(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101786781 B
(45)授权公告日 2011.09.21

(21)申请号 201010127970.X

(22)申请日 2010.03.19

(73)专利权人 哈尔滨工业大学
地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号

(72)发明人 赵光 魏利 马放 张国栋 王哲 吕晓磊 杨基先

(74)专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109
代理人 荣玲

(51)Int.Cl.
C02F 11/04(2006.01)
C05F 17/02(2006.01)
H01M 8/16(2006.01)

审查员 张佳

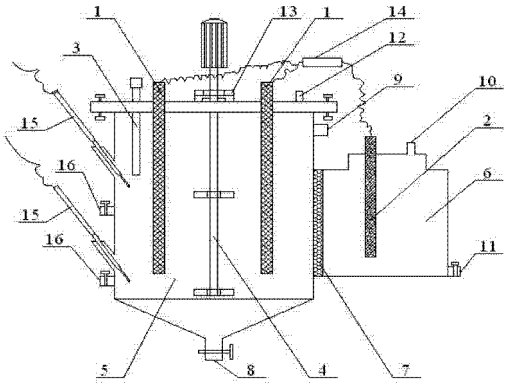
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54)发明名称

利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置及其产电方法

(57)摘要

利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置及其产电方法，它属于微生物产电领域。本发明为牛粪应用提供一种新途径。本发明装置的阳极室和阴极室通过隔膜分开。本发明方法如下：一、新鲜牛粪于室温兼厌氧条件避光堆放，过滤；二、配制混合物料；三、装料；四、启动运行，48h 后电流稳定输出，即实现了利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化产电。本发明装置结构简单，便于操作，方法获得电能稳定，最大输出功率可达 264mW/M^3，输出电压稳定在 416 ～ 456mV；为牛粪应用提供一种新途径。



CN 101786781 B

1. 一种利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置，它由阳极 (1)、阴极 (2)、参比电极 (3)、破壳搅拌器 (4)、阳极室 (5)、阴极室 (6)、隔膜 (7)、阳极进料口 (8)、阳极出液口 (9)、阴极进口 (10)、阴极出口 (11)、排气孔 (12)、气封 (13) 和外接电阻 (14) 构成；其特征在于所述阳极室 (5) 和阴极室 (6) 用隔膜 (7) 分开，阳极室 (5) 内设置有阳极 (1)、参比电极 (3) 和破壳搅拌器 (4)，破壳搅拌器 (4) 的上端通过气封 (13) 固定于阳极室 (5) 的顶盖上，阳极进料口 (8) 位于阳极室 (5) 底部，阳极室 (5) 的侧壁上部开有一个阳极出液口 (9)，排气孔 (12) 位于阳极室 (5) 的顶盖上且排气孔 (12) 的进气口与阳极室 (5) 的出气口连通，阴极室 (6) 内设置有阴极 (2)，阳极 (1) 与阴极 (2) 通过导线和外接电阻 (14) 连接，阴极室 (6) 的侧壁靠近底壁处有一阴极出口 (11)，阴极进口 (10) 位于阴极室 (6) 的顶壁上。

2. 根据权利要求 1 所述的利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置，其特征在于所述阳极 (1) 材料为碳毡或石墨碳棒。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置，其特征在于所述阴极 (2) 材料为碳毡或石墨碳棒。

4. 根据权利要求 3 所述的利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置，其特征在于所述参比电极 (3) 为氯化银电极。

5. 根据权利要求 1、2 或 4 所述的利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置，其特征在于所述隔膜 (7) 为 Nafion117 阳离子交换膜。

6. 根据权利要求 5 所述的利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置，其特征在于破壳搅拌器 (4) 的搅拌桨是双层结构。

7. 采用权利要求 1 所述利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置的产电方法，其特征在于利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置的产电方法是通过下述步骤实现的：一、将采集回来新鲜牛粪于室温兼厌氧条件避光堆放 8 ～ 10 天，过滤；二、将经步骤一处理的牛粪加水调节总固量为 6％～ 10％（以重量计），然后加入稳定产沼气的完全混合型发酵的沼气池中沼液和碳水化合物，再用磷酸缓冲液调节 pH 值在 6.5 ～ 7.0 得到混合物料，其中，所述稳定产沼气的完全混合型发酵的沼气池中沼液用量是混合物料重量的 20％～ 30％，碳水化合物的加入量是混合物料重量的 0.01％～ 0.02％；三、将混合物料通入阳极室 (5) 内，然后向阳极室 (5) 内通入高纯氮气使阳极室氧化还原电位低于 -150mV，同时向阴极室 (6) 内加入质量浓度为 0.5％的高锰酸钾溶液使阴极室的 pH 值在 3 ～ 3.5；四、然后用导线将阴极 (2)、阳极 (1) 和外接电阻 (14) 相连，35℃条件下启动运行，即刻有电流输出，48h 后电流稳定输出，即实现了利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电；其中步骤四中每间隔三个月更换阳极室内混合物料。

