农业环境科学学报 2005,24(2):349 – 352
Journal of Agro-Environment Science

生物强化处理油田含油污泥的试验研究

欧阳威[1], 刘 红[1], 于勇勇[1], 许增德[2], Valentina P. Murygina[3]

(1. 北京师范大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100875; 2. 中国石化集团胜利规划设计院, 山东 东营 257000;3. 莫斯科大学化学系, 莫斯科 俄罗斯 119992)

摘 要: 采用油泥、菌剂及其他添加物充分混合后堆放的方法, 进行了 3 种条件下的微生物对含油污泥的强化分解研究。结果表明,在菌剂和锯末的共同作用下,经过 45 d 后,污泥含油量从 24% 下降到 11% ,去除率达到 54% ;而菌剂单独作用下,含油量下降到 16% ,去除率达为 33% ;在没有菌剂作用下,含油量仍然保持在 20% 以上。对处理过程中 pH 变化特性进行了研究。试验说明,生物强化分解是含油污泥处理的有效途径。

关键词:生物强化处理; 含油污泥; 微生物菌剂

中图分类号:X172 **文献标识码**:A **文章编号**:1672 – 2043(2005)02 – 0349 – 04

A Pilot Experiment for Treatment of Oily Sludge by Bio – Augmentation

OUYANG-Wei[1], LIU Hong[1], YU Yong-yong[1], XU Zeng-de[2], Valentina P. Murygina[3]

(1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Institute of Design and Planning of Shengli Oil Field, Dongying 257000, China; 3. Chemical Faculty, Moscow State University, 119992, Moscow, Russia)

Abstract: During oil production and process, significant quantities of oily sludge are produced. It has been reported that the bio – augmentation treatment experiments were carried out with microbial preparations under three different conditions in the present investigation. The test was made with maintenance of watering repeated daily. With an aid of nutrient solution and sawdust, we have found that the microbial preparation reduced oil contents in the sludge from 24% to 11% with a removal rate of 54% . In contrast, the oil contents decreased to 16% with a removal rate of 33% in the absence of sawdust. It may be concluded that the sawdust pose double effects on the microbial preparation. The sawdust may either improve water content in the system or be regarded as the co – substrate for the co – metabolic activity. However, the oil contents in the control just fell to 20% . In comparison with the control, the microbial preparation was proved to play a major role in the bio – augmentation treatments. During the period of the experiment, a fluctuation of pH values in the oily sludge was also monitored and analyzed. From change of pH values, the status of bioremediation may easily be estimated. The feasibility of the bio – augmentation treatment for the oily sludge was identified.

Keywords: bio – augmentation treatment; oily sludge; microbial preparation

在石油生产过程中,落地原油及油砂是采油作业中的主要污染物。油田采出液在管线输送和处理过程中产生的大量含油污泥, 不仅给周边环境带来危害,而且占用大量土地,仅胜利油田由此造成的剩余油泥和油砂总量约为每年 30 万 t, 污染面积约为 4 000 万 m^2。

在石油污染土壤修复方面,国内外已经进行了较为系统的研究,主要的土壤治理方法包括去除率可达 86% [1] 的土耕法 (land – farming) [2]、土壤堆肥法 (composting)[3]和生物泥浆法(bioslurry treatment)[4]。姜昌亮等采用以微生物异位修复技术——长料堆式堆制处理法,对辽河油田 4 种不同类型的石油污染土壤进行了处理, 经过 53 d 的运行, TPH 去除率达到 45.2% ~56.7% [5]。Weissenfels[6]的研究表明,对同种污染土壤的处理, 生物泥浆反应器的处理周期比原位处理缩短 1/2,其去除率比原位处理提高 25% 以上。

由于含油污泥中石油含量远远高于石油污染土壤中的含油量,有的达到 20% ~40% ,主要采取以下

收稿日期: 2004 – 06 – 24

作者简介:欧阳威(1980—), 男, 在读硕士研究生, 研究方向为环境生物修复,非点源污染治理等。

联 系 人:刘 红,E-mail: lh64@ sina. com

3 种方法进行处理:

(1)石油提取(包括回收污油)。主要有溶剂萃取法、热水洗涤法、热分解法、回收油加热法、化学破乳回收法[7];固液分离处理,在一定增温措施下,回收污油[8];炼制柴油,将分离出的泥渣进入蒸馏釜中,收集 280 ℃ ~ 360 ℃的馏分油,得到柴油[9]。

