

嗜热微生物处理油田外排水中试研究

李大平, 何晓红, 田崇民, 王晓梅, 彭世群, 王春明

(中国科学院成都生物研究所, 成都 610041)

摘要:应用嗜热微生物(50~60℃),采用接触氧化工艺处理油田高温外排水,解决了应用常规生物处理降温的难题.中试结果表明:在进水水温60~65℃,COD_{Cr}300~590 mg/L,水质波动较大条件下,调整HRT 8~18h,可使系统出水COD_{Cr}稳定在175~263 mg/L,含油量低于10 mg/L.辅以后絮凝处理,可将生化出水中的悬浮物以及残留色度污染物有效絮凝沉降,混凝沉淀出水COD_{Cr}可降低至136~229 mg/L.再经砂滤活性炭装置过滤,COD_{Cr}可降至150 mg/L以下.中试试验还表明,在高温条件下,组合填料是嗜热微生物的理想载体.

关键词:油田高温外排水;嗜热微生物;接触氧化工艺

中图分类号:X741 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2004)04-0086-04

Pilot Test on Oil Field Wastewater Biotreatment with Thermophilic Microorganisms

LI Da ping, HE Xiao hong, TIAN Chong min, WANG Xiao mei, PENG Shi qun, WANG Chun ming

(Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract:The thermophilic microorganisms (50~60℃) are introduced and the contact oxidation technology is adopted to treat with the high temperature effluents from an oil field in this paper, which solves a problem that the effluents need to be cooled in routine biotreatment. The results of the pilot test show that the HRT of the biotreatment system adjusted to 8~18h can make COD_{Cr} of the effluents stable at 175~263 mg/L and oil content under 10 mg/L on condition that the temperature of the influents keeps at 60~65℃, COD_{Cr} 300~590 mg/L and the quality of the oil wastewater is greatly fluctuant. Flocculating process, then, can effectively flocculate and precipitate the suspending and residual chroma pollutant from the effluents of biotreatment and COD_{Cr} in the effluents of flocculating process can reduce to 136~229 mg/L. And COD_{Cr} even reduces to under 150 mg/L after flowing by sand and activated carbon filtration equipments. Under the high temperature condition, furthermore, combined stuffing is an ideal carrier for the thermophilic microorganisms.

Key words:the high temperature effluents from oil fields; thermophilic microorganisms; biological contact oxidation

近年来,我国大多数油田都已进入中后期开采阶段,注水采油已成为油田采油主要工艺,部分油田采出液含水达90%以上,油田外排水量明显增加.油田外排废水成分复杂,除含有可溶性盐类和重金属、悬浮乳化原油、固体颗粒和硫化氢等天然物质外,还含有化学添加剂,以及注入地层的酸类、除氧剂、杀菌剂、防垢剂、润滑剂等^[1],这无疑增加了水处理的难度.常规油田废水治理通常采用物化方法,经隔油、浮选等处理后,出水油含量一般仍高达20~30 mg/L,达不到国家规定的排放标准,尚需进行二级处理,二级处理常采用常规生物处理方法^[2].文献[3,4]提出了采用电化学氧化法来处理海洋油田废水,用电化学氧化法来处理该类有机废水,其降解的最终产物是CO₂和H₂O,对环境不造成二次污染,但是使用该方法处理油田废水能耗较高,整体运行成本较大.

在油田的采油过程中,采出原油经破乳、电脱盐脱水工艺后,脱出水温度大多在80~90℃,经自然

冷却后,外排水温度仍然高达60~80℃,同时由于外排水量大,强制冷却降温成本较高,给常规的生物处理带来较大困难.针对高温外排废水,国外采用了嗜热生物处理工艺对高温外排水进行处理,由于其具有嗜热微生物好氧处理系统而具有独特的优越性^[5],而相关高温生物处理工艺在国内尚未见报道.中海石油(中国)天津分公司渤海绥中36-1油田生产原油属典型的沥青质重油,密度达0.97(20℃),胶质沥青质达23%,海上原油混合液经陆地终端脱水后,外排水中含有大量溶解性高难降解石油污染物,外排温度达60~82℃,常规物化工艺处理效果较差,而高温条件又使得常温生物处理工艺受到较大限制,本文应用嗜热微生物,采用接触氧化工艺对绥中36-1原油处理厂石油废水进行了2个

收稿日期:2003-08-28;修订日期:2003-11-17

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KSCX2-SW-114)

作者简介:李大平(1964~),男,博士,研究员,主要研究方向为石油类污染生物控制技术.

