

试验研究

DOI:10.19965/j.cnki.iwt.2022-0166

开放科学(资源服务)
标识码(OSID):



废白土热解残渣强化炼化剩余污泥水热液厌氧产能

李 晋¹, 谢 萍², 陈 平³, 梁家豪⁴, 郭绍辉¹, 王庆宏¹, 陈春茂¹

(1. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102249;
2. 陕西延长石油(集团)有限责任公司延安炼油厂, 陕西延安 727406; 3. 北京市昌平污水处理中心,
北京 102200; 4. 广东石油化工学院环境科学与工程学院, 广东省石油化工污染过程与
控制重点实验室, 广东高校石油化工污染控制重点实验室, 广东茂名 525000)

[摘要] 水热处理可以改善剩余污泥的脱水性能, 提高减量化效果, 副产的水热液含有高浓度有机物, 可通过厌氧消化来回收能源。针对炼化剩余污泥水热液厌氧消化甲烷产率低的问题, 并基于“以废治废”理念, 开展了利用含油废白土热解残渣强化水热液厌氧消化产能的实验研究。结果表明, 热解残渣(400 mg/L)可明显促进水解功能, CHO和CHNO类大分子有机物(分子质量>450 u)被有效降解; 产酸性能被强化, 挥发性脂肪酸(VFA)产率提高100%, 质量浓度达到683 mg/L; 厌氧消化的甲烷产率得以提升, 每克COD的甲烷产量最高可达270 mL, 较空白组提高了54%, 伴随回收氢气137 mL/g。含油废白土热解残渣具有多孔结构, 可为微生物附着提供位点, 因此富集了*Clostridium*、*Syntrophorhabdus*等水解酸化细菌和*Methanosaeta*、*Methanobacterium*、*Methanospirillum*等产甲烷古菌。同时, 其含有的金属元素可促进功能酶合成, 并促进种间电子传递, 使古菌可直接接收细菌产生的电子及H⁺并还原CO₂产生甲烷, 从而提高了甲烷产率。该研究结果可为炼化固废资源化利用和能量回收提供一定理论参考。

[关键词] 水热液; 厌氧消化; 废白土; 热解残渣; 以废治废

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)12-0065-07

Enhancement of anaerobic digestion of refinery excess sludge hydrothermal liquid by pyrolytic residue of spent bleaching earth

LI Jin¹, XIE Ping², CHEN Ping³, LIANG Jiahao⁴, GUO Shaohui¹, WANG Qinghong¹, CHEN Chunmao¹

(1. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China; 2. Yan'an Refinery, Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Yan'an 727406, China; 3. Changping Wastewater Treatment Plant of Beijing, Beijing 102200, China; 4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Petrochemical Pollution Process and Control, Key Laboratory of Petrochemical Pollution Control of Guangdong Higher Education Institutes, School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

Abstract: Hydrothermal treatment can improve the dewaterability and enhance the reduction effect of excess sludge. Hydrothermal liquid contains high concentration of organic matter, which can be converted into biogas for energy recovery through anaerobic digestion. Based on the concept of waste control by waste, pyrolytic residues of spent bleaching earth was used to enhance the anaerobic digestion capacity of hydrothermal liquid, to address the problem of low methane yield from anaerobic digestion of refinery excess sludge. The results showed that the pyrolysis residue (400 mg/L) could significantly promote the hydrolysis function, and macromolecular organic matters (molecular weight>450 u), especially CHO and CHNO were effectively degraded. Acid production was enhanced, and yield of volatile fatty acid(VFA) was increased by 100% with a mass concentration of 683 mg/L. The methane yield of anaerobic digestion was enhanced. The methane yield per gram of COD was up to 270 mL, which was 54% higher than that of blank group, accompanied by

[基金项目] 国家自然科学基金(22278434); 国家重点研发项目(2018YFC1801903-01, 2019YFC1806201-01); 广东石油化工学院人才引进项目(XJ2022000702)

the recovery of 137 mL/g of hydrogen. The pyrolytic residues of spent bleaching earth has a porous structure that provides sites for microbial attachment, thus enriching hydrolytic acidifying bacteria such as *Clostridium* and *Syntrophorhabdus* and methanogens such as *Methanosaeta*, *Methanobacterium* and *Methanospirillum*. The metal elements pyrolysis residues contains can promote functional enzyme synthesis and interspecies electron transfer, so that methanogens can directly receive electrons and H^+ produced by bacteria and reduce CO_2 to produce methane, thus improving methane yield. It can provide some theoretical reference for the resource utilization and energy recovery of refining and chemical solid waste.

