

关于微生物法在石化行业中处理含油废水的借鉴和探讨

王成芳

中国石油工程建设有限公司西南分公司, 四川 成都 610041

[摘要] 微生物法作为一种含油废水的生物处理技术, 特别是采用多种生物工艺技术相组合时, 能取得去除效率高、适应性强、经济实用等优点, 一直是石油烃类废水处理研究的热点。文中对微生物法处理含油废水的最新研究进展进行了综述分析, 以期对相关领域提供参考。

[关键词] 微生物法; 石油烃类废水; 高效降解; 可持续性; 借鉴

DOI: 10.33142/ec.v7i10.13751

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

Reference and Discussion on Microbial Treatment of Oil Containing Wastewater in Petrochemical Industry

WANG Chengfang

Southwest Branch of China Petroleum Engineering & Construction Corp, Chengdu, Sichuan, 610041, China

Abstract: Microbial method, as a biological treatment technology for oily wastewater, especially when combining multiple biological process technologies, can achieve high removal efficiency, strong adaptability, and economic practicality. It has always been a hot topic in the research of petroleum hydrocarbon wastewater treatment. The article provides a review and analysis of the latest research progress in the treatment of oily wastewater using microbial methods, in order to provide reference for fields.

Keywords: microbial method; petroleum hydrocarbon wastewater; efficient degradation; sustainability; reference

引言

石油化工行业是国民经济的支柱产业, 促进了我国经济社会发展的同时, 在开采生产中也产生了大量的石油烃类废水, 而工业废水合理高效的处置和再生回用是我国环保产业的重要分支, 也是实现碳中和的重要路径之一。因此, 如何高效经济处理含油废水成为了一个亟待解决的问题。

石化含油废水具有成分复杂、浓度高、毒性大等特点, 常规的物理、化学方法难以达到理想、经济、环保的深度处理效果。微生物法与物理或化学方法相比较具有去除效率高, 适应性强, 经济实用, 无二次污染等优点, 且微生物法是一个长期可持续发展的处理技术, 故本文对微生物法处理含油废水的研究进展进行了探讨, 以期借鉴用微生物法处理行业中含油废水的可行性。

1 微生物法处理含油废水的基本原理

微生物法处理含油废水是考虑利用某些可降解石油烃类的微生物, 将废水中的油类和烷烃类污染物最终转化为无害物质。这些特定优势微生物在降解油烃类污染物过程中, 通过生物增强作用, 将富集的单一微生物菌株或微生物菌群引入到处理的环境中, 通过共代谢机制作用, 极大地增强油烃类污染物降解的效率, 使废水得到净化。此外, 微生物还可以通过协同作用, 将油类降解菌和生物表面活性剂产生菌相结合, 也能有效提高油类污染物的去除效率, 甚至还有学者研究发现微生物的协同作用在环烷烃的降解中尤为关键。

2 常规工艺处理含油废水常见问题

活性污泥法和生物膜法已被大量用于含油废水的处理工程中, 其中活性污泥法已被许多国家的炼油厂采用, 且已证实其处理效果一般比普通生物滤池高, 运行费用低, 但管理水平要求高; 生物膜法是石化行业中优选的一种废水处理工艺, 可满足工程需求模块化, 占地少, 自动化程度高, 操作管理简便, 目前常用的有生物流化床、MBR、MBBR 等工艺。两种微生物法在含油废水处理前端均需要根据实际水质考虑调节、沉降、除油、过滤等预处理措施, 以保障后期运行效果和出水水质。但在实际运行中仍存在以下问题:

2.1 颗粒污泥易解体

颗粒污泥系统在处理废水方面对冲击负荷和有毒物质均具有一定的承受能力。然而, 当面临含有烃类、酚类等有毒及难降解有机物的含油废水时, 就需要花费更多的造粒周期。有研究表明, 在含油废水中形成好氧颗粒污泥需要 100 至 200 天。这些顽固的有机物在高浓度条件下, 极有可能导致稳定好氧颗粒污泥解体。