月的中试,中试结果表明,采用嗜热微生物处理工艺,对该难降解废水中的污染物具有显著的去除效果。

1 材料与方法

1.1 水质概况

试验废水为绥中 36-1 油田陆地终端原油处理厂经原油沉降罐、调储罐、粗粒化斜管除油罐、浮选罐、澄清罐、缓冲罐、双滤料过滤罐等物化处理出水,其水质概况见表 1。

表 1 水质概况

Table 1 The quality of waste water

测试指标	范围	平均值
温度/℃	60~82	73
含油量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	10~30.7	17
氯化物/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7248~8407	8053
pH	7.68~8.5	7.85
$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	300~590	440

1.2 分析和测试方法

COD_{Cr} :重铬酸钾法。由于废水中氯化物含量超过 7000 mg/L ,采用国标 GB11914-89 方法中的低浓度重铬酸盐法测定,方法简便,可减少氯离子的干扰^[6];

氯化物的测定:采用国标 GB11896-89 硝酸银滴定法测定^[7];

含油量:采用 GB/T16488-1996 红外分光光度法(JDS-100)测定;

DO:采用溶氧仪(OXI330型)测定;

pH:采用 pH 计(PHS-25 型)测定。

1.3 试验装置及工艺流程

试验装置由集水池($4.2\text{ m}\times 2.0\text{ m}\times 2.6\text{ m}$)、生化池($5.0\text{ m}\times 2.5\text{ m}\times 2.6\text{ m}$)、沉淀池及过滤池($3.5\text{ m}\times 1.5\text{ m}\times 2.6\text{ m}$)组成。其中集水池上设喷淋降温管,主要功能为调节水量和控制水温,生化池混合安装 20 m^3 组合填料和半软性填料,池底安装 20 只微孔橡胶曝气器,通过集水池控制进入生化池水温在 $60\sim 65\text{ }^\circ\text{C}$,沉淀池对生化池出水进行混凝沉降,过滤池滤速 $4\sim 6\text{ m/h}$ 。

工艺流程:

进水——集水池——生化池——沉淀池——过滤池——外排

1.4 中试系统启动

根据绥中 36-1 油田高温外排水难生化降解的水质特点,从保藏的菌种库中筛选针对多环芳烃、杂环芳烃等难降解污染物的嗜热微生物菌种,获得以

芽孢杆菌属(*Bacillus Cohn sp.*)、无色细菌属(*Achromobacter sp.*)、邻单孢菌属(*Plesiomonas sp.*)和假单孢菌属(*Pseudomonas sp.*)等组合嗜热降解功能菌,该组合功能菌最高耐受温度可达到 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(1)菌种的扩大培养 分别取组合功能菌新鲜斜面保存菌种两环于 2 个 500 mL 装有细菌培养基的三角瓶中,置于 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 150 r/min 的摇床上振荡培养 48 h ,摇床上完成 1000 mL 功能菌液的培养,将 1000 mL 功能菌液接种在 25 L 的塑料桶内完成 25 L 的一级扩大培养,最后在有效容积 500 L 容器中完成 500 L 菌液的二级扩大培养,培养结束后,将菌液分装在 25 L 的塑料桶中运抵绥中 36-1 中试现场。

(2)挂膜 在挂满填料的接触氧化池中添加 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右半池废水,加入蛋白胨 100 kg ,投入 500 L 菌种,曝气培养,水中的溶解氧为 $0.5\sim 1.5\text{ mg/L}$ 。当水温下降较多时,第 2 天又进水 5 m^3 ,再加入蛋白胨 25 kg 继续曝气培养,第 4 天进水至有效容量,此时水温 $41\text{ }^\circ\text{C}$,溶解氧 $3.8\sim 4.4\text{ mg/L}$ 。挂膜时间 10 d ,期间随时检查挂膜情况,镜检游离菌的数量及膜上微生物的生长。挂膜后期,发现膜上菌的生长良好,水中游离菌数量明显减少,生物膜越来越厚,直至褐黄色菌胶团覆盖在填料上,挂膜成功,中试系统开始运行。

2 结果与讨论

在中试期间,由于上游海上平台酸化作业导致水质变化,因此中试分 2 阶段进行。第 1 阶段主要进行高温生物处理试验,第 2 阶段除高温生物处理试验外增加了混凝沉淀和过滤处理。中试运行过程中,进入生物处理系统前废水温度保持在 $60\sim 65\text{ }^\circ\text{C}$,生物处理系统温度维持 $50\sim 55\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.1 第 1 阶段中试系统对 COD_{Cr} 的处理效果