Key words: hydrothermal liquid; anaerobic digestion; spent bleaching earth; pyrolytic residue; waste control by waste

炼化剩余污泥是炼化污水生化处理过程副产的废弃物,主要成分为死亡的微生物细胞,还含有油、无机杂质和其他有毒有害物质等^[1]。目前主要采用脱水—干化—填埋的方式进行处置,成本高、能耗大,而且浪费了污泥中的丰富有机质资源^[2]。水热处理可瓦解污泥絮体,破坏微生物细胞结构,释放胞内有机物至水热液中,大幅提升污泥脱水效率,是一种非常有效的污泥减量化手段^[3]。水热液的COD高达5 000~30 000 mg/L,以蛋白质、多糖、挥发性脂肪酸等溶解性有机物为主,可通过厌氧消化方式进行能量回收。但水热液中含有的部分难降解物质(如类黑素等含氮杂环化合物)会抑制厌氧微生物的活性,导致甲烷产率低,能源回收不足^[4]。因此,提高水热液的厌氧产能效率是实现炼化剩余污泥水热处理技术资源化应用的关键。

研究表明,添加功能材料可有效强化厌氧消化过程。如多孔活性炭可吸附水热液中的难降解和有毒有害物质,缓解对厌氧微生物的抑制作用,并为微生物附着提供载体^[5];富铁矿石可促进胞内酶的合成,提高微生物活性并催化有机物的厌氧转化过程^[6];石墨烯等导电材料可强化互营微生物种间电子转移,提升甲烷产率^[7]。因此,利用绿色经济的功能材料强化水热液的厌氧消化过程应是可行的技术手段。

含油废白土是炼厂润滑油精制过程产生的一种危险固废,通常采用热解方法进行无害化和资源化处理,在高温、无氧条件下油分被深度脱除,所得热解残渣的含油率和危害性极大降低,产生的热解油和热解气可作为补充燃料回用炼厂^[8]。但目前热解残渣的高值利用仍缺乏有效途径。前期实验研究表明,含油废白土热解残渣是一种优质的含碳黏土矿物^[9],具有丰富的孔道结构,同时赋存铝、铁等金属元素,材料特性有利于其作为微生物载体强化厌氧消化过程。笔者基于“以废治废”的理念,开展了废白土热解残渣强化炼化剩余污泥水热液厌氧产能的实验,通过研究水热液中有有机物的厌氧降解效率、产气性能和微生物群落结构特性,阐释了热解残渣对

厌氧产能的强化机理,为炼化行业固废污染协同治理提出一条可行的技术途径。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验室水热处理实际炼化剩余污泥后分离获得水热液。剩余污泥取自中国石油辽河石化有限公司(辽宁盘锦)污水处理厂,含水率、总固体(TS)和挥发性固体(VS)分别为96.05%、38.23 g/L、23.37 g/L。在搅拌速度为300 r/min、反应温度172 °C的条件下水热处理1 h,之后离心分离(7 500 r/min, 5 min)制得水热液。水热液中COD、蛋白质、多糖和挥发性有机酸(VFA)的质量浓度分别为7 033.32、531.48、999.94、279 mg/L。厌氧消化接种污泥取自实验室连续运行的上流式厌氧污泥床反应器,污泥TS为18.23 g/L。

热解残渣为实际含油废白土经热解处理后获得。含油废白土取自中国石油辽河石化有限公司(辽宁盘锦)润滑油精制车间,含油率为30%。在STGK-100-12卧式石英管炉热解处理2 h(温度650 °C、升温速率10 °C/min),热解载气为 N_2 ,流速1.5 mL/min。热解残渣的比表面积为89.52 m²/g,孔容为0.15 cm³/g,主要含有Si(68.05%)、Al(15.36%)、Ca(3.64%)、Mg(3.06%)、Fe(3.45%)、K(1.24%)和Na(0.77%)等元素。

