

微生物强化处理与堆制强化处理含油污泥对比试验

欧阳威², 刘红^{1*}, 于勇², Murygina V³, Kalyuzhnyi S³, 许增德⁴

(1. 北京航空航天大学环境工程系, 北京 100083; 2. 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; 3. 莫斯科大学化学系, 莫斯科 119992; 4. 中国石化集团胜利油田规划设计院, 东营 257000)

摘要:为探索含油污泥的高效处理方法, 对含油量为 12.68% 的污泥进行微生物菌剂强化处理和堆制强化处理现场试验。在第 1、15、30d 分别向微生物强化处理单元投加微生物菌剂和营养液; 同时向堆制强化单元投加 10kg 畜禽粪便来提供共降解物质, 强化堆制处理过程。结果表明, 微生物强化处理单元含油量持续下降, 56d 后下降至 6.42%, 去除率达到 47%; 强化堆制单元处理效果较好, 56d 后含油量下降至 6.98%, 去除率达到 31%; 对照单元含油量则变化很小, 56d 后含油量为 10.15%。对照单元的 pH 基本保持不变, 最高为 8.28, 最低为 7.93, 微生物强化处理单元 pH 最低达到 7.33, 一般稳定在 7.8 左右, 菌剂的添加对 pH 影响明显。堆制强化处理单元温度随着农家肥的添加而剧烈升高, 最高达到 54℃。试验进行过程中监测了样品中微生物总数的变化情况。通过气谱-质谱分析, 可以明显地看出 2 种方法处理后, 含油污泥中石油成分的差异, 对碳原子数小于 21 的烃类有着良好的去除效果。

关键词:生物强化; 含油污泥生物修复; 堆制强化处理

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)01-0160-05

Field-Scale Study on Performance Comparison of Bio-Augmentation and Compost Treatment of Oily Sludge

OUYANG Wei², LIU Hong¹, YU Yong-yong², Murygina V³, Kalyuzhnyi S³, XU Zeng-de⁴

(1. Department of Environmental Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3. Chemical Faculty, Moscow State University, Moscow 119992, Russia; 4. Institute of Design and Planning of Shengli Oil Field, Dongying 257000, China)

Abstract: In order to explore better treatment process of oily sludge, the field scale experiments were conducted using the sludge containing 12.68% oil. The performance of microbe preparation bioaugmentation (MPB) and compost treatment with manure (CTM) was compared. For the first experiment, 10 L solution containing 150 g microbe preparations and the nutrition were sprayed onto the MPBC cell. The initial oil content of final mixture amounted to 12.12%. The initial oil content of CTM after final mixture approximated to 10.14%. During the experimental period, same quantities of the microbe preparation and nutrient solution were sprayed on MPB at the 15th and 30th day separately. At the same days, the 10 kg manure was added to CTM cell. The degradation effect of MPB was more obvious, oil content dropped to 6.42% with a 47% removal rate of oil. The oil content in control decreased slightly to 10.15% after 56 days, while in CTM it fell down to 6.98% with a total removal rate of 31%. The pH in control fluctuated slightly between 8.28 to 7.93 while that in MPB, from 7.33 to 8.08, which might due to the addition of microbe preparation. The microbial count was analyzed weekly, which represented the adaptation ability of microbe in sludge. Temperature of compost increased rapidly up to 54℃ in the presence of manure. The differences of two kinds of methods were identified by GC-MS and the hydrocarbons with less 21 carbons were degraded easily.

Key words: bio-augmentation; bioremediation of oily sludge; compost

石油开采过程中会产生大量的含油污泥, 若处理不当, 将给环境带来严重危害。我国在石油污染土壤修复方面进行了较多的研究, 微生物修复和堆制处理是国内外研究和运用较多的 2 种处理技术。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 53d 的运行, TPH 去除率达到 45.2%~56.7%^[1]。Jorgensen 的试验表明, 经过生物堆制, 石油污染土壤中石油含量可减少 71%^[2]。

Wan 在韩国进行了添加不同比例有机物对石油污染土壤堆制修复影响的研究^[3]。由于具有成本低、易操作、作用持久等优势, 微生物修复石油污染土壤成为研究和应用热点。从美国阿拉斯加石油污染海

收稿日期: 2004-10-29; 修订日期: 2004-12-07

基金项目: 国家重点科技攻关计划项目(2002BA516A03)