8. 根据权利要求 7 所述利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置的产电方法，其特征在于步骤一所述新鲜牛粪为含纤维素类物质且未经任何处理的新鲜牛粪便。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置的产电方法，其特征在于步骤二所述的碳水化合物为葡萄糖或蔗糖。

利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置及其产电方法

技术领域

[0001] 本发明属于微生物产电领域，具体涉及利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置及其产电方法。

背景技术

[0002] 我国是世界上生物质资源极为丰富的大国，年产农作物秸秆在 7 亿吨以上，畜禽粪便（干物质）约为 1.4 亿吨。随着以沼气为纽带的生态农业建设不断的深入开展，对以厌氧消化降解畜禽粪便、农业废弃物等生物质资源回收沼气、氢气等能源，同时降低对环境的污染、改善生态环境的应用技术的要求也不断提高。目前，两相发酵工艺在处理畜禽粪便产沼气过程中具有更强的应用性，通过整个发酵过程产酸相和产甲烷相两阶段生物相的分离可有效提高产气率和工艺运行的稳定性，产酸相是决定整个发酵过程效率的限速阶段，牛粪等复杂有机物进入产酸发酵阶段反应器时首先是通过胞外水解酶作用转化为可溶性有机物，然后在产酸菌作用下产生挥发性有机酸。而利用两相发酵处理牛粪同时产电却未见报道。

发明内容

[0003] [0003] 本发明的目的是为牛粪应用提供一种新途径；而提供了提供利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置及其产电方法。本发明在处理牛粪进行水解酸化的同时可进行微生物产电，实现了将水解酸化过程同微生物产电作用相耦合，对于整个发酵工艺除可获得 CH_4 清洁能源还可获得稳定的电能输出。

[0004] 本发明中利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置由阳极、阴极、参比电极、破壳搅拌器、阳极室、阴极室、隔膜、阳极进料口、阳极出液口、阴极进口、阴极出口、排气孔、气封和外接电阻构成；所述阳极室和阴极室用隔膜分开，阳极室内设置有阳极、参比电极和破壳搅拌器，破壳搅拌器的上端通过气封固定于阳极室的顶盖上，阳极进料口位于阳极室底部，阳极室的侧壁上部开有一个阳极出液口，排气孔位于阳极室的顶盖上且排气孔的进气口与阳极室的出气口连通，阴极室内设置有阴极，阳极与阴极通过导线和外接电阻连接，阴极室的侧壁靠近底壁处有一阴极出口，阴极进口位于阴极室的顶壁上。

[0005] 本发明中利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相的产电方法是通过下述步骤实现的：一、将采集回来新鲜牛粪于室温兼厌氧条件避光堆放 8 ～ 10 天，过滤；二、将经步骤一处理的牛粪加水调节总固量为 6% ～ 10%（以重量计），然后加入稳定产沼气的完全混合型发酵的沼气池中沼液和碳水化合物，再用磷酸缓冲液调节 PH 值在 6.5 ～ 7.0 得到混合物料，其中，所述稳定产沼气的完全混合型发酵的沼气池中沼液用量是混合物料重量的 20% ～ 30%，碳水化合物的加入量是混合物料重量的 0.01% ～ 0.02%；三、将混合物料通入阳极室内，然后向阳极室内通入高纯氮气使阳极室氧化还原电位低于 -150mV，同时向阴极室内加入质量浓度为 0.5% 的高锰酸钾溶液使阴极室的 PH 值在 3 ～ 3.5；四、然后用导线将阴

极、阳极和外接电阻相连，35℃条件下启动运行，即刻有电流输出，48h 后电流稳定输出，即实现了利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化产电；其中步骤四中每间隔三个月更换阳极室内混合物料。