首先, 含油废水中的烷烃、苯酚等难降解物质, 对好氧颗粒污泥的形成产生了阻碍, 从而影响了颗粒污泥的稳定性和处理效果。其次, 含油废水中的高负载条件, 也对好氧颗粒污泥产生了巨大的压力。在高负载条件下, 好氧颗粒污泥需要消耗更多的能量来维持自身的生存, 这使得颗粒污泥在处理含油废水时, 更容易出现解体现象。同时

在处理含油废水的过程中,油滴会吸附在颗粒污泥的表面,形成生物被膜,生物被膜的存在会阻碍颗粒污泥之间的紧密粘附,从而降低颗粒污泥的稳定性和抗剪切力。

2.2 微生物挂膜周期长、易脱落

生物膜是利用载体作为媒介使系统内的微生物在高度生物活性的情况下不断地增殖形成膜状的微生物群体。在含有大量难降解物质的含油废水中,微生物的繁殖将会受到抑制,从而导致生物膜的形成速度变慢,不仅降低了处理效果,还可能使难降解有机物在废水中长时间积累而加剧污染。

同时含油废水中的挥发性有毒化合物也容易导致生物膜的剥离,在含有挥发性有毒化合物的废水中,这些化合物可能会渗透进微生物细胞内部,导致细胞结构受到破坏,从而使生物膜容易剥离降低处理效果。此外,生物膜在处理含油废水时,生物膜的处理效果很大程度上取决于微生物在生物膜上的代谢活动,而微生物的代谢活动需要充足的氧气和有机物。而在含油废水中,残存附着的油膜会阻碍水体的复氧,阻隔了水体中氧的来源,进一步降低处理效率。

2.3 膜组件的污染与堵塞

膜生物反应器(MBR)技术凭借其反应器内高浓度生物量和高效截留双重功能,具有高的有机污染物去除效率与出水水质,同时与其它微生物法相比,占地紧凑,自动化程度高,并能通过保持低污泥负荷减少剩余污泥量等优点,在污水处理领域备受关注。奚竹青^[1]在某工业有机废水中利用MBR工艺来处理含油、高浓度有机物的废水,MBR设备进水含油 $\leq 15\text{mg/L}$, $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 300\text{mg/L}$,通过每半年化学清洗膜的频率来保证设备正常运行,以及保持出水水质稳定达标。

然而,当操作管理不当时则会导致MBR反应器内的胞外聚合物(简称EPS)成分和含量异常,从而影响污泥絮体结构的大小、性状、密度、孔隙率等特性,此时EPS作为污染物会附着在膜表面逐渐构成饼层而堵塞膜孔。此外,油类物质在膜表面的附着堆积也是膜污染的罪魁祸首之一。

例如某海外天然气净化工厂含油废水的MBR处理工艺中,为了控制减缓膜污染,设计考虑了较高通量的膜,以及通过设置间歇式抽吸方式来减缓膜污,同时前端系统考虑了“曝气-气浮-过滤”的预处理工艺,来保证MBR设备进水含油 $\leq 10\text{mg/L}$,远小于微生物处理进水中有害物质阈值中要求的石油类 $\leq 50\text{mg/L}$ 。投产后因管理人员操作不当,导致MBR内膜表面被油类物质严重污染堵塞,造成微生物处理系统短期内难以投入使用。

3 微生物法处理含油废水的研究进展

3.1 微生物菌种筛选与改造

如今微生物法处理含油废水的宗旨是考虑利用自然界筛选出的菌属或通过基因组合诱变技术等方法得到的

菌属,利用这些特定微生物的分解代谢能力,将废水中的石油烃类污染物分解为无害的小分子物质,从而实现废水的净化。近年来,随着石化行业的快速发展,含油废水选择环保可持续性处理引起了广泛关注,微生物法也一直是业内人士研究的热点。