作者简介: 欧阳威(1980~), 男, 硕士, 研究方向为环境生物修复, 非点源污染控制。

* 通讯联系人, E-mail: lh64@buaa.edu.cn

岸修复成功以来,这方面的研究和运用更为突出^[4,5].含油污泥中石油含量明显高于石油污染土壤,微生物生存环境更加恶劣,处理和修复难度增大.目前的处理途径主要是借鉴石油污染土壤的方式.我国在含油污泥处理方面仍然停留在采用物理、化学等方法提取石油的阶段^[6],对提取石油后剩余含油污泥的处理刚刚起步.国外对含油污泥微生物降解进行了一些研究,Lazar^[7]等进行含油污泥微生物降解试验,取得了良好的效果.本文利用已分离培养的石油分解细菌,进行现场含油污泥降解试验,通过与堆制强化处理进行比较,评估两者的修复效果,并对2种修复过程的主要特征进行分析.

1 材料与方法

1.1 试验污泥

试验所用含油污泥取自某采油场,其理化性质如表1所示,含油污泥为棕黄色,含大块石油泥团,含油达到12.68%,含油污泥中氮含量偏低,磷含量相对较高,通过添加营养液来改善碳、氮、磷的比例.试验所用微生物菌剂(Rhoder)为俄罗斯莫斯科大学化学系从石油污染土壤中提取强化而得,是石油污染土壤中 *Rhodococcus* 菌种中2类高活性并对人类、动植物无害的细菌组成,为粉末状物质.

表1 含油污泥理化性质

Table 1 Physical and chemical character of oily sludge

参数	数值/%	参数	数值/%
全氮	0.31	有机质	22.0
全磷	0.27	全盐	1.27
全钾	0.33	石油含量	12.68

1.2 试验设计

微生物菌剂强化处理单元是将500kg含油污泥、8kg小麦秸秆(含水率为7.4%)、15kg锯末(含水率为23.7%)完全混合,将150g干菌剂粉末溶解于10L水中,放置2h后均匀喷洒在堆体上,随后将溶有1000g尿素、50g KH_2PO_4 的10L营养液均匀喷洒在堆体上,翻堆混合,形成0.2m高、2.5m长、2.0m宽的长方体,均匀混合后样品含油率为12.12%.在翻堆过程中洒水,保持水分在40%~45%之间,最后在表面覆盖草席,以遮光和保湿,保证微生物的正常生长.

对照单元是向200kg含油污泥中投加上述比例的小麦秸秆、锯末和营养液,均匀混合后堆放成0.2m高、1.6m长、1.0m宽的堆体.除未喷洒微生物菌剂外,其他处理过程和菌剂处理单元一致.

堆制强化处理单元是将280kg油泥、60kg腐熟农家肥、10kg秸秆均匀混合,再形成下底为0.7m、高0.5m、上底0.2m的密实堆体,混合后含油量为10.14%.最后在堆体上形成6个直径为3cm的通气孔.

原始污泥单元是高0.2m、长1.0m、宽1.0m的堆体,只洒水和搅拌处理,不添加任何物质.

由于厌氧处理在实际运用中需要较高的操作要求,因此石油降解以好氧方式为主,在试验中添加秸秆主要作用是形成孔隙,维持修复环境中的好氧状态;添加锯末来实现共代谢,促进难分解物质的降解.试验过程中每3d对微生物菌剂强化处理单元、对照处理单元及原始油泥单元进行翻堆和洒水,以维持稳定的微生物生活环境,通过翻堆使菌剂和石油及营养物质充分接触.

为保证石油降解菌在微生物体系中的优势地位,维持降解能力,在试验进行的第15、30d分别向菌剂处理单元补充喷洒菌剂和营养液,喷洒的剂量和初次喷洒相同.对照单元及原始油泥单元则喷洒相同体积的水和营养液.根据堆制强化处理单元的温度特征,在第15、30d追加10kg农家肥,完全混合再堆制.

1.3 分析监测方法

每日用水银温度计现场均匀5点测量后取平均值;每隔3d测试含油量和pH值.含油量的测定为重量法^[8],萃取剂为沸点在60℃~90℃之间的石油醚;pH值测定方法采用土壤pH值测量方法^[9],样品干燥后,添加5倍蒸馏水进行完全混合,静置30min后用pH计(F-20型,北京屹源电子仪器科技公司生产)直接测量;细菌数采用平板计数法.