[0006] 本发明利用牛粪进行两相沼发酵的水解酸化相在降解牛粪为产甲烷相提供产甲烷菌能直接利用的挥发性有机酸的同时能够稳定产电，实现了牛粪厌氧消化产沼气过程同微生物燃料电池 (MFC) 的耦合。牛粪中所含的纤维等难降解物质在阳极反应室内得到有效降解，且整个发酵过程不会产生任何臭味的气体，其研究结果可为将来新型、高效两相厌氧发酵工艺提供有价值的理论参考；本发明反应装置设计符合牛粪特有发酵性质，结构简单，便于操作，并可获得稳定电能的转化，具有很好的开发应用前景。本发明装置和方法为牛粪应用提供一种新途径。本发明方法的最大输出功率可达 264mW/m^3，其输出电压稳定在 416 ～ 456mV 之间。

[0007] 附图说明

[0008] 图 1 为利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电装置结构示意图；图 2 是利用牛粪两相发酵产沼气水解酸化相 MFC 极化曲线图，图中▲表示电压，○表示功率密度；图 3 是 960h 电压输出变化图；图 4 是 960h 连续运行产电及反应体系 PH 值变化情况图。

具体实施方式

[0009] 具体实施方式一：结合图 1 进行说明，本实施方式中利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相产电的装置，它由阳极 1、阴极 2、参比电极 3、破壳搅拌器 4、阳极室 5、阴极室 6、隔膜 7、阳极进料口 8、阳极出液口 9、阴极进口 10、阴极出口 11、排气孔 12、气封 13 和外接电阻 14 构成；其特征在于所述阳极室 5 和阴极室 6 通过隔膜 7 分开，阳极室 5 内设置有阳极 1、参比电极 3 和破壳搅拌器 4，破壳搅拌器 4 的上端通过气封 13 固定阳极室 5 的顶盖上，阳极进料口 8 位于阳极室 5 底部，阳极室 5 的侧壁上部开有一个阳极出液口 9，排气孔 12 位于阳极室 5 的顶盖上且排气孔 12 的进气口与阳极室 5 的出气口连通，阴极室 6 内设置有阴极 2，阳极 1 与阴极 2 通过导线与外接电阻 14 连接，阴极室 6 的侧壁靠近底壁处有一阴极出口 11，阴极进口 10 位于阴极室 6 的顶壁上。

[0010] 本实施方式所述装置结构简单，便于操作。在阳极室 5 内还设置有 PH 酸度计 15、取样口 16。本实施方式所述装置可安装 2 个阳极 1，这两个阳极 1 安装破壳搅拌器 4 两边，呈轴对称放置，以获得更多的电量。

[0011] 具体实施方式二：本实施方式与具体实施方式一不同的是：所述阳极 1 材料为碳毡或石墨碳棒。其它与具体实施方式一相同。

[0012] 具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式一或二不同的是：所述阴极 2 材料为碳毡或石墨碳棒。其它与具体实施方式一相同。

[0013] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是：所述参比电极 3 为氯化银电极。其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0014] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是：隔膜 7 为 Nafion117 阳离子交换膜。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0015] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是：破壳搅拌器 4 的搅拌桨是双层结构。其它与具体实施方式一至五之一相同。

[0016] 本实施方式所述破壳搅拌器分为上、下双层搅拌，具有将体系发酵菌群与物料接触均匀作用，同时可将牛粪发酵过程沉降的纤维素分散及打破浮在液面上的牛粪发酵形成的浮壳层。在后期稳定产电过程中，根据阳极反应室内牛粪发酵状况适时使用破壳搅拌器进行破壳搅拌。

[0017] 具体实施方式七：本实施方式中利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相的产电方法是通过下述步骤实现的：一、将采集回来新鲜牛粪于室温兼厌氧条件避光堆放 8 ～ 10 天，过滤（目的是为了去除沙粒及大颗粒杂质）；二、将经步骤一处理的牛粪加水调节总固量（TS%）为 6% ～ 10%（以重量计），然后加入稳定产沼气的完全混合型发酵的沼气池中沼液（经检测富含产甲烷菌群和产电菌群）和碳水化合物，再用磷酸缓冲液调节 PH 值在 6.5 ～ 7.0 得到混合物料，其中，所述稳定产沼气的完全混合型发酵的沼气池中沼液用量是混合物料重量的 20% ～ 30%，碳水化合物的加入量是混合物料重量的 0.01% ～ 0.02%；三、将混合物料通入阳极室 5 内，然后向阳极室 5 内通入高纯氮气使阳极室氧化还原电位 (ORP) 低于 -150mV（至少通入高纯氮气 20min），同时向阴极室 6 内加入质量浓度为 0.5% 的高锰酸钾溶液使阴极室的 PH 值在 3 ～ 3.5；四、然后用导线将阴极 2、阳极 1 和外接电阻 14 相连，35℃条件下启动运行，即刻有电流输出，48h 后电流稳定输出，即实现了利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化产电；其中步骤四中每间隔三个月更换阳极室内混合物料。

