

城市污水处理厂污泥 制取生物柴油的研究分享

西安建筑科技大学

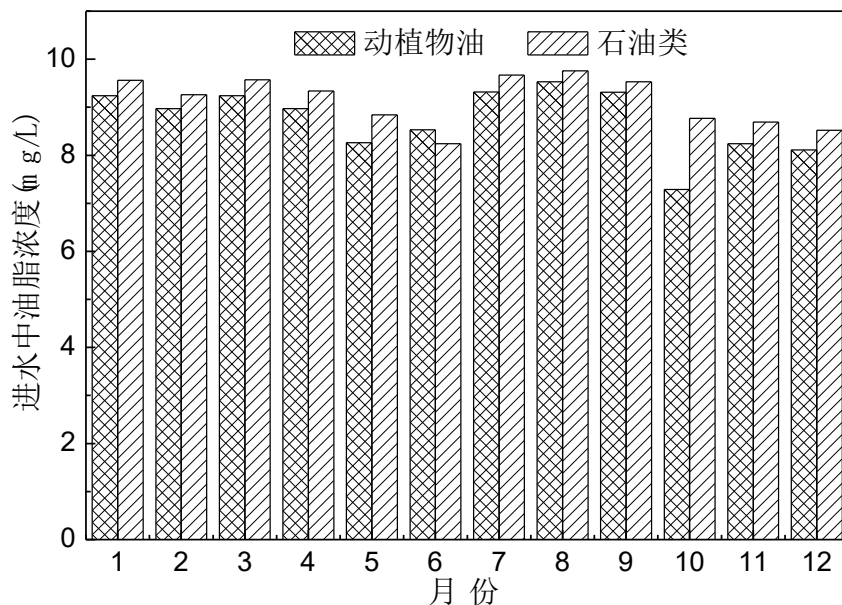
王怡

Outline

1. 污泥中的油脂及生物柴油
2. 污泥制取生物柴油国内外研究现状
3. 西安市污泥制取生物柴油的研究尝试
4. 污泥制取生物柴油的前景和问题

1.1 污泥中的油脂

1.1.1 污水厂油脂的来源



179kg/万吨
88.8%去除率!

图1 西安市某污水处理厂进水动植物油和石油类监测数据

- 月均进水：动植物油8.75mg/L, 石油类为9.15 mg/L, 油脂总值为17.90 mg/L。
- 市政污水中40%以上的总有机物源自油脂
- 出水：动植物油和石油类浓度均小于1.0mg/L

1.1.2 油脂在污水处理厂的归宿

- 油脂中脂肪酸链长一般为C14-C18，油脂在污水输送或处理中虽然发生着乳化及生化作用，但由于其降解速率低，进入污水的油脂大多被截留到颗粒表面而成为污泥的重要组成部分。
- 油脂最终以浮渣污泥、初沉污泥和二沉污泥被收集于曝气沉砂池、初沉池和二沉池。
- 这三个系统几乎去除了进入污水处理厂污水中70%-80%的脂类物质。

1.1.3 污泥中油脂的危害

- 厌氧消化中，产生大量浮渣
- 污泥脱水过程会造成滤布堵塞
- 污泥好氧发酵（堆肥）过程中，容易形成油膜，影响氧气向污泥中的扩散，使污泥局部区域容易形成厌氧环境，导致恶臭。





1.2 生物柴油

1.2.1 生物柴油的特点

- 主要成分为脂肪酸甲酯 (fatty acid methyl esters, 简称 FAMES), 由德国工程师 Rudolf Diesel 1895 年提出, 其主要特点为 **可再生**、**毒性小**, 能够进行 **生物降解**, **稳定性好** 便于储存和运输, 可以产生与石化柴油相似的能量密度。

- 其燃烧产物与石化柴油燃烧产物相比

未燃 C_xH_y 总量 ↓ 68%~93%

CO ↓ 44%~50%

固体微粒 ↓ 30%~40%

多环芳香烃 ↓ 80%

硝态多环芳香烃 ↓ 90%

清洁燃料
绿色能源

- 受到美国及欧洲很多国家的青睐

1.2.2 原材料发展

- 传统的生物柴油制取基本采用酯交换（化）实现，原材料主要为**食用油**，但是由于原料成本占到整个生物柴油生产成本的70~85%。需要寻求廉价可替代原料以降低其生产成本。