进行GC-MS分析的处理后样品为第56d含油量分析所得石油再溶解于石油醚中,最终定容在150mL,而原样是保存在冰箱中初始样品萃取后获得.气相色谱(GC)为Trace2000型,质谱(MS)为Voyager.柱子为DB-1,长30m,内径为0.25mm,固定相为0.25μm厚.测试相对分子质量范围为30~680,前5min为溶剂峰.分析条件为50℃开始每min上升10℃至200℃,再以5℃/min上升至290℃,保留15min,质谱与气相色谱连接温度为250℃.

2 结果与讨论

2.1 处理过程中含油量的变化

样品含油量变化情况如图1所示.可以看出,在整个试验过程中微生物强化处理单元、对照单元和

堆制强化处理单元含油量均呈持续下降趋势,表明这3种处理方式都有一定的效果.对照单元油泥中含油量变化较小,经过56d的处理,最低浓度为10.15%,最终稳定在10%左右,去除率为16.2%.而没有添加任何物质的原始污泥,含油量基本不变,在试验后期监测含油量为11.5%.表明在自然堆放条件下,含油污泥难以分解,也说明向含油污泥中添加秸秆、锯末和营养液等物质可以增强土著菌种的降解能力.营养液可以改变系统中的氮磷含量;通过秸秆形成的空隙,可以提高体系内的氧气浓度;通过添加锯末来提供共降解物质.相对对照单元,添加微生物菌剂,降解效果更为明显,处理后含油量为6.42%,去除率达到47%,表明添加的外源微生物有较好的降解作用.

堆制强化处理单元含油量降低的趋势较为平缓,处理后含油量为6.98%,去除率为31%,表明堆制强化处理含油污泥有一定的效果.但与微生物菌剂处理相比,堆制处理的效果略差一些,特别是在降解后期,含油量基本不发生改变,表明在后期温度降低后,系统中的微生物不能有效地降解石油,但堆制强化处理有处理成本低、操作方便等优势.

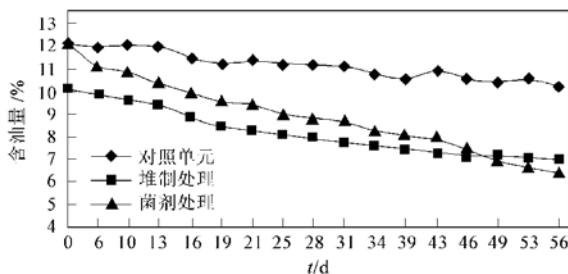


图1 处理过程中含油量变化
Fig. 1 Oil content of sludge by different treatments in the experiment

为加速石油降解速率,维持含有污泥降解微生物数量,在试验进行的第15~30d分别喷洒了菌剂和营养物质.根据微生物试验的结果(表2),在微生物菌剂强化分解过程中,系统中微生物数量一直维持在 10^{11} 个/g水平,而对照单元,在试验进行的第23d后微生物数量一直呈下降趋势,说明通过追加菌剂能够稳定系统的降解能力.从图1也可以看出,菌剂处理单元的降解速率基本保持一定,未出现大幅度的波动,这和细菌数保持稳定相符.对照单元中细菌数在初期明显上升,主要原因是通过改变含油污泥状态,喷洒营养液,使得微生物大量繁殖,但在后期只有适应高含油量的土著菌种才能生存,细菌数开始逐步下降,但整体水平已经超出初始状态60倍,

表明通过改善土著菌种的生存环境可以提高石油降解细菌的含量.试验进行58d后,菌剂处理含油污泥中微生物数仍然为 4×10^9 个/g,说明大量的外源细菌已经适应了含油污泥的生活环境,使得菌剂强化处理单元在后期仍然有一定的分解石油能力.堆制强化处理单元的细菌数在试验过程中基本保持不变,表明在高温阶段适应的细菌在后期中温阶段未大量繁殖,相应的堆制强化处理石油含量在后期没有明显的变化.