1.2 厌氧消化实验

设置4组600 mL反应器(编号为A₀~A₃)进行半连续厌氧消化实验,分别加入400 mL水热液和50 mL接种污泥。其中A₀为空白组(不添加热解残渣),A₁~A₃分别投加200、400、800 mg/L热解残渣。 N_2 吹扫5 min后,放置在35 °C恒温摇床内进行厌氧消化反应,反应器顶部连接500 mL的集气袋,收集产生的沼气。水热液的停留时间为8 d,定期检测各反应器中的COD、VFA、沼气产量和各组分含量,并对比分析水热液的有机组成特性和微生物群落结构。为保证实验数据真实可靠,每组实验设置3个

平行,所有数据结果以平均值计,其中累计氢气产率和累计甲烷产率以单位 COD 计。

1.3 分析项目与方法

剩余污泥 TS、VS 采用重量法测定;水热液 COD 采用标准方法测定^[10];pH 采用 FE28 型 pH 计(瑞士梅特勒-托利多)测定;蛋白质、多糖和 VFA 浓度分别采用考马斯亮蓝法、苯酚硫酸法和比色法测定^[11];用 50 mL 注射器测量沼气体积,利用配备热导检测器和 TDX-01 型色谱柱的气相色谱仪(GC7806, 北京温岭仪器有限公司)测定沼气中氢气和甲烷的含量,高纯氮和高纯氦为载气,进样口、柱箱和检测器温度分别设定为 100、100、150 °C。

水热液的有机组成在分析测试前先进行样品预处理,经 0.45 μm 醋酸纤维膜过滤后加入盐酸酸化至 pH<2,以 5 mL/min 速度注入萃取柱(Agilent Bond Elut PPL, 500 mg, 6 mL);用酸性超纯水(约 20 mL)淋洗萃取柱后氮吹去除萃取柱内水分,最后以甲醇为洗脱剂回收有机物;预处理后的样品用高分辨率傅里叶变换离子回旋共振质谱(9.4 T Apex-Ultra

FT-ICR MS, 德国 Bruker 公司)进行分析测定。

热解残渣的比表面积用 ASAP 2000 型比表面积与孔隙度分析仪(美国 Micromeritics 公司)测试。金属元素测定采用 ZSX-100E 型 X 射线荧光光谱仪(日本 Rigaku 公司)。

1.4 微生物群落分析

实验运行结束后,取空白组(A₀)和运行效果最优组(A₂)中的厌氧污泥进行高通量基因测序,细菌和古菌的 PCR 通用引物选用 515F(5'-GTGYCAGCMGC CGCGGTAA-3')、806R(5'-GGACTACNVGGGTWTC TAAT-3'),分别分析厌氧污泥中细菌、古菌的群落结构差异。DNA 提取、PCR 扩增和高通量测序步骤参见 Jiahao LIANG 等^[12]的研究。测序结果通过美吉生信云平台(www.i-sanger.com)分析。