[0018] 本实施方式中所用的高纯氮气中氧气的体积浓度≤ 2ppm。

[0019] 待稳定产电，将阳、阴极与外接电阻连接断开，和外电路连接，输出的电能可以用作反应器运行，或输入电网。

[0020] 本实施方式方法的最大输出功率可达 264mW/m^3，其输出电压一直稳定在 416 ～ 456mV 之间，pH 值变化在 6.35 ～ 7.16。

[0021] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式七不同的是：步骤一所述新鲜牛粪为含纤维素类物质且未经任何处理的新鲜牛粪便（即农村或养殖场饲养的，以秸秆为食或含一定纤维素类物质为食的牛的排泄物）。其它步骤和参数与具体实施方式七相同。

[0022] 具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式七或八不同的是：步骤二所述的碳水化合物为葡萄糖或蔗糖。其它步骤和参数与具体实施方式七或八相同。

[0023] 所述的碳水化合物可用富含糖类的其他刺激底物替代，如酵母膏 、乳酸钠等。

[0024] 具体实施方式十：本实施方式宇具体实施方式七至九之一不同的是：步骤二中将经步骤一处理的牛粪加水调节总固量（TS%）为 8%（以重量计）。其它步骤和参数与具体实施方式七至九之一相同。

[0025] 具体实施方式十一：本实施方式中利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化相的产电方法是通过下述步骤实现的：一、将采集回来新鲜牛粪于室温兼厌氧条件避光堆放 8 ～ 10 天，过滤；二、将经步骤一处理的牛粪加水调节总固量（TS%）为 6% ～ 10%（以重量计），然后加入稳定产沼气的完全混合型发酵的沼气池中沼液（经检测富含产甲烷菌群和产电菌群）和葡萄糖，再用磷酸缓冲液调节 PH 值在 6.5 ～ 7.0 得到混合物料，其中，所述稳定产沼气的完全混合型发酵的沼气池中沼液用量是混合物料重量的 25%，葡萄糖的加入量是混合物料重量的 2 ～ 0.02%；三、将混合物料通入阳极室 5 内，然后向阳极室 5 内通入高纯氮气使阳极室氧化还原电位 (ORP) 低于 -150mV（至少通入高纯氮气 20min），同时向阴极室 6 内加入质量浓度为 0.5% 的高锰酸钾溶液使阴极室的 PH 值在 3 ～ 3.5；四、然后用导线将阴极

2、阳极 1 和外接电阻 14 相连，35℃条件下启动运行，即刻有电流输出，48h 后电流稳定输出，即实现了利用牛粪进行两相沼气发酵的水解酸化产电；其中步骤四中每间隔三个月更换阳极室内混合物料。

[0026] 本实施方式产电作用和牛粪酸化程度分析应用电压在线数据采集器、发酵周期 pH 值变化、脂肪酸分析等手段进行验证，结构如图 2-4 所示；由图 2 可知，本实施方式方法的最大输出功率可达 264mW/m^3；由图 3 可知，输出电压一直稳定在 416 ～ 456mV 之间，由图 4 可知，pH 值变化在 6.35 ～ 7.16。