高含油量的原料均可作为生物柴油的生物质源

- **微藻**生产包括从微藻培养、收集、提炼到成品，成本约为19.1元/L。
- **产油微生物**的培养，需要碳源
- 污水处理厂的污泥样进行提取和分馏，发现最高可占污泥干重36.8%的极性有机物主要以脂肪酸和类固醇形式存在，且脂肪酸的碳原子数主要为C10-C18。



1.3 制取生物柴油的原材料

西安建筑科技大学

——我国的现状与选择

- 我国由于人均可耕地面积远小于发达国家，人油争地不太可能。
- 微藻的大规模种植存在一定的难度，生产成本仍然太高。
- 污泥产量逐年增大 ?

✓ 研究背景及意义

西安建筑科技大学



1

污水处理厂的污泥由于其**产量大**、**有机物含量高**、危害性大，它的处理与处置一直是个令人头疼的问题。

2

世界石油能源的有限性及与日俱增的消耗速度，正迫使人们不断开发可再生新能源。

生物柴油是可再生能源，其主要成分是**脂肪酸甲酯**，但其未能普及的原因在于未找到**低成本**的物质做原料。

污泥
制取
生物
柴油

解决污泥处理
与处置的问题

解决能源问题

2 国内外研究现状

西安建筑科技大学



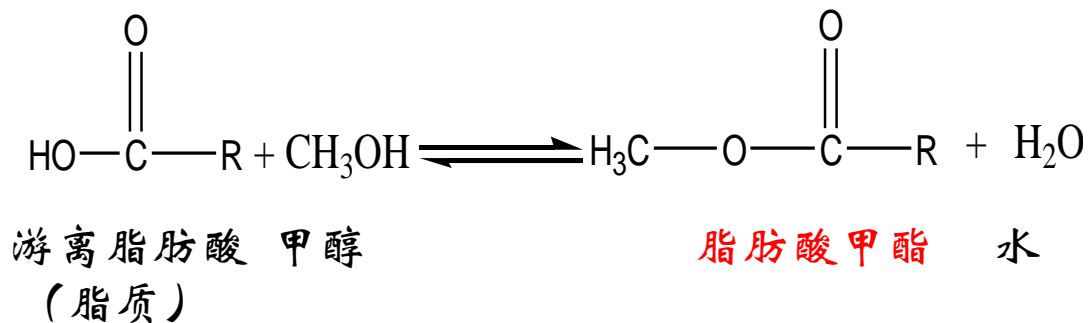
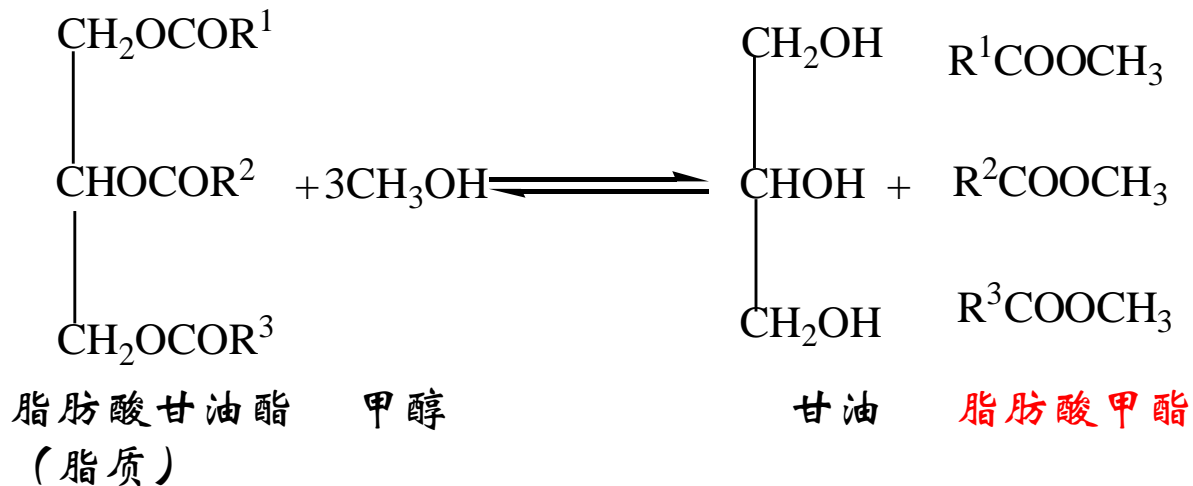
- 国外主要在美国、日本、韩国研究较多。其中美国密西西比州立大学化工系的Dufreche等研究者们于2004年提出了以污水处理厂污泥作为生物柴油原材料，在2007年就开始了污泥制取生物柴油的研究。Boocock等早在1992年就关注污水污泥中脂质的组成。
- 国内：本课题组；人大