2 结果与讨论

2.1 热解残渣对厌氧消化的强化效果

投加热解残渣对水热液的厌氧消化过程产生明显影响,结果如图 1 所示。

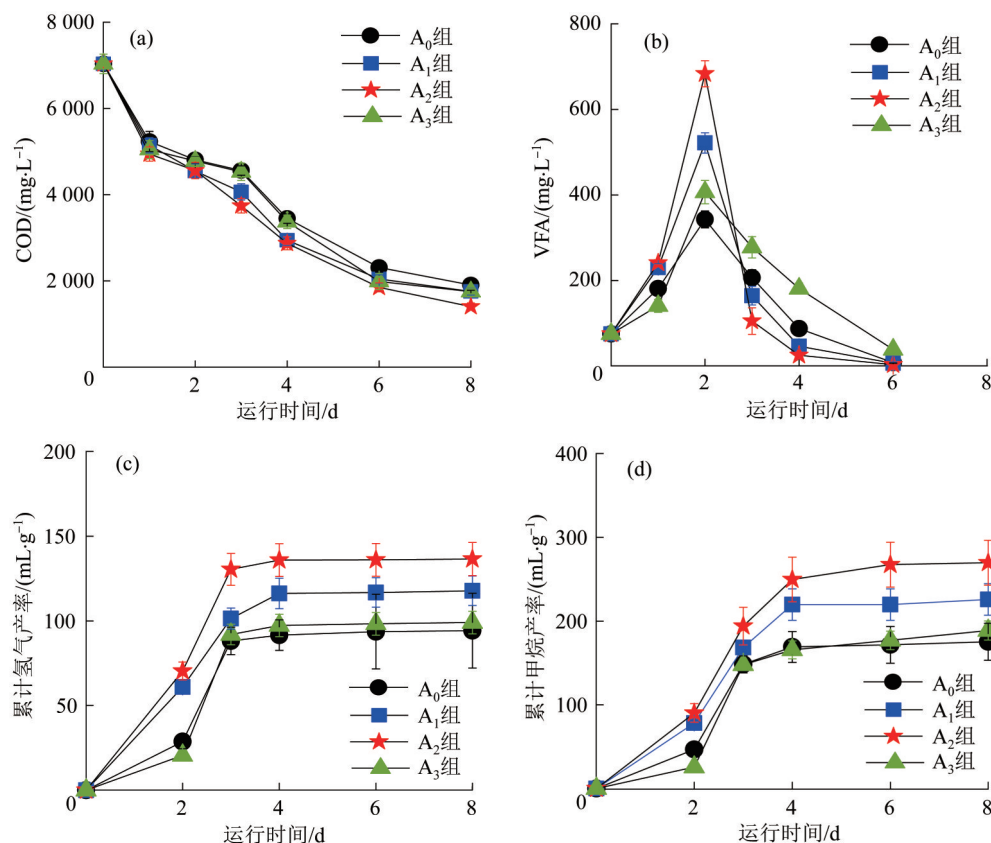


图1 热解残渣对水热液厌氧消化的影响

Fig. 1 Effect of pyrolysis residue on anaerobic digestion of hydrothermal liquid

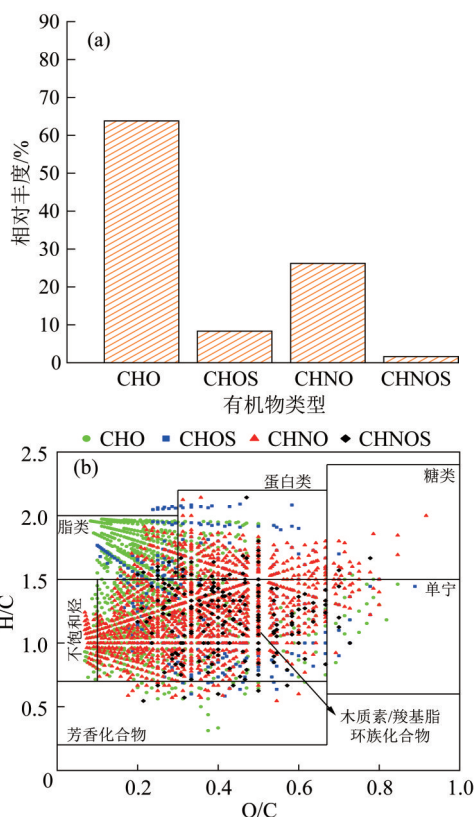
如图1(a)所示,厌氧消化处理后,各组水热液的COD均大幅下降,投加热解残渣后,COD去除效果均有提升,其中A₂组性能最优,去除率高达80%。图1(b)中,各反应器在第2天的VFA质量浓度均达到最大值,说明此时水解酸化将大分子有机物分解为小分子酸,其中A₂组的VFA高达683 mg/L,较空白组提升了100%。同时,产酸过程中伴随氢气产生,A₂组单位COD累计氢气产率最高(137 mL/g),是空白组的1.5倍[见图1(c)]。各组反应器的累计甲烷产率在2~4 d内增加最快,此时产甲烷菌大量消耗反应器内的VFA并转化为甲烷[见图1(d)]。A₂组中VFA质量浓度较高,为产甲烷菌提供了更多底物,其单位COD累计甲烷产率最大,达到270 mL/g,较空白组提升了54%。

对整个厌氧消化过程进行分析,适量的热解残渣促进了VFA的产生,提高了甲烷产量和COD去除率,表明热解残渣能够同时强化水热液的水解酸化和产甲烷。热解残渣的比表面积为89.52 m²/g,孔容为0.15 cm³/g,具有类似生物炭的发达孔隙结构,其在厌氧消化过程的作用机理可能与生物炭一致,利用发达的孔隙结构和强吸附作用使微生物附着生长,减缓毒性物质对微生物的抑制^[5,13-14]。此外,热解残渣中富含Al、Ca、Mg、Fe、K、Na等多种元素,可能对细胞色素和多种酶的合成发挥积极作用,同时Fe、K、Na也可作为细胞内氧化还原反应的电子载体^[15]。金属铁还会促进水解酸化菌、产甲烷菌*Methanosaeta*和*Methanosarcina*的生长,并可强化产酸细菌和产甲烷菌的直接种间电子传递^[16-17]。因此,投加热解残渣可强化微生物的生长代谢活动,从而提高水热液的厌氧消化性能。

