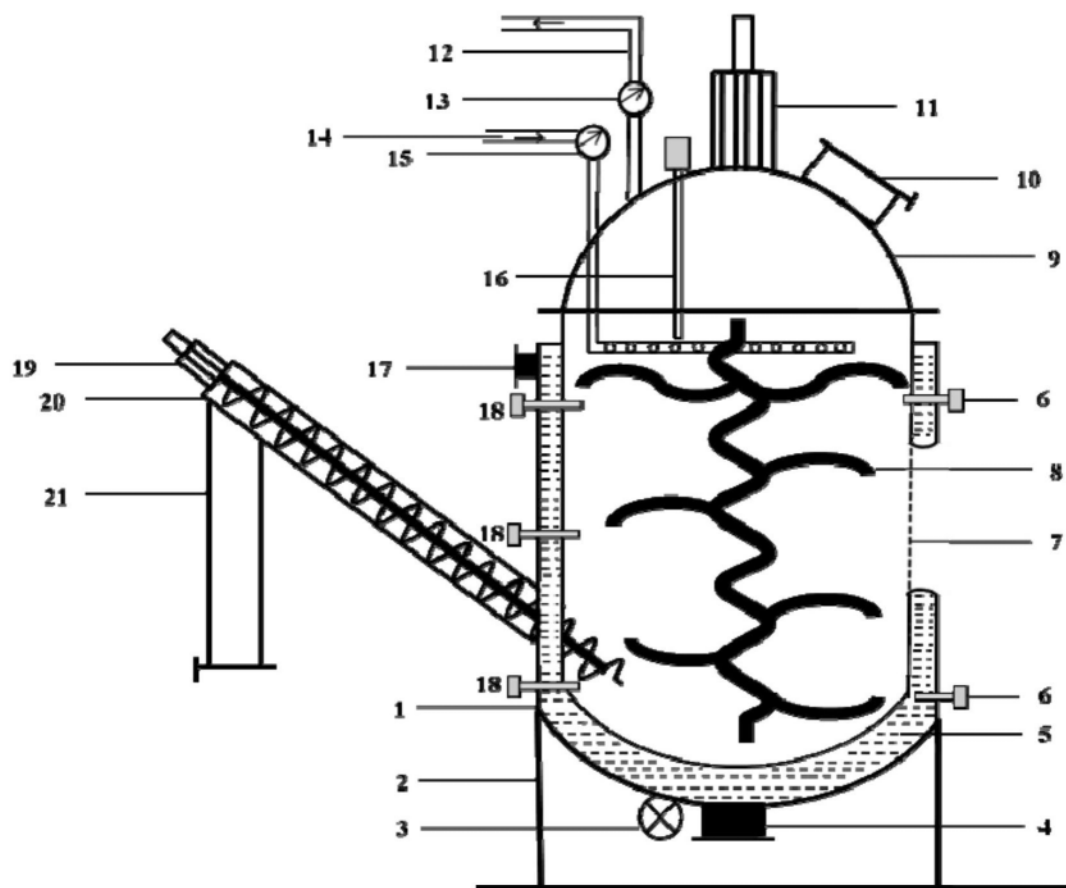


图1