中试实验期间正处于上游海上平台酸化作业,污染物浓度显著升高,给生物处理系统带来一定的冲击。从图 1 可看出,在此期间,来水 COD_{Cr} 在 $366\sim 590\text{ mg/L}$ 之间波动,综合分析数据可看出,出现频率达到 80% 以上的来水 COD_{Cr} 集中在 $400\sim 500\text{ mg/L}$ 之间。从生物处理系统的处理效果来看, COD_{Cr} 分析数据相对偏高,其中出现超过 300 mg/L 的数据,从运行条件可看出,该段时间生物处理系统来水水量大,为 $3.54\text{ m}^3/\text{h}$ (HRT 7.6 h),加上进水 COD_{Cr} 浓度显著升高,导致系统受到高负荷冲击。据此,将进水流量依次下调为 $2.8\text{ m}^3/\text{h}$ (HRT 9.6 h),

2.2 m³/h (HRT 12h) 以至 1.5 m³/h (HRT 18h), 生化出水 COD_{Cr} (除受冲击数据外) 在 206 ~ 287 mg/L 之间. 因此当来水 COD_{Cr} 浓度增高时, 可调整水力停留时间, 确保外排水保持在 300 mg/L 以下.

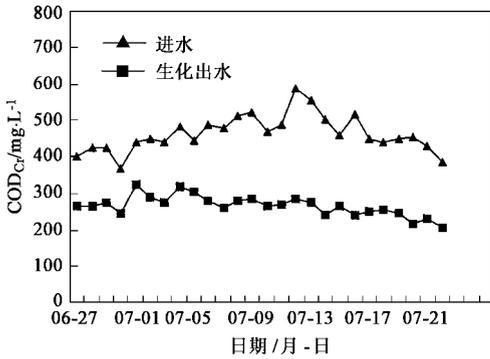


图1 第1阶段生物处理系统对 COD_{Cr} 的去除效果
Fig.1 The COD_{Cr} removal effect in effluents in the first phase by adopting the biotreatment system

2.2 第2阶段中试系统对 COD_{Cr} 的处理效果

经过第1阶段试验, 在中试间歇期装置重新改造后, 继续进行中试的全流程运行试验, 保持进水量 2.6 m³/h (HRT 10h). 尽管第2阶段上游平台酸化作业接近尾声, 但由于酸化作业给处理厂原油分离和废水处理系统带来较大的冲击, 致使高浓度污染物废水在储罐内长期存留. 中试系统来水 COD_{Cr} 仍然保持在水高水平, COD_{Cr} 变化幅度也较大, 由于生物处理系统负荷较高, 使生物膜更新加快, 死亡生物膜增多, 并产生较多的细微生物膜碎片, 这些碎片在较高温度条件下沉降效果受到一定影响, 此外, 原水通过高温生物处理后, 出水略显黄色, 说明经过高温微生物的处理改变了废水中部分溶解性污染物的结构或极性. 通过批次实验表明, 投加混凝剂对水中悬浮物和色度具有较好的去除效果. 中试运行过程中连续投加混凝剂, 对生化池和混凝沉淀池及砂滤活性炭过滤出水进行对比分析, 来水 COD_{Cr} 在 336 ~ 530 mg/L 之间波动, 生化出水 COD_{Cr} 在 175 ~ 263 mg/L 之间. 经混凝沉淀后出水 COD_{Cr} 降低到 136 ~ 229 mg/L 之间, 说明该废水经生物处理后, 再进行混凝沉淀是可行的, 去除率能够得到进一步提高, 而将原水与生化出水进行对比实验, 发现混凝沉淀对原水 COD_{Cr} 则没有丝毫改变. 混凝沉淀出水再经活性炭过滤后 COD_{Cr} 在 150 mg/L 以下 (图2).

2.3 中试生物系统对石油烃的去除效果

中试数据表明, 生物处理系统出水的含油量可

由 10 ~ 30.7 mg/L 稳定降至 10 mg/L 以下 (图3), 油的去除率一般都在 50% ~ 79% 之间, 平均为 54.5%. 经砂滤后含油量为 2.4 mg/L, 经活性炭过滤后为 0.6 mg/L, 有时甚至不能检测出. 中试运行的同时, 对生物处理系统中的生物膜样品进行镜检发现, 生物膜吸附油颗粒非常明显, 膜上油颗粒的多少与来水中的石油类含量有较密切的关系, 即当进水油浓度较高时, 生物膜表面吸附油颗粒较多, 进水油含量较低时, 生物膜吸附油滴较少. 说明生物膜对来水中的石油烃的截留效果非常明显. 通过长期的观察表明, 生物膜上吸附的油颗粒并没有增多的趋势, 这与油颗粒被吸附在生物膜后, 通过细菌吸收、降解并完全矿化有较大关系, 使生物膜上不会累积石油.