3. 西安市污泥制取生物柴油的研究尝试

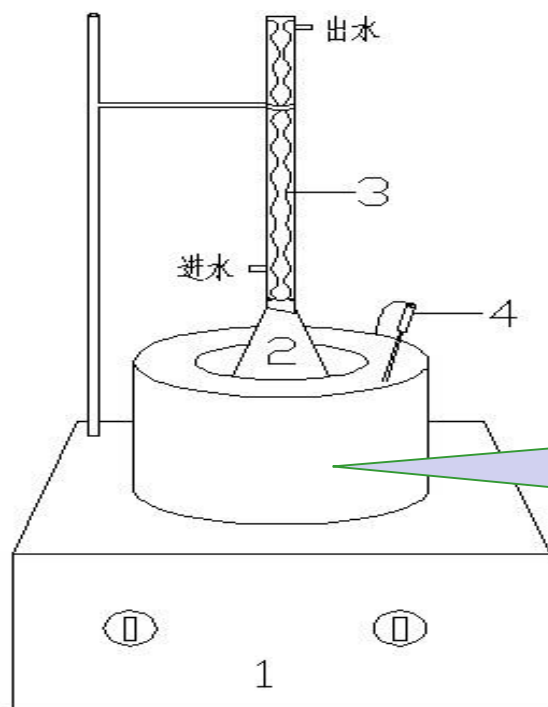
- 污泥来源对生物柴油产率的影响
- 制取方法对生物柴油产率的影响
- 制取条件对生物柴油产率的影响
- 催化剂开发
- 废物回收利用研究
- 二沉污泥的增脂及产油微生物驯化研究