2.2 热解残渣对水热液有机组成的影响

厌氧消化前水热液中有有机物的类型和组成如图2所示。

微生物胞内和胞外聚合物经水热处理后溶出至水热液。由图2(a)可见,水热液中的有机物以CHO(63.8%)和CHNO(26.2%)类为主,可能是生物细胞中释放出的多糖、脂类、蛋白类物质及其水热转化产物。图2(b)显示水热液中有有机物的类型,并按不同H/C和O/C范围进行区域划分^[18]。水热液中的CHO有机物以脂类和木质素类物质为主,且O/C较低。而CHNO类主要为羧基脂环族化合物或木质素类物质,少数属于蛋白类和脂类物质。木质素结构



注: H、C、O、S、N 分别为检出的物质中含有的氢、碳、氧、硫、氮。

图2 水热液的有机物类型(a)及组成(b)

Fig. 2 Organic matter type (a) and composition (b) of hydrothermal liquid

为富含羧基的不饱和脂环族,相对分子质量分布在400~700,是较难降解的一类化合物,将增加后续厌氧消化过程的难度^[14]。

厌氧消化前后,水热液的有机组成发生极大变化。通过对比水热液厌氧消化前后有机物的分子式,将进、出水中均存在的物质视为残留组分,仅在进水或出水中存在的物质分别视为被降解和新生成组分,结果如图3所示。

如图3所示,热解残渣的加入促进了CHO和CHNO化合物的降解,尤其对CHO的降解促进作用更明显,A₂反应器中低O/C的脂类物质得到有效降解。此外,A₀中新生成的CHO化合物种类较多,且多为羧基脂环族类难降解化合物,未在厌氧消化过程中深度去除。CHNO化合物更易通过厌氧消化被去除。A₂中残留的CHNO化合物更少,且生成的中间产物类型少于A₀,表明其对CHNO的降解更为彻底。投加热解残渣后可能通过改变有机物的降解路径,避免难降解中间产物的生成,也可能通过强化水解酸化作用而提高有机物的生物转化。

