水解酸化--缺氧生物法处理油田废水的机理

闻 岳,黄翔峰*,裘 湛,章非娟,周 琪 (同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘要:采用水解酸化-缺氧生物法对经物化预处理的油田废水进行试验研究.当进水 COD 为 190~230mg/L,水解酸化段和缺氧段停留时间 分别为 10,48h 时,出水 COD 为 75~83mg/L.运用 GC/MS 分析油田废水有机污染物在工艺流程中相对组分变化的规律,表明水解酸化和缺氧 法处理油田废水时有协同作用,可有效降解废水中酚类化合物、酮类化合物、芳烃和 BTEX.运用 PCR-DGGE 技术,考察不同生物反应器内 微生物种群及其分布特征,初步确定水解酸化和缺氧反应器内的优势菌种.

关键词:水解酸化;缺氧;油田废水;BTEX;PCR-DGGE

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2006)03-0288-05

Mechanism of oilfield wastewater treatment with hydrolysis acidification anoxic biological processes. WEN Yue, HUANG Xiang-feng^{*}, QIU Zhan, ZHANG Fei-juan, ZHOU Qi (State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuses, Tongji University, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2006,26(3): 288~292

Abstract: The hydrolysis acidification anoxic biological processes were applied to treat oilfield wastewater pretreated with physical and chemical technique. When the COD of influent water was 190~230mg/L, and HRT was 10, 48h respectively in the hydrolysis acidification and anoxic stage, the COD of effluent water was 75~83mg/L. The GC/MS was used to analyze the changes of relative component of main organic waste in technique process indicating that phenolic and ketonic compounds, aromatic hydrocarbon and BTEX could be degraded effectively when there existed the coordinative action of hydrolysis acidification and anoxic treatment of oilfield wastewater. In different bioreactor the microbial community and its distribution character were impacted using PCR-DGGE technology, and the predominant bacteria species in the hydrolysis acidification and anoxic reactors were determined preliminary.

Key words: hydrolysis acidification; anoxic; oilfield wastewater; BTEX; PCR-DGGE

目前,国内油田普遍采用"隔油-混凝-过滤" 工艺处理油田废水,对于废水中石油类、悬浮物 等杂质去除效果较好,但对溶解性石油类和 COD 去除效果不理想,尚未达到污染物排放标准^[1].近年 来国外一些油田将生化法引入处理流程^[2],但研 究结果差异较大^[3-7].本试验对经物化处理后的 油田废水,采用水解酸化-缺氧生物法工艺处理, 运用 GC/MS 分析废水中有机污染物在工艺流程 中的相对组分变化规律,以考察水解酸化-缺氧 生物法工艺中有机污染物迁移和降解规律.并运 用 PCR-DGGE 技术,考察不同生物反应器内微生 物种群及其分布特征;初步确定不同生物反应器 内优势菌种.以期揭示微生物净化油田废水的内 在机理,为提高生物法处理油田废水的处理能力 提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 试验水质与接种污泥

试验用水为新疆油田某原油污水处理站经 过隔油-混凝沉淀后的出水,现场采集后置于 4℃ 下保存.废水水质为 pH 8.0,石油类,COD,TN,TP, 矿化度分别为 3.68,190~230,6.08,0.12,8280.60mg/L, 按 COD:N:P=100:5:1 向试验用水中投加 NH₄Cl 和 KH₂PO₄.

接种污泥取自上海市炼油厂、金山石油化工 厂和曲阳水质净化厂的二沉池回流污泥,MLSS 分别为 3.8,3.6,3.4g/L, MLVSS/MLSS 分别为 0.83,

收稿日期: 2005-10-14

基金项目:新疆维吾尔族自治区科技攻关和重点科研项目 (200432109-2);上海市科委西部开发科技合作资助项目(045458058) *责任作者,讲师,hxf@mail.tongji.edu.cn

0.78, 0.82,按照体积比1:1:1 混合均匀后投加于水 解酸化反应器和缺氧反应器,投加量均为反应器 有效体积的 30%.

1.2 试验装置与方法

反应器均采用有机玻璃柱制成,水解酸化反 应器和缺氧反应器串连运行.水解酸化反应器内 径 90mm,高度 900mm,有效高度 850mm,有效容 积5.4L,内置组合填料9个,连续运行;缺氧反应器 内径 80mm,高度 500mm,有效高度 400mm,有效 容积 2.0L,间歇运行.2个反应器置于恒温箱内,控 制温度 40±1℃.改变水解酸化与缺氧反应器的水 力停留时间(HRT),监测水解酸化段工况 H1, H2, H3,缺氧段 H1-A1, H1-A2,H1-A3, H2-A3, H3-A3 不同工况下的处理效果.

1.3 分析方法

1.3.1 常规指标 pH值用 Model AB15 精密酸度 计测定;BOD₅ 用美国 Enovi 公司的 HI99724A-6 型 BOD 仪测定;其余指标参照文献[8].