表2 微生物数量的变化/个 $\cdot$ g $^{-1}$
Table 2 Microbial counts in the oily sludge/CFU $\cdot$ g $^{-1}$

处理单元	t/d					
	1	10	23	33	45	58
菌剂处理	2×10^9	4×10^{12}	3×10^{11}	3×10^{11}	2×10^{11}	4×10^9
对照单元	1×10^7	5×10^9	1×10^{10}	4×10^9	4×10^8	6×10^8
堆肥处理	2×10^{11}	3×10^{11}	4×10^{11}	6×10^{11}	2×10^{11}	2×10^{11}

试验过程中,对照单元和微生物菌剂处理单元细菌数变化均经历初期的快速增长、再略微下降的特征,这表明外界因素是微生物生长的主要影响因素.两者间比值由第10d的800倍逐步减少到第58d的6.7倍,但菌剂处理单元细菌数始终保持一定的优势,这说明微生物菌剂在含油污泥中有着较好的适应能力.

58d后对照处理单元细菌数仍大于其初始值,表明试验期间外加物质有助于土著菌种的生长.通过生物工程技术,利用这部分土著菌种与外加菌种融合,获得新细菌,来提高微生物菌剂的生存能力和降解能力.

2.2 含油污泥成分的变化特征

对原样、微生物菌剂强化分解后和堆制强化处理后含油污泥样品进行了GC-MS分析,结果见图2.可以看出,微生物强化处理和堆制强化处理对于含油污泥都有一定的分解作用,菌剂作用的效果优于堆制强化处理.含油污泥中石油主要由直链烷烃组成,含碳原子个数在14至28之间的物质占石油组成的93.4%.通过质谱分析可知,直链烷烃峰之间的物质为直链烷烃的同分异构体,异构体均为甲基异构,且甲基数不多于4个.图2中最高峰为2,4,10,14-四甲基十六烷和正十八烷,其中2,4,10,14-四甲基十六烷在石油中含量为10.9%,是单一组分含量最多的物质,正十八烷含量为5.3%.

将石油组分按照含碳原子个数分为<13、C13~C16、C17~C21、C22~C25、C26~C29、>29等6个部分,原样、堆制强化处理和微生物菌剂强化分解

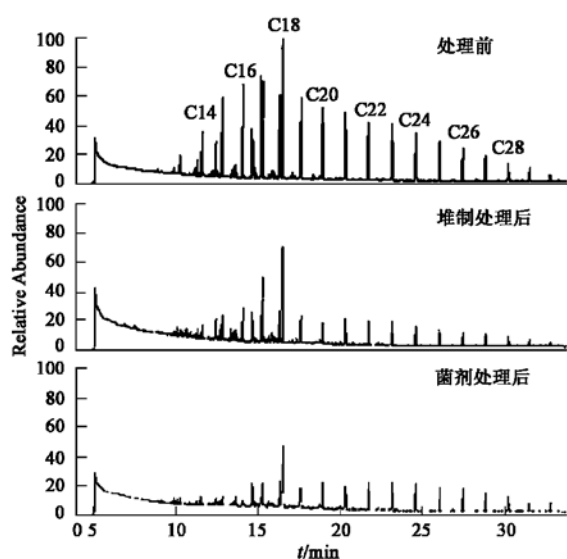


图2 处理前后样品 GC-MS 分析
Fig. 2 Gas chromatographic profiles of the original and treated oily sludge samples

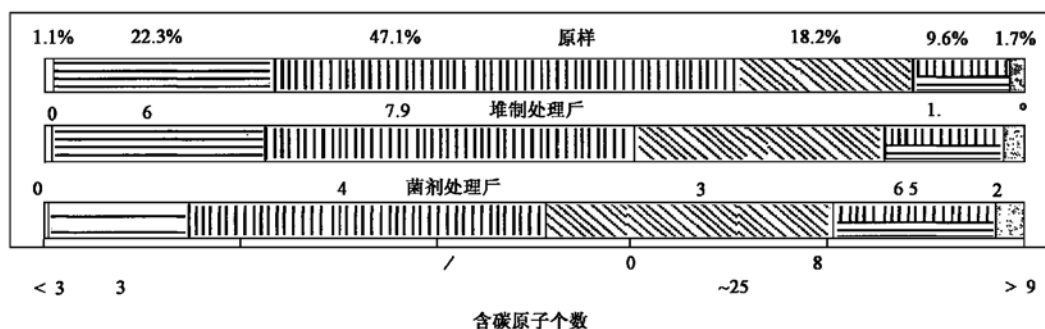


图3 石油中各组分比重
Fig. 3 Hydrocarbon content of different carbons in the oil

大于菌剂处理单元。

2.3 pH 值变化特征

试验过程中对微生物强化分解和对照单元每隔 3d 取样进行 pH 值分析(图 4)。根据 Chaerun 的试验表明, pH 值在 6.4~8 时, 生物降解过程能够顺利进行^[10], 在微生物菌剂强化分解过程中, 最高值为初期的 8.07, 大部分阶段在适宜 pH 值范围内。