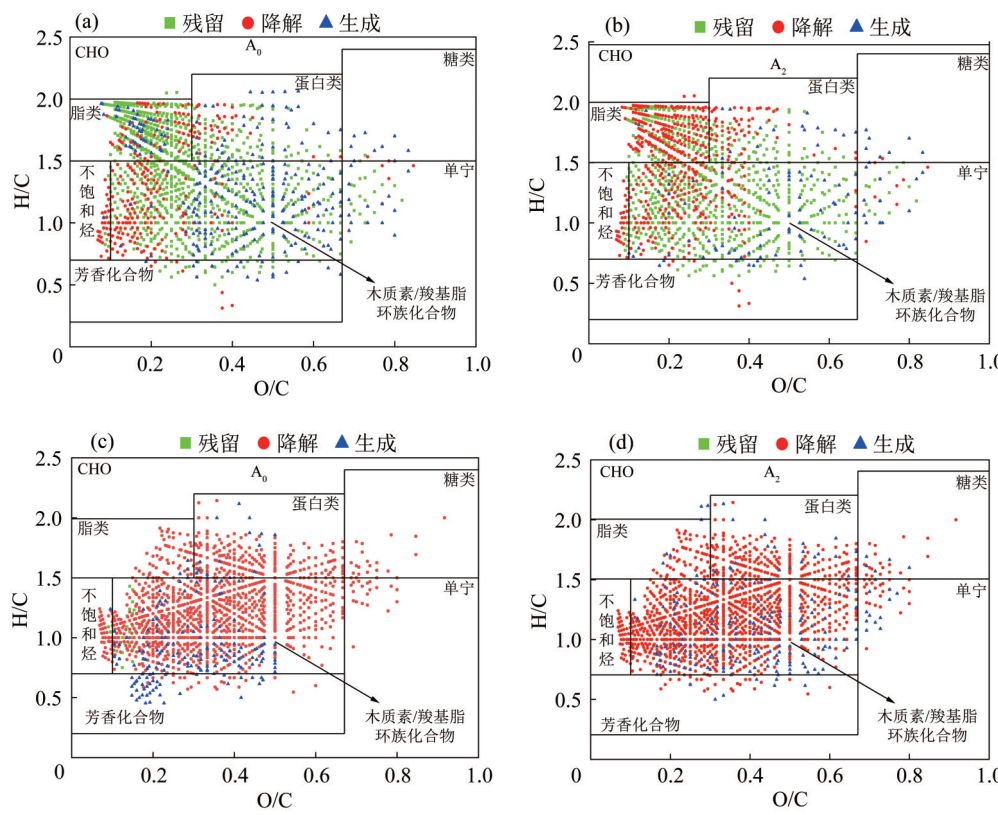


图3 厌氧消化前后水热液有机物组成

Fig. 3 Organic matter composition of hydrothermal liquid before and after anaerobic digestion

水热液厌氧消化前后有机物的分子质量分布情况如图4所示。

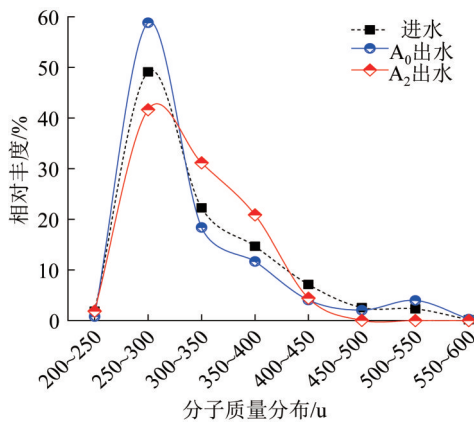


图4 水热液厌氧消化前后有机物分子质量分布

Fig. 4 Molecular weight distribution of organic matter in hydrothermal liquid before and after anaerobic digestion

由图4可见,水热液中有有机物的分子质量呈现正态分布,集中分布在250~400 u。厌氧消化后,A₀组中小分子质量(250~300 u)的有机物丰度明显升高,约占58.8%,而中分子质量(300~450 u)的有机

物丰度降低,大分子质量(>450 u)有机物丰度略有增加(6.3%)。这是由于水解酸化过程可将中分子质量的有机物转化为更多的小分子产物,但对大分子物质的降解效果不明显。A₂组中小分子有机物丰度明显降低,中分子有机物相对含量有所增加,大分子物质相对丰度为0,说明热解残渣显著促进了微生物对大分子有机物的降解和小分子有机物的利用。这一现象与M. USMAN等^[14]用活性炭强化市政剩余污泥水热液厌氧消化的研究结果类似。

2.3 热解残渣对微生物群落结构的影响

投加热解残渣可改变厌氧微生物的群落结构,见表1。

表1 Alpha多样性指数统计结果

类别		样本	序列数	多样性指数		测序深度	丰富度指数	
				Shannon	Simpson		Chao	Ace
细菌	A ₀	17	339	4.504 6	0.027 8	0.999 0	540	537
	A ₂	24	400	4.508 3	0.028 2	0.999 5	530	533
古菌	A ₀	12	271	1.961 2	0.190 5	0.999 8	31	31
	A ₂	14	476	1.909 8	0.185 0	0.999 9	28	29

表1中,由厌氧消化后污泥样本的Alpha多样性结果可知,A₂组的Chao和Ace指数略低于A₀组,表明投加热解残渣会降低微生物丰富度,同时A₂组中古菌的Shannon和Simpson指数低于A₀组,说明产甲