酯化原理

西安建筑科技大学

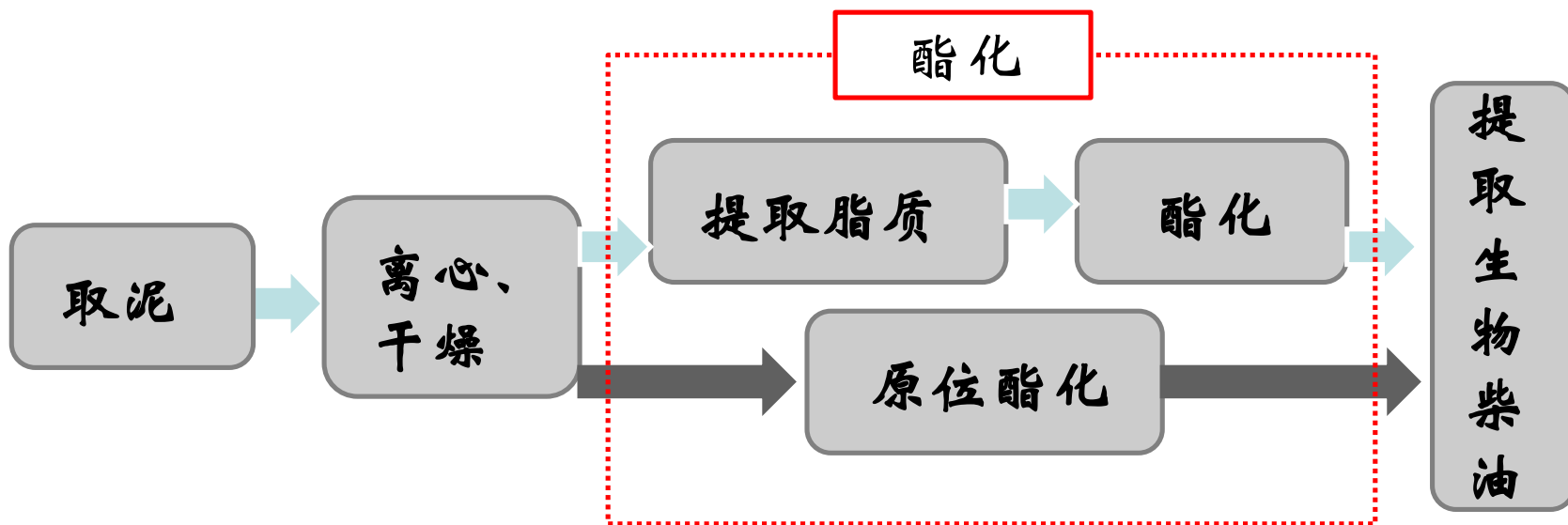


材料与amp;方法-试验装置 西安建筑科技大学



恒定的温度
恒定的搅拌速度

1-集热式恒温加热磁力搅拌器；2-锥形瓶；3-冷凝管；4-温度感应器





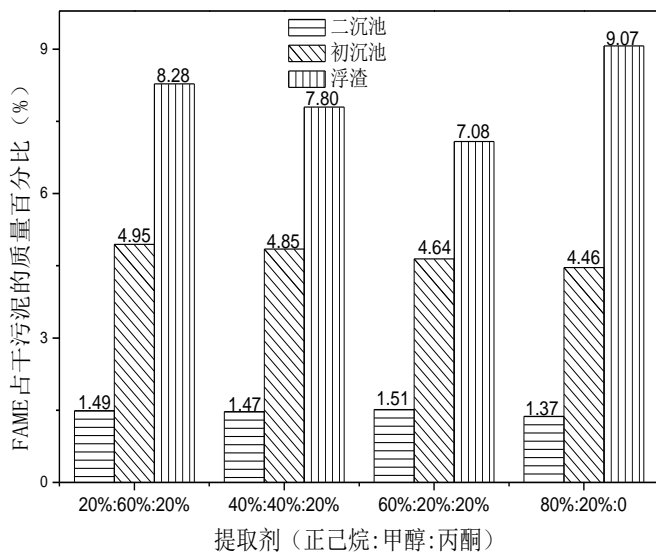
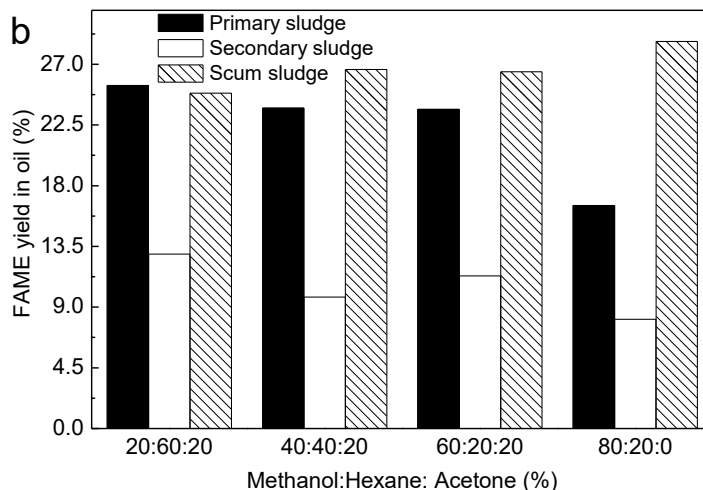
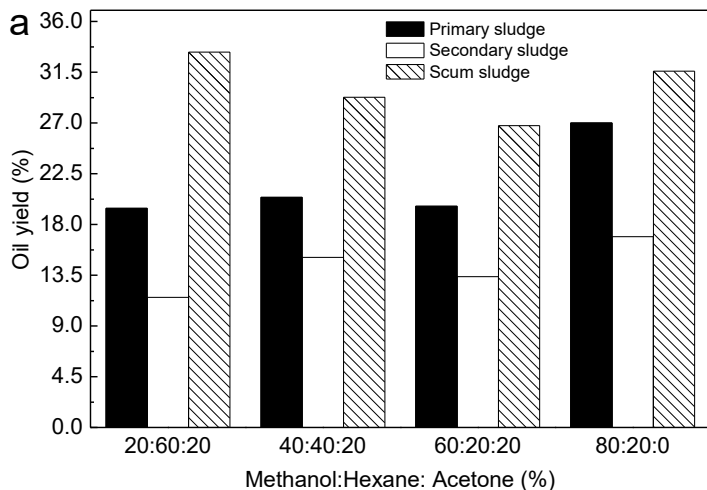
不同污泥的热值