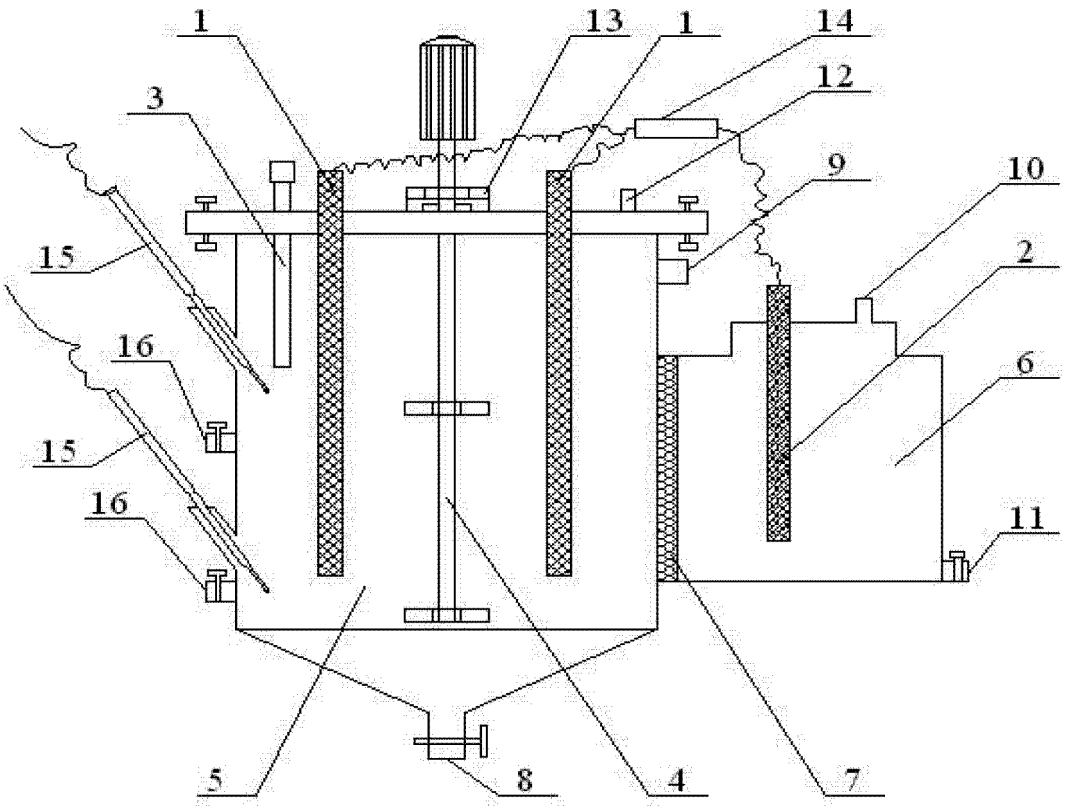

1
13
1
14
12
3
9
10
15
2
16
6
15
16
11
5
8
4
7

图 1

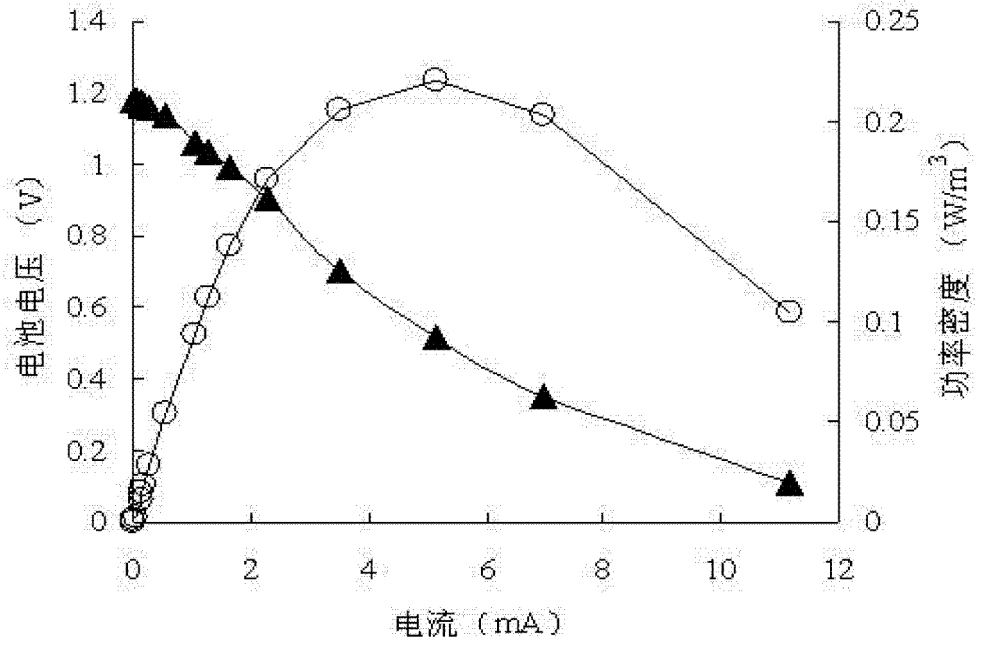

1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
电池电压（V）
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
功率密度（W/m3）
0
2
4
6
8
10
12
电流（mA）