由于对照单元中土著石油降解菌数量较少, 生命活动弱, 因此 pH 值在 7.80~8.21 之间细微波动。而在微生物菌剂强化分解单元中, 初始阶段由于微生物菌剂自身需要一定的适应时间及污泥系统本身存在的缓冲体系, 产生的酸性物质还不足以产生明显的作用, 在最初的 21d 中, pH 值变化范围为 7.80~8.08; 但在后期有 2 个明显的下降过程, 第 21d pH 值为 8.01, 第 24d 下降到 7.50, 经过 6d 后又上升到 7.86, 随后下降至 7.33。Marín 的研究表

后上述 6 个组分在石油中比例见图 3。原样中含量最多的组分为 C17~C21, 占石油组分的 47.1%, 强化堆制后这部分在石油中占的比例为 37.9%, 生物强化降解后其在石油中占 36.4%。该部分烃类含量在菌剂强化处理后比原样中减少 10.7% 左右, 但由于样品含油量从初期的 12.12% 下降到 6.42%, 可知 C17~C21 段烃类在含油污泥中含量由原样中的 5.72% 下降到 2.12%, 去除率达到 62.9%。通过堆制强化处理, C17~C21 段烃类的去除率为 44.6%。

从图 3 可以看出, 2 种处理方式对改变石油组分有着不同的效果, 小于 21 个碳原子的烃类经过微生物菌剂强化处理, 在石油中含量逐步减少, 表明微生物菌剂对于这部分烃类有着良好的分解作用, 而碳原子数大于 26 的烃类比重增加, 表明微生物作用于这部分烃类的分解能力较低。堆制强化处理中也存在着类似的规律, 但堆制强化处理整体的分解能力弱于微生物菌剂, 小于 21 个碳原子数烃类峰面积

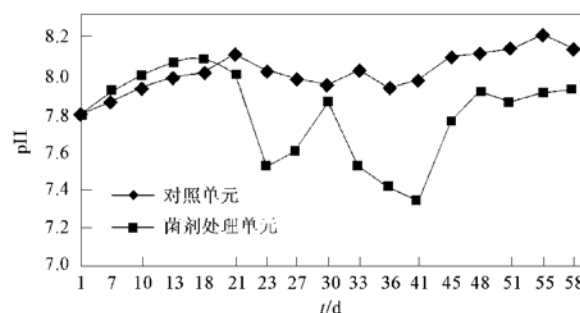


图4 对照单元和菌剂处理单元 pH 值变化
Fig. 4 Change of pH during the bioaugmentation treatment process

明在营养物质及时补充的条件下, 在微生物分解石油过程中, pH 值会有一个明显的下降过程^[11]。图 2 中 pH 值下降的时间和 2 次追加微生物菌剂的时间相符, 表明追加的微生物菌剂可以进一步强化分解

石油,有助于石油含量的降低.

2.4 堆制处理含油污泥过程中温度变化

温度是堆制强化处理的主要参数,温度的升高表明堆制的成功.堆制强化处理初期,由于添加了农家肥,堆体温度迅速上升,第2d温度为48℃,且在高温阶段停留了3d.在试验过程中,在第15、30d分别追加了农家肥,从图5可以看出,在第15d有迅速

的升温过程,达到最高温度54℃,温度在随后的10d中均保持在较高的水平,在第29d下降到16℃.虽然第30d再次追加农家肥,但温度没有明显的上升过程.表明在第3次投加农家肥前,堆制强化处理过程已经完成.从图1看出,第34d后,系统的含油量下降速率趋缓.通过堆体温度变化可以认为含油污泥强化堆制处理的周期为30d左右.