Sludge source	Calorific value of different sludge (MJ/kg)	
	Freeze drying	Oven drying
Scum sludge (浮渣)	23.990	17.559
Primary sludge (初沉)	12.275	12.049
Secondary sludge (二沉)	11.415	10.884

浮渣污泥的热值几乎为初沉、二沉泥的2倍
浮渣泥的干燥方式对热值影响较大

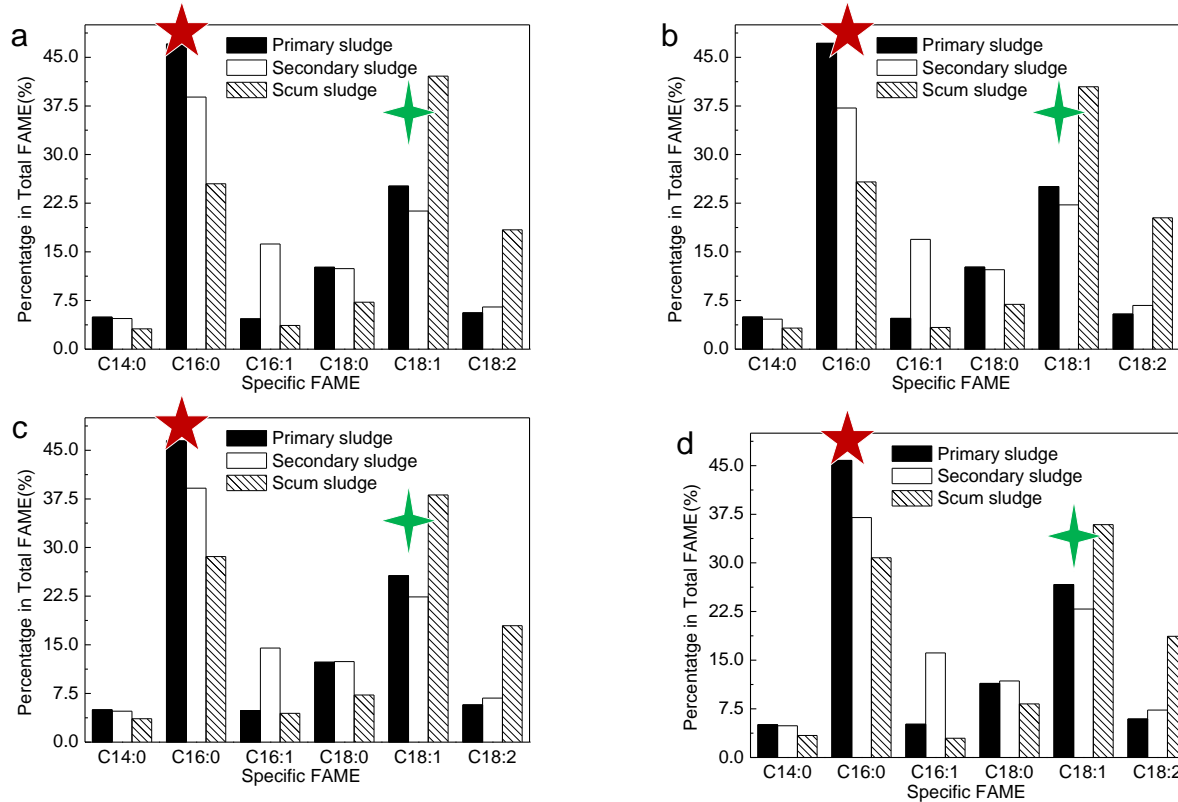


提取剂对脂质及BD产率的影响



- ① 二沉池和初沉池污泥分别用不同配比提取剂提取脂质后酯化产生的生物柴油量基本相同。
- ② 浮渣污泥在提取剂配比为正己烷: 甲醇: 丙酮为80%: 20%: 0时产率最大。