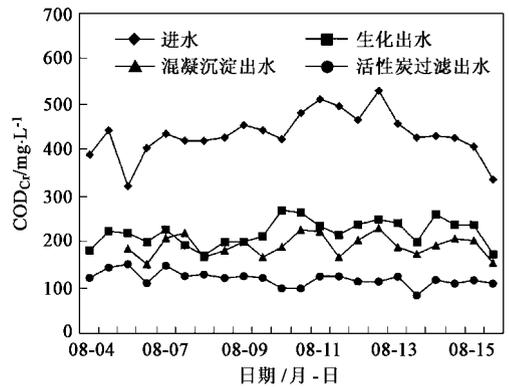


图2 第2阶段废水经生化池、混凝沉淀、砂滤及活性炭过滤后 COD_{Cr} 的变化
Fig.2 The change of COD_{Cr} in effluents after biotreating, flocculate processing, sand and activated carbon filtrating

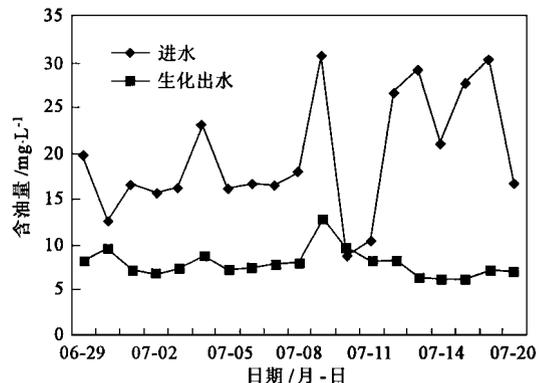


图3 生化出水与进水含油量的对比
Fig.3 The contrast of oil content between the influents and biochemical effluents

2.4 运行过程中嗜热微生物在填料上的附着情况
为比较嗜热功能菌在不同填料上的附着情况,

生化池一部分填装由聚丙烯环和维纶丝组成的组合填料,另一部分填装聚丙烯半软性填料.中试运行过程中发现,随着运行时间的推移,硬填料上菌体部分脱落,而组合填料上菌体生长情况良好,说明在高温条件下,组合填料是较为理想的嗜热功能菌载体.2种填料挂膜对比情况见图4.

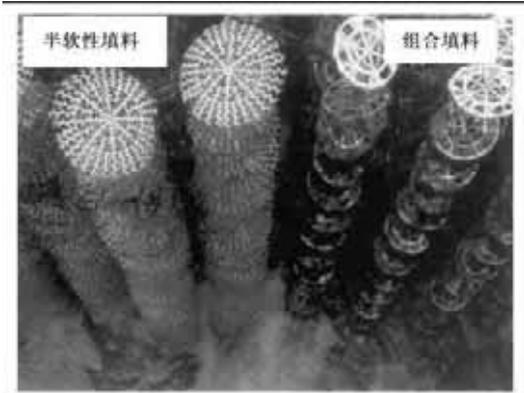


图4 高温生物处理系统中2种填料挂膜对比照片

Fig.4 A photo of bio-settling on two kinds of stuffing in the high temperature biotreatment system

3 结论

(1) 试验结果表明,应用嗜热功能菌,采用接触

氧化工艺处理具有高温、高难降解的绥中36-1油田外排水是完全可行的.在进水 COD_{Cr} 300 ~ 590 mg/L,温度 60 ~ 65 °C条件下,高温生物处理系统温度维持 50 ~ 55 °C, HRT 10h,生物系统出水 COD_{Cr} 可达到 175 ~ 263 mg/L,含油量低于 10 mg/L,生化出水结合絮凝后处理,出水 COD_{Cr} 可达到 136 ~ 229 mg/L,完全能够保证处理外排水达到“污水海洋处置工程污染控制标准”(GB18486-2001)中 $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 300 \text{ mg/L}$,石油 $\leq 12 \text{ mg/L}$ 的要求.

(2) 中试结果还表明,高温条件下,组合填料是嗜热微生物挂膜的理想载体.

参考文献:

- [1] 邹启贤,陆正禹. 油田废水处理综述[J]. 工业水处理, 2001, 21(8): 1 ~ 3.
- [2] 唐受印. 废水处理工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [3] 李海涛,朱其佳,祖荣. 电化学氧化法处理海洋废水[J]. 工业水处理, 2002, 22(6): 23 ~ 25.
- [4] 韩洪军. 含油废水电解气浮的理论和实验[J]. 环境工程, 1992, 11(6): 7 ~ 11.
- [5] Rozich A Fand, K Bordacs. Use of thermophilic biological aerobic technology for industrial waste treatment[J]. Water Science Technology, 2002, 46(4-5): 83 ~ 89.
- [6] 刘正. 高含盐废水处理技术探讨[J]. 给水排水, 2001, 27(11): 54 ~ 56.
- [7] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.