(2)采用物理化学方法进行无害化处理。无害化处理包括固化处理[11]、脱水焚烧处理[10]等途径。油污泥固化处理在长时间后仍然会对环境形成危害,而脱水焚烧不仅浪费大量的资源,在焚烧处理过程中还将产生大量的有害气体,危害人类健康。

(3)生物无害化处理。经过石油提取处理的剩余污泥,借鉴石油污染土壤生物修复的方式来处理,包括堆肥处理法[12]、土壤耕作法、微生物降解[13]等。这方面的研究目前刚刚开始。Lazar[14]等在罗马尼亚进行了含油污泥的微生物降解实验,取得了良好的效果。

生物分解处理由于其成本低、操作方便、作用持久等特点,将成为含油污泥最终处理的主要方式。本文利用俄罗斯莫斯科大学分离培养的用于石油污染土壤修复的菌剂来处理含油污泥,研究土壤修复菌剂在不同的情况下处理高含量石油污泥的效果,为后续的生产性试验提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验污泥

试验所用含油污泥采自某采油场。在试验前对样品进行了分析处理,其理化性质如表 1 所示,污泥含油量达到 24%,而在石油组分中,脂肪族化合物和大分子芳香烃分别占 55.96% 和 17.09%,小分子芳香烃在石油中的比例为 24.49%。可以看出油泥中主要以难分解的脂肪族和芳香烃化合物为主。

表 1 含油污泥理化特征分析数据表

Table 1 Physical and chemical characters of the oily sludge tested

参数	数值	参数	数值
含水量	50.5%	异养菌数量	$1.9\times10^6 \sim 1.5\times10^7$ 个·g^{-1}
pH	8.56	溶解性磷量	77.77 mg·kg^{-1}
溶解性氮含量	136.72 mg·kg^{-1}	石油含量	24%

1.2 试验过程

土壤微生物修复在好氧条件下能够高效地进行,土壤修复中将菌剂直接喷洒在污染土壤表面或进行瀑气。考虑到实际操作中含油污泥处理的特征,如将含油污泥平铺后再喷洒菌剂将占用大量土地,增加处理成本,因此在此试验中参照堆制处理的模式,将油泥、菌剂及其他添加物质充分混合后堆放,减少占地面积,通过设置通气孔来实现好氧处理。

设计 3 组试验,其配料组成见表 2,在直径 14 cm、高 13 cm 的花盆中进行。试验所用菌剂为从俄罗斯莫斯科大学引进的“Rhoder”菌剂,为石油中提取的 2 种高活性菌种驯化而来,为粉末状物质。

表 2 含油污泥强化分解试验配料表

Table 2 The composition of the bio – augmentation treatment experiment in the oily sludge

序号	组别	总重/g	含水率/%	添加物质	肥料
1	对照	1 050	50.5	—	—
2	菌剂	1 130	55.4	菌剂	KNO_3 2.9 g,$K_2HPO_4\cdot3H_2O$ 0.5 g
3	菌剂 + 锯末	1 190	55.4	菌剂、锯末	KNO_3 2.9 g,$K_2HPO_4\cdot3H_2O$ 0.5 g

第 1 组为对照试验,向花盆中添加含油污泥 1 kg,不再进行其他处理。

第 2 组,为投加菌剂和适当营养物质条件下的处理。处理前将含油污泥平铺成 2 cm 薄层,将 1 g 菌剂在 50 mL 水中复活后,再将营养物质溶解于菌液中,最终将溶液均匀喷洒在含油污泥表面,保证堆体中 C∶N∶P 为 100∶10∶1 左右,充分混合后移入花盆中,并在油泥中形成 5 个和花盆出水孔相通的通气孔,以保持堆体的透气性。由于含油污泥保水性能不足,营养物质直接溶解于菌液中。

第 3 组,除了菌剂和适当的营养物质外,还添加一定的锯末进行结构改良。微生物只能生活在水体中,生物修复的过程主要发生在油水接触面。锯末的主要作用是增强系统的保水能力,形成含水小颗粒,有利于增加微生物和含油颗粒的接触机会。另外,由于系统中石油大多为芳香族化合物,微生物难以分解,通过添加锯末,可以形成共降解,加速分解。处理方法和第 2 组一样,只是在添加菌剂和营养物质之前,将 50 g 含水量为 17% 的锯末和含油污泥进行完全混合,最终也形成 5 个通气孔。