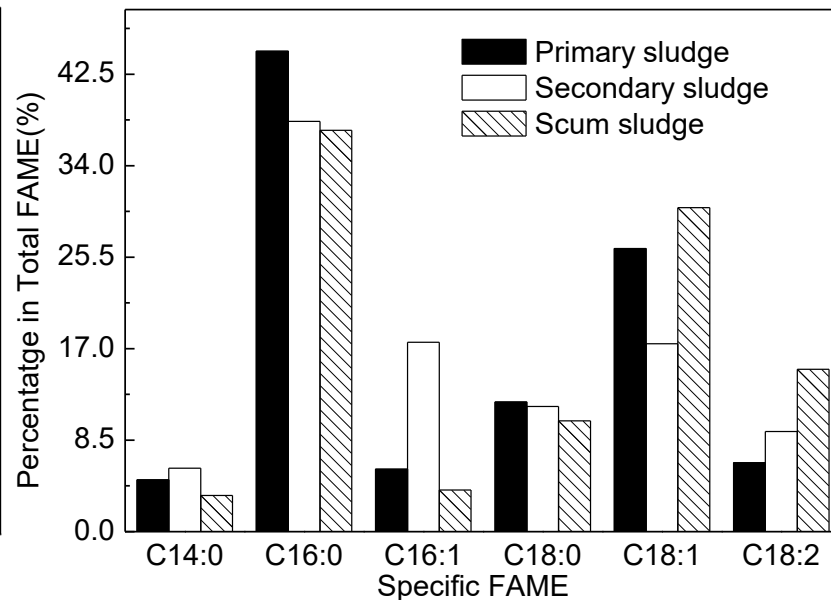
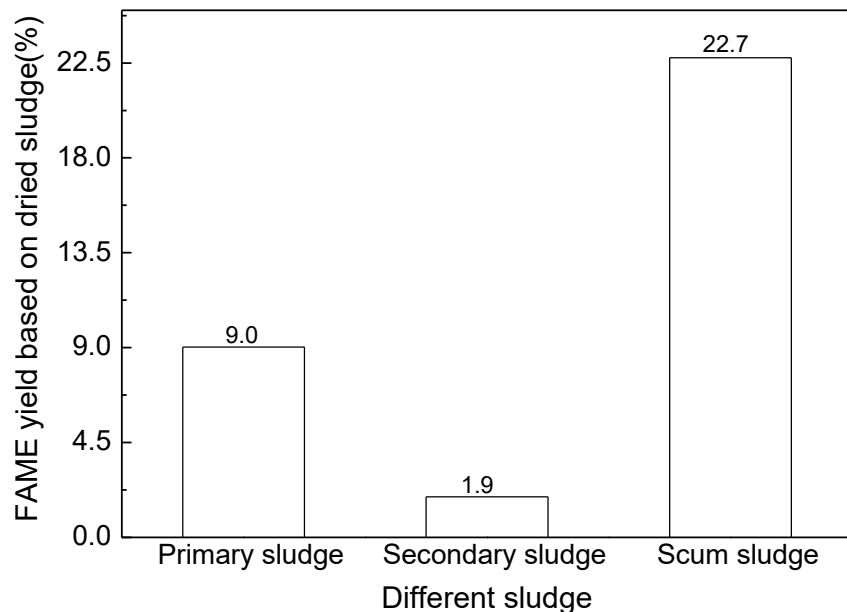
不同提取剂对生物柴油组成的影响



- a. 20:60:20; b. 40:40:20; c. 60:20:20; d. 80:20:0
- 主要组成：肉豆蔻酸甲酯(C14:0)，**棕榈酸甲酯(C16:0)**，**棕榈油酸甲酯(C16:1)**，硬脂酸甲酯(C18:0)，**油酸甲酯(C18:1)**和亚油酸甲酯(C18:2)



生物柴油产率及组成



- 浮渣的产率22.7% (基于干污泥)
- 主要组成: C16:0 C18:1



不同污水厂污泥的影响

西安建筑科技大学

✓ 原位酯化制取FAME产率的比较

反应温度	占干污泥的质量百分数（四污）			占干污泥的质量百分数（五污）		
	二沉池	初沉池	浮渣	二沉池	初沉池	浮渣
55℃	1.93%	9.02%	22.74%	0.85%	6.38%	18.07%