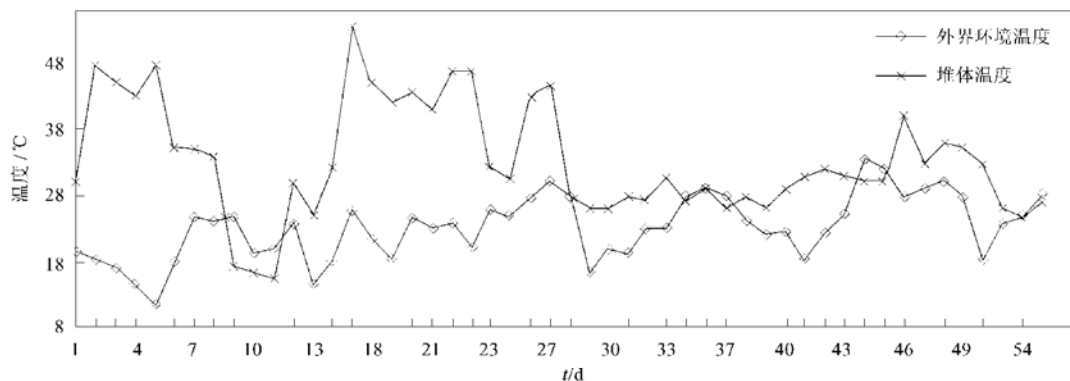


图5 堆制强化处理过程中堆体温度变化

Fig.5 Temperature fluctuation of the composting

3 结论

(1) 采用微生物菌剂处理含油量达12.12%的污泥,去除率达到47%.通过GC-MS分析,可以看出碳原子数小于21的直链烷烃,微生物菌剂强化分解有着良好的降解效果,而对于碳原子数大于26的烷烃分解能力则一般.试验证明通过投加微生物菌剂处理石油污泥是一种有效途径.

(2) 强化堆制处理含油污泥有一定的效果,去除率可以达到31%,相对碳原子数较少的烃类有更好的去除效果.由于堆制强化处理有着成本低廉、操作方便等优势,有望在含油污泥处理中推广运用.

(3) 营养物质在微生物修复过程中的作用已得到广泛认同^[12].在微生物菌剂强化分解试验中追加菌剂和营养物质有利于维持系统中微生物的分解能力,迅速降低污泥中石油组分的含量;而在堆制强化处理过程中追加一次农家肥,有利于使堆体维持高温阶段,加快降解过程.

(4) 通过菌剂强化处理单元中微生物数量变化分析表明外加微生物的繁殖速度较慢;而对照单元中土著菌种58d后数量增加了60倍,表明在添加营养物质后,土著菌种在此类环境中能够正常繁殖.

参考文献:

[1] 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.
[2] Jorgensen K S, Puustinen J, Suortti A M. Bioremediation of

petroleum hydrocarbon contaminated soil by composting in biopiles[J]. Environmental Pollution, 2000, 107(2): 245~254.

[3] Wan Namkoong, Hwang Eur Young, Park Joorr Seok. Bioremediation of diesel contaminated soil with composting[J]. Environmental Pollution, 2002, 119(8): 23~31.

[4] Dorn Philip B, Salanitro Joseph P. Temporal ecological assessment of oil contaminated soils before and after bioremediation[J]. Chemosphere, 2000, 40(2): 419~426.

[5] Gogoi B K, Dutta N N, Goswami P. A case study of bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil at a crude oil spill site[J]. Advances in Environmental Research, 2003, 7(6): 767~782.

[6] 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,2002,22(6):176~179.

[7] 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.

[8] 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.

[9] 中华人民共和国地质矿产部编.土工试验规程[M].北京:地质出版社,1993.236.

[10] Chaerun Mercedes, Pedregosa. Biodegradation of Diesel and Heating Oil by *Acinetobacter calcoaceticus* MM5: its Possible Applications on Bioremediation [J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 1995, 35(1~3): 269~285.

[11] Marin S, Khodijah Tazaki. Bioremediation of coastal areas 5 years after the Nakhodka oil spill in the Sea of Japan: isolation and characterization of hydrocarbon-degrading bacteria [J]. Environment International, 2004, 30(7): 911~922.

[12] Quinn J W, Reinhart D R. Bioremediation of diesel contaminated soil using biopiles[J]. Geomechanics Abstracts, 1997, 3(3): 172.