能降解石油烃类化合物的微生物很多,有100多个属,200余种,分属于细菌、放线菌、霉菌、酵母等^[2]。已有研究者从石化废水排放源、活性污泥、土壤等环境中,筛选出了一系列具有高效降解含油废水能力的微生物菌种。例如,孙广垠^[3]等发现能分解石油碳氢化合物的最主要优势菌属为假单胞菌属和不动杆菌属以及芽孢杆菌属,其中假单胞菌中铜绿假单胞菌菌株可以持续促进原油降解和菌株改良。罗皓丽^[4]等研究发现了一种优势产表面活性剂石油降解菌-蜡样芽孢杆菌(*Bacillus cereus*),在发酵条件优化的前提下经48天处理后,该添加菌株组对石油的去除率高达91.23%。徐虹^[5]等发现假单胞菌(*Pseudomonas* sp)通过共代谢作用对石油烃类中的多环芳烃(PAHs)具有较强的降解能力,能极大消减其它微生物受PAHs的毒理抑制。

3.2 微生物好氧与厌氧结合降解

好氧细菌是最常见的降解种群,其以分子氧为受氢体最终将有机物分解,当面临石油废水中的饱和烃类也能实现转化速率快、降解效率高,对处理环境要求相对宽松。而微生物在厌氧条件下,以 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_2 或 Fe(III) 为电子受体将好氧条件下难降解有机物及其毒性代谢产物在厌氧环境中也可彻底降解,但厌氧降解的反应速率慢、环境要求较为苛刻。研究表明某些厌氧微生物可以直接降解小分子PAHs,而相对更高环数的PAHs,厌氧微生物需要以共代谢方式进行转化,才可以显著提高厌氧微生物的降解效率,以及提高厌氧微生物对碳源和能源的选择范围,最终实现厌氧微生物对于难降解有机物及其毒性代谢产物的降解^[6]。

3.3 微藻的应用

微藻在生物脱氮上具有很高的反硝化脱氮能力,此外还拥有循环利用,将二氧化碳和氮、磷等转化为生物质从而减少碳排放等优点。在针对难降解有机化合物的微藻类研究中,姚宇^[7]等发现一种隐藻门微藻—红胞藻(*Rhodomonas* sp. JZB-2)在合适的PH值和盐度等环境下能够快速生物降解对二甲苯(PX),ZHANG C^[8]等发现绿潮藻类浒苔(*Ulva prolifera*)在30天对菲的去除率可达91.3%。但微藻在处理含油废水中的道路上还缺乏广泛的研究和支撑数据,在未来绿色环保降解含油废水上还有很大的探索空间。

4 微生物法处理含油废水的可行方案

4.1 培养驯化高效降解油类菌群

在微生物法处理含油废水的实际应用中,不同菌种对

含油废水的降解效果有所不同,因此选择适合的菌种是提高处理效果的前提,菌种还应具备较强的耐受性、降解能力和生长速度。在合理减少处理流程、满足经济技术可行以及可持续发展的前提下,根据含油废水中的特定组分投加特定的降解菌群,同时也能兼顾实现对氨氮、磷的高效去除。

单一特定的微生物菌种在降解含油废水时,也会存在降解效果不稳定、降解速率慢等问题。有研究者通过结合不同的菌株形成一个菌群可以显著提高原油的生物降解效率,以及处理难以降解的烃类成分,同时还有助于抵抗有毒物质的影响。Weiwei Chen^[9]等通过实验构建了一个功能性细菌菌群,包括耐盐的石油降解菌和生物表面活性剂产生菌 *Dietzia* sp. CN-3 与 *Acinetobacter* sp. HC8-3S, 该菌群在 10 天内实现了 95.8% 的原油降解效率,且能够适应广泛的 pH (4-10) 和盐度 (0-120 g/L); 菌群中不同菌株的相互作用促进了更广泛的酶的产生和更有效的代谢途径,从而提高了整体的降解效率。