- 四污的三种污泥制取生物柴油产率分别大于五污三种污泥的。
- 两个污水处理厂均是浮渣制取产率大于初沉池，大于二沉池。

异位酯化与原位酯化的比较

西安建筑科技大学



异位制取生物柴油量与原位酯基转移法产率比较（基于干污泥）

甲醇：正己烷： 丙酮	二沉池（FAME/干污泥）		初沉池（FAME/干污泥）		浮渣（FAME/干污泥）	
	提取脂质再 酯化	原位酯基 转移	提取脂质再 酯化	原位酯基 转移	提取脂质 再酯化	原位酯基 转移
20%:60%:20%	1.49%	1.93%	4.95%	9.02%	8.27%	22.74%
40%: 40%: 20%	1.46%		4.85%		7.8%	
60%: 20%: 20%	1.51%		4.64%		7.08%	
80%: 20%: 0	1.37%		4.46%		9.07%	

原位酯基转移法制取生物柴油产率均明显大于先提取脂质后酯化法制取的。

主要结论

西安建筑科技大学



- 污水处理厂污泥中含有大量的油脂，其中浮渣污泥脂质含量高达33%。
- 污泥用原位酯化法制取生物柴油产率大、步骤简单，优于先提取脂质后酯化的方法。
- 原位酯化中， 55°C ，5%硫酸（甲醇做溶剂）为催化剂的条件下产率相对较大，西安市四污浮渣污泥、初沉污泥和二沉污泥的生物柴油转化率分别为22.7%、9.02%和1.93%。因此，制取生物柴油应优先选择浮渣污泥和初沉污泥。

4. 污泥制取生物柴油的前景和问题

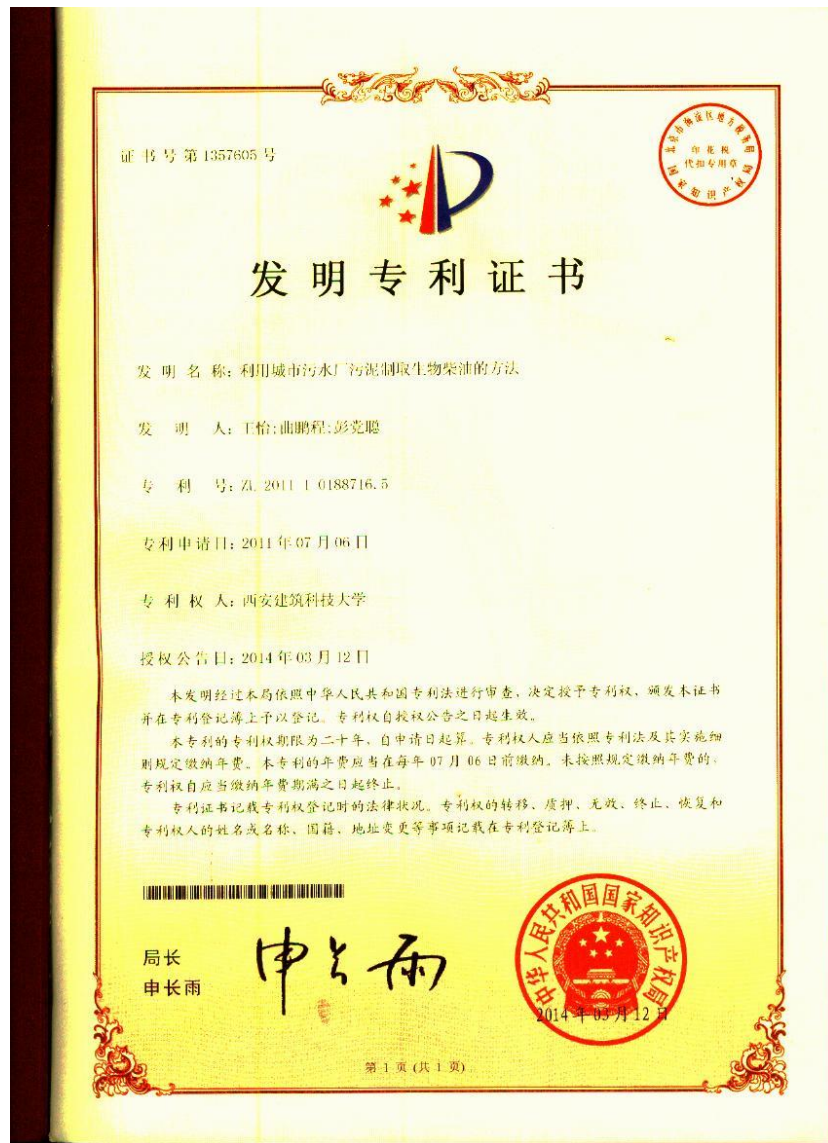
- 以污泥为原料制取生物柴油正在成为目前污泥资源化研究的热点之一，它不仅对污水处理厂污泥的**稳定、减量和资源化**具有重要的应用前景，而且对减缓汽车工业发展引起的石化能源危机、大气环境污染（如雾霾）和温室气体排放具有重要的战略意义。
- 泥质受来水水质影响较大
- 成本相对较高（3.11\$/加仑~3.23\$/加仑，5.7~5.8元/L）
- 受国际油价影响较大