水体是微生物生长的重要决定性因素，因此处理过程中含水量是一个主要参数。在试验中，每天定时根据整体的重量变化进行洒水，以保证含水率保持和初始状态一致。

1.3 分析测试方法

每隔 5 d 测试含油量和 pH。含油污泥中含油量的测定为重量法[15]；含油污泥 pH 测定的方法采用土壤 pH 测量方法[16]。

2 结果与讨论

经过 45 d 的试验后，对照组表观性状变化不大，依旧为大块泥状。而处理组的持水性有了很大的改善，颗粒松散程度有所增强，不再是油泥状，颜色也由原来的深黑色变为棕褐色。特别是添加锯末的试验组，污泥表观性状发生了较大的改变，油泥转变为粉状小颗粒，开始出现了杂草幼苗，说明通过微生物降解处理后，达到了某些草类生长的要求。

2.1 处理过程中含油量变化情况

试验过程含油量变化情况如图 1 所示，由图 1 可以看出在整个堆制处理过程中土壤含油量的变化。对照组油泥中含油量变化较小，经过 45 d 的处理，最低浓度达到了 18.94%，基本稳定在 20% 左右，去除率为 17%，可以认为是含油污泥中土著菌种的降解作用。在试验进行的过程中，菌剂处理组分的石油降解速度比较平稳，经过 45 d 的处理，含油量稳定在 16%，去除率为 33%，说明添加的外源微生物发挥了较好的降解效果。在初期，菌剂处理组分含油量下降缓慢，主要原因是微生物在高含油量环境中需要一个适应过程，在后期，菌剂处理效果初步得到体现；而锯末和菌剂综合作用下试验组的处理效果则明显高于其他组，经过 45 d 的处理，最终含油量维持在 11% 左右，去除率为 54%。在试验初期阶段，锯末和菌剂协同处理单元含油量明显下降，表明在锯末的作用下，微生物能够较快地适应环境。锯末有助于提高的系统保水性，增加了微生物强化分解的机会，通过共代谢作用，使得含油量迅速降低，说明在投加锯末的条件下，微生物更能充分发挥其降解作用。

从图 1 还可以看出，试验进行了 17 d 后，含油污泥的含油量基本不再发生变化，原因可能有 2 个方面：一方面是微生物在 2 周后剩余的数量不足以对石油进行降解；另一方面是本次试验样品中，芳香族化合物和大分子芳香烃物质占石油组分的 73%，剩余石油成分多为微生物难以降解的复杂多环芳香烃物质，限制了微生物的进一步分解。因此在实际操作中可以考虑每隔 2 周添加 1 次菌剂的方式来增加石油降解效果，另外还可以通过投加易降解的有机物，来促进对这类污染物的共降解。

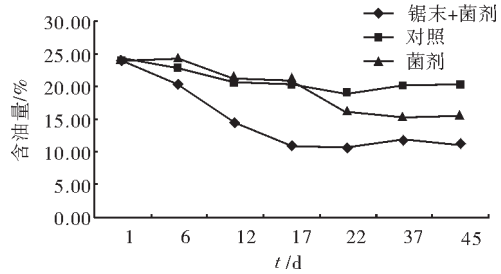

图 1 含油量随时间变化

Figure 1 Change of oil contents during the experiment

2.2 处理过程中 pH 变化情况

通过微生物的分解作用，使得石油组分由复杂的多环芳香类物质转变为小分子有机物，最终转变为简单的有机醇、有机酸和碳酸，因此 pH 的变化可以表征微生物的强化分解特性。从图 2 可以看出，在整个堆制试验过程中，土壤 pH 一直呈下降趋势。但 3 组处理之间有着明显的差异，对照组的 pH 变化最为平缓，始终在 8 以上，其他组试验中变化较大，可见投加的微生物菌剂在修复过程中发挥着重要的作用。但是在试验初期变化较小，其下降速率与对照接近，主要原因是微生物降解石油在分解的初期有一个适应过程，pH 变化和图 1 中石油含量变化趋势一致，pH 变化平稳的过程也是含油量缓慢减少的时段。在降解后期，微生物作用下含油污泥酸碱性的变化超越了其本身的缓冲范围，使得 pH 变化剧烈，菌剂和锯末共同作用组分的 pH 最低达到 7.44。

3 结论与展望

本试验中通过投加微生物制剂和锯末，含油污泥中石油去除率可达到 54%，表明微生物菌剂强化处理是含油污泥无害化的一个有效途径。虽然处理后的污泥含油量仍然在 11% 左右，但可以考虑多次添加