通过筛选与改造具有高效降解含油废水能力的微生物菌种,可以提高处理效果,实现废水的有效净化。在实际应用中,还需要根据工程的实际水质情况,进一步研究微生物菌种的选择与改造策略,优先选择可获性广、稳定性强的菌种,以满足不同含油废水的处理需求。

4.2 微生物固定化处理与生物反应器的协同

在含油废水处理的实际应用中,除了筛选针对性的微生物菌群外,还要考虑优化微生物附着性和后续承载的处理工艺,以及废水资源化的延续。

有相关研究表明,对于性质复杂的含油废水而言,固定化所带来的高活性、高浓度的微生物以及固定材料的保护,使得废水中有毒物质对微生物的影响降低,从而使固定化菌群的降解效果高于游离菌群。徐新阳^[10]团队经过 64 小时后的实验研究发现固定化菌株颗粒对含油污水中 COD_{Cr} 的去除率明显高于游离菌约 38% 左右。朱文芳^[11]团队将从炼油厂污水筛选驯化得到的微生物菌种固定在颗粒活性炭上,组装成固定化微生物反应柱,其实验结果表明采用固定化技术后,对油类的去除率比游离微生物时提高约 20%,并且微生物在固定化之后,对 pH 值及水质的耐冲击性明显增强。Kaili Qiao^[12]等从石油污染的海水中分离菌种群,并将其固定在磁性漂浮的生物炭凝胶珠中用于去除高分子量的多环芳烃,结果发现固定化菌种群对芘 (PYR)、苯并 (a) 芘 (BAP) 和茚并 (1,2,3-cd) 芘 (INP) 的降解率分别为 89.8%、66.9% 和 78.2%,且对 pH、温度和盐度的耐受性优于游离菌种。

因此,在生物反应器内选择合适的载体来为微生物提供相对稳定的附着生长环境,分段改进生物反应器设计等方式,从而进一步提高前端石油烃类的降解效率,减轻后续工艺的污染和处理负荷,实现有毒高浓度含油废水的低

成本、高效处理。

4.3 微生物法与人工湿地相结合

人工湿地是一种有效的生态废水处理工艺,一般由人工基质和生长在其上的水生植物组成,形成基质-植物-微生物生态系统,基质、植物和微生物三者相互联系,共同形成稳定高效的生态污水处理系统。

有业内团队通过水平流人工湿地用来处理含有大量溶解性难降解有机物的重油采出水,通过定期监测出口污染物的浓度和芦苇的变化,发现湿地系统的平均去除率最高可达到 81%,且该采出水中的油类成分对芦苇本身的生理指标没有造成明显影响^[13]。

薛钧尹^[14]认为微生物对有机污染的降解在含油废水人工湿地系统中扮演着极其重要的角色,研究特别发现垂直潜流湿地系统对石油类能达到有更好更好的净化效果,总去除率的平均值可达到 97%。除了基质的前期吸附能力外,人工湿地系统经过长期运行,降解油类的微生物菌群种类和结构在含油废水环境中均趋于稳定后,再逐步降解石油类污染物,最终达到持续性稳定高效地去除油类污染物的目的。

早期石化行业工程中在干旱地区存在着很多废水蒸发池的设计,部分蒸发池因其表面被排出废水中的油类物质堆积成油膜覆盖而导致蒸发效果大大降低,造成水池容积满足不了蓄水要求而外溢污染环境。若此,可借鉴上述法将蒸发池改造升级为人工湿地系统,且主动引进高效降解油类的微生物菌种,可极大减少石化行业中含油废水对环境造成的污染,同时具有生态修复和营造自然景观等特点,也能够为工业化生产塑造良好的环境。