成果形态-授权专利

西安建筑科技大学



- 王怡,曲鹏程,彭尧聪.
利用城市污水厂污泥
制取生物柴油的方法
, 2014.3, 中国, ZL
201110188716.5(授权
专利)





- WANG Yi**, FENG Sha, BAI Xiaojuan, ZHAO Jingchan, XIA Siqing. Scum sludge as a potential feedstock for biodiesel production from wastewater treatment plants. Waste Management, 47 (2016) :91-97 (2017年ESI高被引论文)
- 王怡, 冯莎, 白小娟, 夏四清, 彭党聪. 城市污水处理厂污泥醇化制取生物柴油的研究现状. 中国给水排水. 2015, 31(2): 22-27 (CSCD核心期刊)
- 王怡, 冯莎, 赵景婵, 夏四清. 高碳氮比条件下生物污泥增脂制取生物柴油的研究. 中国给水排水, 2014, 30(23): 24-28 (CSCD核心期刊)
- 王怡, 白小娟, 艾怡霏, 夏四清, 彭党聪. 城市污水处理厂污泥制取生物柴油的试验研究, 中国给水排水, 2014, 30(1): 14-17 (CSCD核心期刊) (该论文获得2015年度中国给水排水杂志社苏伊士优秀论文奖)
- 张洁, 王怡, 张颖. 脱水初沉污泥异位异相催化制取生物柴油的试验研究, 中国给水排水, 2017, 33(21): 35-39 (CSCD核心期刊)
- 张颖, 王怡, 柴宝华. 制取生物柴油产生的粗甘油对污泥厌氧消化的影响, 中国给水排水, 2018, 34(17): 15-19 (CSCD核心期刊)
- 柴宝华; 王怡; 王文怀; 范攀. 紫外诱变酵母菌利用餐饮废水油脂制取生物柴油, 中国给水排水, 2019, 35(21): 113-117 (CSCD核心期刊)
- 白小娟 (指导教师: 王怡). 城市污水处理厂污泥制取生物柴油的应用基础研究[M]. 西安建筑科技大学. 2013
- 艾怡霏 (指导教师: 王怡). 城市污水处理厂污泥脂质组成及其酶催化制取生物柴油的基础研究[M]. 西安建筑科技大学. 2014
- 冯莎 (指导教师: 王怡). 提高城市污水处理厂污泥制取生物柴油产率的试验研究. [M]. 西安建筑科技大学. 2015 (该论文获得2016年度西安建筑科技大学优秀硕士论文)
- 张洁 (指导教师: 王怡) 城市污水处理厂脱水初沉污泥制取生物柴油的试验研究. [M]. 西安建筑科技大学. 2017
- 张颖 (指导教师: 王怡) 基于生物柴油制取的初沉污泥脂质组成、酸活化及废弃物资源利用应用基础研究. [M]. 西安建筑科技大学. 2018
- 柴宝华 (指导教师: 王怡) 利用含脂废弃物制取生物柴油的基础研究. [M]. 西安建筑科技大学. 2019

致谢

西安建筑科技大学



- 陕西省自然科学基金研究重点项目
- 陕西省外专局留学人员科技活动项目
- 陕西省教育厅重点实验室科学研究计划项目
- 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室
开放课题资助
- 西安市第四、第五WWTP