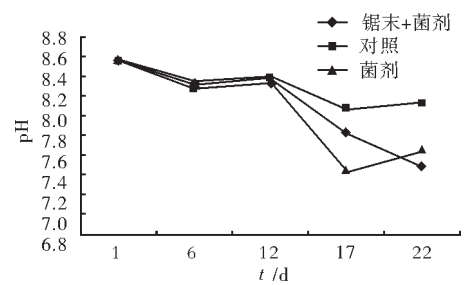

图 2 pH 随时间变化

Figure 2 Change of pH values during the experiment

菌剂及培养土著菌种来增加微生物分解效果。

与其他含油污泥处理方式相比,通过微生物强化生物分解处理,可以有效地节约处理成本,减少占地面积。试验过程中透气孔可以保证微生物在好氧环境下进行石油分解,好氧处理比厌氧处理在操作和成本方面有更多的优势。在实际运用中,通过人工翻堆或机械曝气等方式达到好氧微生物降解的目的。通过微生物一次处理后,大大降低了含油污泥中的石油比例。

参考文献:

[1] Kuroda D R. Progress using biremediation for site ersrestoration by the US Army Corps of Engineers[J]. *Stud Environ Sci*, 1997, 66: 393 – 404.

[2] Line M A, Garland C D, Crowley M. Evaluation of landfarm semediation of hydrocarbon contaminated soil at the Inveresk Railyard[J]. *Launceston Australia. Waste Management*, 1996, 16(7): 567 – 570.

[3] Truax D D, Brittu R, Sherrard J H. Bench – scalt studies of reactor – based treatment of fuel – contaminated soils[J]. *Waste Management*, 1995, 15(5 – 6): 351 – 357.

[4] Zappi M E, Rogers B A, Teeter C L, Gunnison D, Bajpai R. Bioslurry treatment of as oil contaminated with low concentrations of total petroleum hydrocarbons[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, 46(1): 1 – 12.

[5] 姜昌亮等. 石油污染土壤长料堆式异位生物修复技术研究[J]. 应用生态学报, 2001, 12(2): 279 – 282.

[6] Weissenfels W D, et al. Rapid testing system forasessing the suitability of the biological reclamation for PAH – contaminated soil. In fifth European Congress on Biotechnology[J]. *Copengen*, 1990 a, 2, 8 – 13: 931 – 934.

[7] 金一中, 等. 油污泥处理技术进展[J]. 环境污染与防治, 1998, 8: 30 – 32.

[8] Shie Je – Lueng, Lin Jyh – Ping. Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2003, 8: 51 – 64.

[9] Steger, Martin Th, Meiβner, Wolfgang. Drying and low temperature conversion – a process combination to treat sewage sludge obtained from oil refineries[J]. *Water Science and Technology* 1996, 10: 133 – 139.

[10] Kuriakose A P, Kochu Baby Manjooran S. Bitumenous paints from refinery sludge[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 8: 132 – 138.

[11] 李 杰, 赵永祥, 周珍发. 用带式压滤机处理含油污泥[J]. 化工环保, 2002, 6: 176 – 179.

[12] 王洪君, 张忠智, 李庆忠. 堆肥法处理含油污泥研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 4: 86 – 89.

[13] 金 樑, 谢思琴, 顾宗濂, 等. 石油降解菌的分离、鉴定及其降解能力的研究[J]. 应用与环境生物学报, 1999, 5: 127 – 129.

[14] Lazar I, Dobrota S, Voicu A. Microbial degradation of waste hydrocarbons in oily sludge from some Romanian oil fields[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1999, 22, 1 – 3: 151 – 160.

[15] 国家城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1986. 328 – 332.

[16] 中华人民共和国地质矿产部. 土工试验规程[M]. 北京:地质出版社, 236.

中国科技期刊引证报告——《农业环境科学学报》

《农业环境科学学报》(原《农业环境保护》)自 1996 年开始被中国科学引文数据库列为来源期刊,连续进入"被引频次最高的中国科技期刊 500 名排行表"内。据 2004 年统计,《农业环境科学学报》影响因子为 0.500,总被引频次为 641 次,在中国科技期刊总排序中按被引频次排在第 226 位。本刊 2003 年共发稿 198 篇,参考文献量 2252 篇,平均引文数为 11.37,论文来自全国 24 个地区,83 个研究机构,基金论文比为 77%。引用刊数为 162,扩散因子 25.3,被引半衰期为 5.11,他引总引比为 83%,国际论文比为 3%。

在此我们对长期支持本刊的广大作者和读者深表谢意,让我们携起手来,共同办好刊物,为农业环境科学的繁荣与发展做出更大的贡献!

(摘自《中国科技期刊引证报告》2004 年版)