图 2

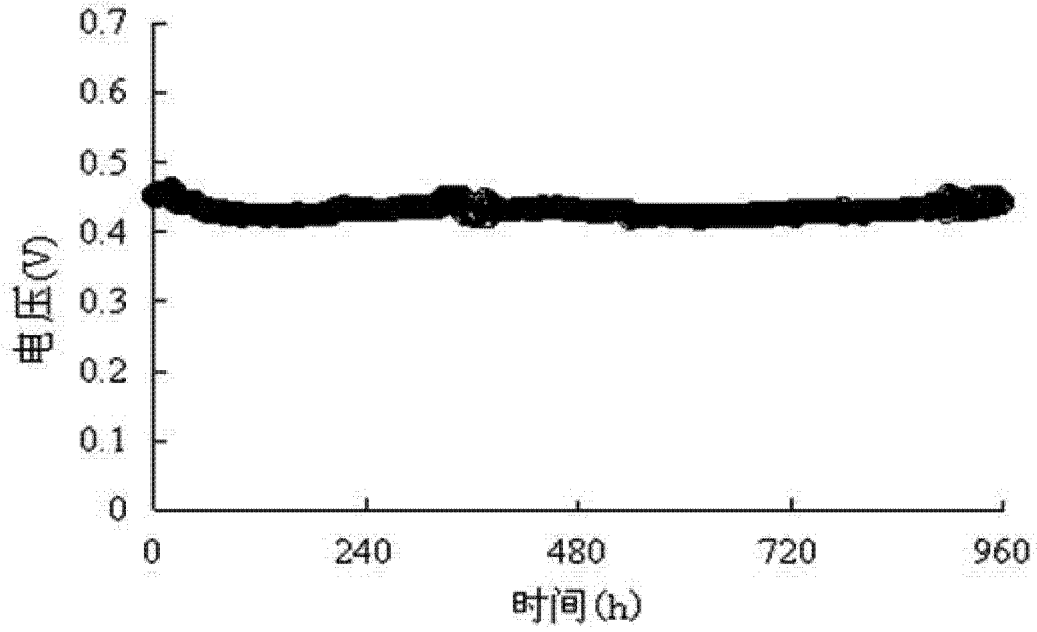

0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
电压(V)
0
240
480
720
960
时间(h)

图 3

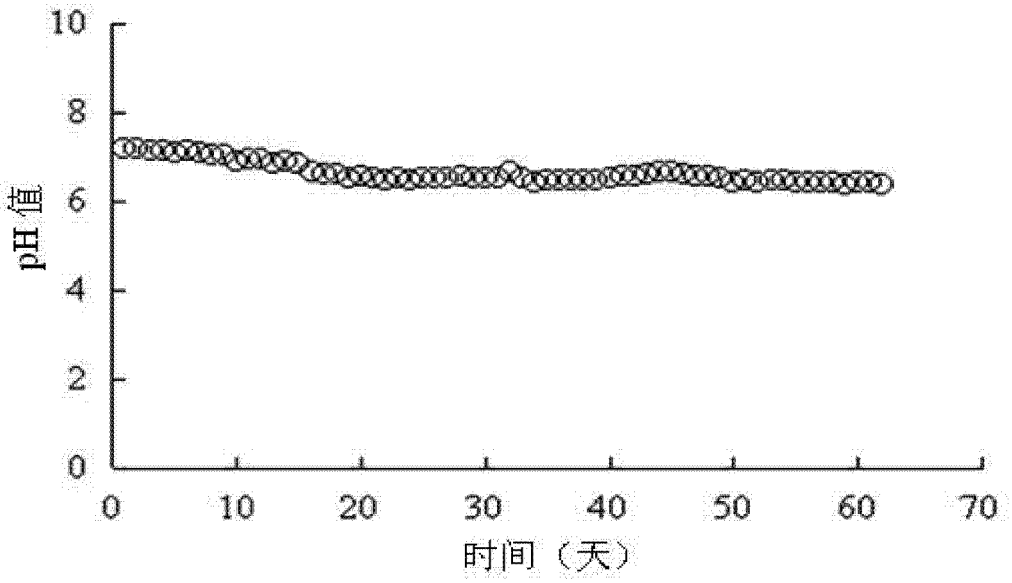

10
8
6
4
2
0
pH 值
0
10
20
30
40
50
60
70
时间（天）

图 4