5 结语

在目前的研究中,可以发现通过筛选和驯化高效降解石油烃类化合物的微生物菌株群,增强微生物对石油烃类的降解能力。如兼顾不同分子量多环芳烃对碳源和氮源的选择及其规律,在最劣条件下培养菌种,提高生物菌种的降解能力和抗冲击性;考虑最佳投菌数量,从培养菌体所需经济成本和培养基营养物质的有限性来考虑,只有接种量合适时,石油的降解率才会高。未来或许还能通过基因工程技术改造微生物,缩短降解周期,进一步提高含油废水的处理效率,还需要业内人士投入更多的深入研究。

基于文章的分析,微生物法处理石化含油废水仍是工程实际运用中的优选方案。然而在以后的应用过程中,仍需要将研究工作集中在实际的生产运行参数上,例如与高校及可靠的厂家开展合作,探寻培养行业内水质差异化可控的微生物菌种,增强微生物降解的稳定性,固定化微生物菌群种类等,才能更高效地推广于实际应用中。

因此,进一步研究微生物法处理石油烃类废水的机理,优化工艺参数,开发更优的新型微生物菌种,实现更绿色的处理性能和更高的去除效率对于含油废水可持续性处

理具有重要意义。

[参考文献]

- [1] 奚竹青. MBR 工艺在煤直接液化项目有机废水处理中的应用[J]. 煤化工, 2018, 46(4): 20-24.
- [2] 李法云. 污染土壤生物修复理论基础与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] 孙广根, 陈美玲, 张会宁, 等. 微生物法处理石化含油废水研究进展[J]. 水处理技术, 2023, 49(8): 1-7.
- [4] 罗皓丽, 李海红, 马倩. 产表面活性剂石油降解菌的筛选鉴定及修复效能[J]. 环境工程, 2024, 42(3): 199-206.
- [5] 徐虹, 章军, 刘陈立, 等. PAHs 降解菌的分离、鉴定及降解能力测定[J]. 海洋环境科学, 2004(23): 61-64.
- [6] 孙明明, 滕应, 骆永明. 厌氧微生物降解多环芳烃研究进展[J]. 微生物学报, 2012, 52(8): 931-939.
- [7] 姚宇, 李皓, 孟范平. 环境因子对红胞藻 JZB-2 降解海水中对二甲苯的影响[J]. 中国环境科学, 2023, 43(1): 181-189.
- [8] ZHANG C, LU J, WU J, et al. Removal of phenanthrene from coastal waters by green tide algae *Ulva prolifera*[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 609(13): 22-28.
- [9] Weiwei Chen, Yachao Kong, Junde Li, et al. Enhanced biodegradation of crude oil by constructed bacterial consortium comprising salt-tolerant petroleum degraders and biosurfactant producers[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2020, 154(1).
- [10] 徐新阳, 谷妮娜. 含油废水处理微生物的化学包埋法固定化工艺[J]. 东北大学学报, 2007, 28(9): 1329-1332.
- [11] 朱文芳, 李伟光. 微生物固定化技术处理含油废水的研究[J]. 工业水处理, 2007, 27(10): 44-46.
- [12] Kaili Qiao, Weijun Tian, Jie Bai, et al. Removal of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by a microbial consortium immobilized in magnetic floating biochar gel beads[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 159(2): 111489.
- [13] Guodong Ji, Tieheng Sun, Qixing Zhou, et al. Constructed subsurface flow wetland for treating heavy oil-produced water of the Liaohe Oilfield in China[J]. *Ecological Engineering*, 2002, 18(4): 459-465.
- [14] 薛钧尹. 含油废水人工湿地系统微生物研究[D]. 江苏: 中国矿业大学, 2015.

作者简介: 王成芳(1982.8—), 毕业院校: 中国石油大学(北京), 所学专业: 环境工程, 当前就职单位: 中国石油工程建设有限公司西南分公司, 职称级别: 工程师, 执业资格: 注册公用设备工程师(给水排水)。