烷菌的多样性有所提高。

A₀和A₂两组污泥样本属水平的细菌群落结构如图5所示。

由图5(a)可见,A₀和A₂组的优势菌属均为*Clostridium*、

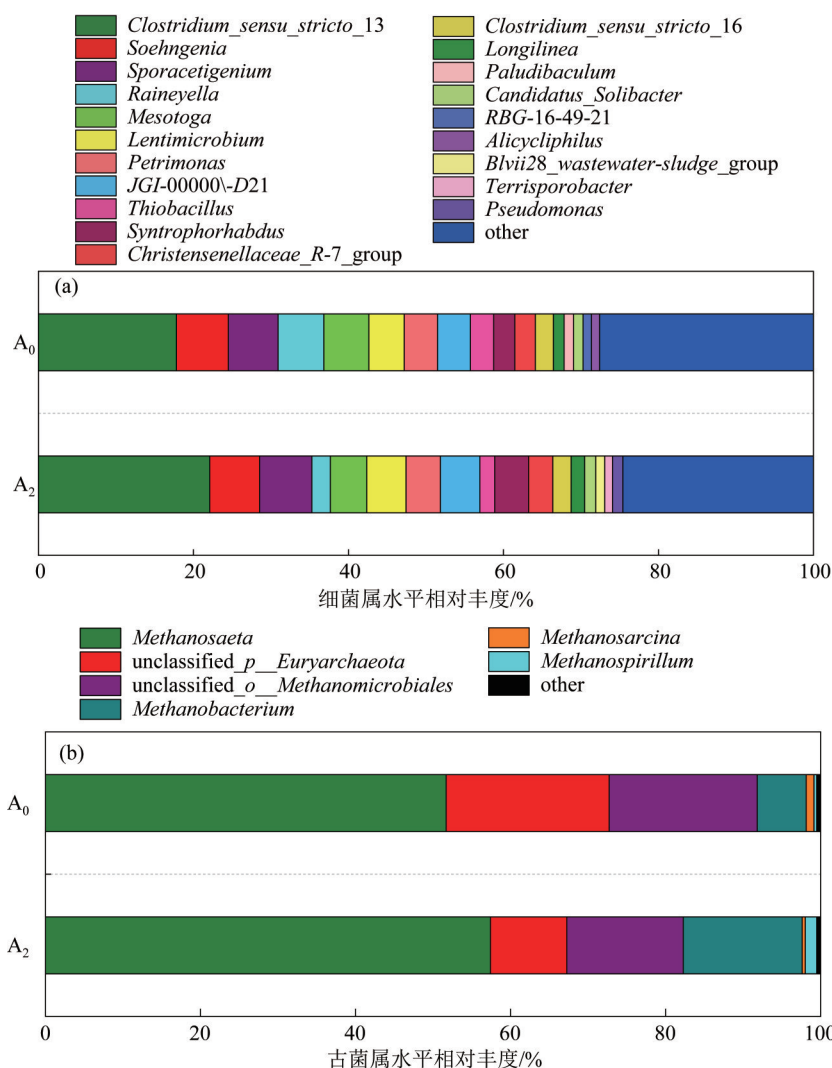


图5 属水平的细菌(a)和古菌(b)相对丰度

Fig. 5 Relative abundance of bacteria (a) and archaea (b) at the genus level

Soehngenia、*Sporacetigenium*、*Raineyella*和*Mesotoga*,但A₂组的*Clostridium*和*Syntrophorhabdus*比A₀组的相对丰度明显增加。*Clostridium*属于典型产氢产酸发酵细菌,可利用碳水化合物产氢、产乙酸^[19];而*Syntrophorhabdus*为互营细菌,可利用氢气和甲酸进行种间转移,消耗质子作为电子受体氧化乙酸和丙酸,与氢营养型产甲烷菌建立共营养关系^[20]。

属水平产甲烷古菌群落结构如图5(b)所示,*Methanosaeta*、*Methanosarcina*、*Methanomicrobiales*、*Methanobacterium*为优势产甲烷古菌。其中,

*Methanosaeta*和*Methanomicrobiales*为乙酸营养型,*Methanobacterium*为氢营养型;而*Methanosarcina*既能介导氢营养型产甲烷,又能介导乙酸型产甲烷^[21]。A₂组中,*Methanosaeta*、*Methanobacterium*、*Methanospirillum*的相对丰度明显增加。

有研究发现^[22],*Clostridium*和*Syntrophorhabdus*等电活性微生物能将产生的电子及H⁺直接供给产甲烷菌,而*Methanosaeta*、*Methanospirillum*等能直接接受胞外电子还原CO₂产生甲烷。投加热解残渣后,提升了上述产酸细菌及产甲烷古菌的丰度,促进

微生物直接种间电子传递,进而提高产甲烷效率。

2.4 应用展望

通过实验研究证实了废白土热解残渣强化水热液厌氧产能的可行性,可促进剩余污泥和含油废白土的同步资源化利用和能量回收。基于研究结果和“以废治废”理念,提出炼厂剩余污泥水热液-废白土热解残渣协同处理的新工艺,如图6所示。

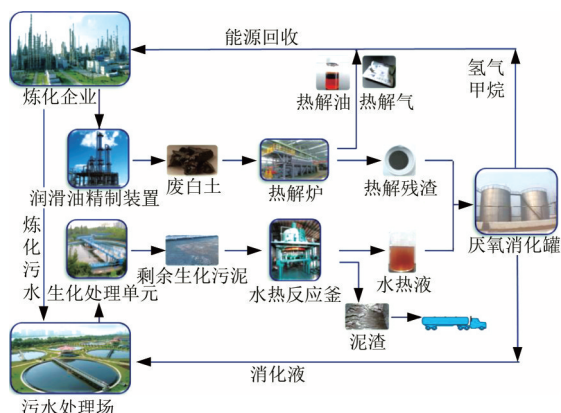


图6 炼厂废弃物水热液-热解残渣协同处理新方法

Fig. 6 New method of hydrothermal liquid-pyrolysis residue co-processing of refinery waste

炼化剩余污泥经水热处理后,泥渣处置量大幅下降,副产物水热液通过厌氧消化回收氢气和甲烷;含油废白土热解处理后回收热解油、气产物,热解残渣用于强化水热液厌氧消化产能。厌氧消化后水热液的有机负荷显著降低,可并入炼化污水处理场进一步处理。该工艺有利于推进炼化行业的绿色发展,为炼化固废由无害化处置向资源化、能源化利用转变提供可行的技术途径。

3 结论

(1)废白土热解残渣可强化水热液厌氧消化产能,在最优投加量下(400 mg/L),VFA产量最高可达683 mg/L,单位COD氢气和甲烷产量高达137、270 mL/g,较空白组分别提升45%、54%。处理后水热液COD降至1 404 mg/L,去除率达80%。

(2)热解残渣促进了大分子有机物(>450 u)的降解,提升了CHO化合物中脂类的降解效果,避免羧基脂环族类难降解物质的富集,同时提高了小分子有机物(250~300 u)的转化利用效率。

(3)热解残渣提升了水解酸化菌(*Clostridium*、*Syntrophorhabdus*等)和产甲烷菌(*Methanosaeta*、

Methanospirillum、*Methanobacterium*等)的相对丰度,强化了水解酸化和产甲烷过程,实现水热液的高效能源回收。

参考文献

- [1] KRIIPSALU M, MARQUES M, MAASTIK A. Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2008, 10(1): 79-86.
- [2] SUN D, GUO S, MA N, et al. Sewage sludge pretreatment by microwave irradiation combined with activated carbon fibre at alkaline pH for anaerobic digestion[J]. Water Science and Technology, 2016, 73(12): 2882-2887.
- [3] MAHMOODI P, KARIMI K, TAHERZADEH M J. Hydrothermal processing as pretreatment for efficient production of ethanol and biogas from municipal solid waste[J]. Bioresource Technology, 2018, 261: 166-175.
- [4] MALHOTRA M, GARG A. Characterization of value-added chemicals derived from the thermal hydrolysis and wet oxidation of sewage sludge[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2020, 15(1): 1-14.
- [5] 于亚梅,沈雁文,朱南文,等.生物炭和石墨的电化学性质对剩余污泥厌氧消化产甲烷的影响[J].环境工程学报, 2020, 14(3): 807-820.
- [6] YU Yamei, SHEN Yanwen, ZHU Nanwen, et al. Effect of electrochemical properties of biochar and graphite on methane production in anaerobic digestion of excess activated sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 807-820.
- [7] 刘波,陈博之,丁新春,等.铁碳联合强化剩余污泥厌氧消化的研究[J].工业水处理, 2020, 40(10): 47-50.
- [8] LIU Bo, CHEN Bozhi, DING Xinchun, et al. Study on iron-carbon combination to enhance the anaerobic digestion of residual sludge[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(10): 47-50.
- [9] BARUA S, DHAR B R. Advances towards understanding and engineering direct inter species electron transfer in anaerobic digestion[J]. Bioresource Technology, 2017, 244: 698-707.
- [10] 王文杰,王万福,屈一新,等.润滑油废白土的热解处理[J].环境工程学报, 2012, 6(6): 2067-2071.
- [11] WANG Wenjie, WANG Wanfu, QU Yixin, et al. Pyrolysis treatment of waste clay from lubricating oil production[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(6): 2067-2071.
- [12] LIU Lu, LI Yi, YOZA B A, et al. A char-clay composite catalyst derived from spent bleaching earth for efficient ozonation of recalcitrants in water[J]. Science of the Total Environment, 2020, 699: 134395.
- [13] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社, 2002: 216-219.

(下转第77页)