1.3.2 GC/MS 水样的预处理 准确量取工况 H3-A3 的进水、水解酸化段和缺氧段出水各 1000mL,加入10.0µg 三溴联苯和100.0µg 薄荷醇 作内标,用 10%NaOH 溶液调节 pH≥11,分别用 50mL 二氯甲烷萃取3次,以萃取其中的碱中性有 机成分.水相再用 10mol/L H2SO4 调节 pH≤2,按 上述方法萃取其中的酸性有机成分.合并萃取液, 加入适量无水 Na2SO4干燥过夜,K-D 蒸发器浓缩 至 1.0mL.取 1.0µL 作 GC/MS 分析.

1.3.3 GC/MS 检测条件 Finnigan Voyager 气相色谱-质谱联用仪,色谱柱为 HP-5 石英毛细管柱(30m×0.25mm,0.25µm);柱温 50℃,保持 2min, 10℃/min 升温至 300℃,保持 10min;汽化温度 250℃;载气He 流量为 1.0mL/min;分流比 15:1;质谱检测器为 EI 源,电子能量 70eV,源温 200℃;扫描范围为 41~450amu;质谱标准库为 NIST 库+NBS 库.

1.3.4 活性污泥总 DNA 的提取 样品 1,样品 2 分别取自于工况 H3-A3 水解酸化段和缺氧段进 入稳定状态后的污泥.参照文献[9]提取活性污泥 总 DNA.

PCR 反应体系为 39µL ddH₂O,5µL 10*反应 缓冲液,1µL PCR 引物 P1,1µL PCR 引物 P2,1µL dNTP,1µL Taq 酶,2µL 模板.PCR 扩增程序为 94℃ 预变性 5min;94℃变性 45s,72℃引物延伸 90s, 60℃引物复性 45s,30 个循环;72℃终延伸 20min. 1.3.6 DGGE 分析 参照文献[11],改进 DGGE 条件,用 DGGE 仪(Bio-RAD)电泳分离 DNA,制备 变性梯度凝胶,使其变性梯度为 30%~60%.使用 的电泳缓冲液为 1*TAE,电压 150V,60℃,电泳 5h, 溴乙锭染色 20min.切下目标条带,转移至微量离 心管,用吸头挤碎,加入 30µL TE (pH 7.6)溶解.重 新进行 PCR 扩增,参照步骤 1.3.5.

1.3.7 测序 由上海博亚生物公司完成.

2 结果与讨论

2.1 工艺参数的确定

水解酸化最佳 HRT 可用 BOD₅/COD 判断, 废水经水解酸化后,BOD₅/COD 越高,则其出水越 容易被后续缺氧段的缺氧菌降解^[12].由表1可见, 当水解酸化段 HRT 为15h 时,其 COD 去除率达 45%,BOD₅/COD 仍为 0.20,可见水解酸化段的 HRT 取15h 时效果最佳.

由表 1 可见,经 3 种负荷水解酸化处理后,其 后续的缺氧段出水 COD 均能达到排放标准^[1], 容积负荷对 COD 的去除影响较小.缺氧段 COD 的去除效果主要取决于水解酸化出水的可生化 性,即反硝化的碳源质量.由此可见,水解酸化段 容积负荷可选用小于 0.487kg COD/(m³·d),缺氧段 容积负荷小于 0.061kgCOD/(m³·d),即工况 H3-A3, 既可实现出水 COD 达标,又可减少反应器容积, 降低工程投资.

Table 1 The operational condition and results of process experiment											
工 况	HRT	容积负荷	pH 值		NO3-N(mg/L)		出水 NO2-N	COD			
	(h)	$[kgCOD/(m^3 \cdot d)]$	进水	出水	进水	出水	(mg/L)	进水(mg/L)	出水(mg/L)	去除率(%)	总去除率(%)
H1	20	0.235	7.8~8.4	8.0~8.6	n.d.	n.d.	n.d.	196±8	98±10	50±3	
H2	15	0.326	7.8~8.4	8.0~8.6	n.d.	n.d.	n.d.	204±12	110±9	45±5	
H3	10	0.487	7.8~8.4	8.0~8.6	n.d.	n.d.	n.d.	203±10	121±4	40±2	
H1-A1	48	0.054*	8.2	8.4~8.6	200	n.d.	4.5±0.2	107±6	79±7	26±4	60±3
H1-A2	48	0.049*	7.0	7.8~7.9	200	n.d.	4.4±0.1	98±10	75±6	23±4	62±3
H1-A3	48	0.051*	6.5	7.6~7.8	200	37±5	3.9±0.2	102±2	68±5	33±4	65±3
H2-A3	48	0.055*	6.5	7.6~7.8	200	47±4	3.8±0.2	110±9	66±4	40±2	66±3
H3-A3	48	0.061*	6.5	7.6~7.8	100	n.d.	3.8±0.2	121±4	78±3	35±3	60±3

各工况运行条件及结果

表 1

注: H3-A3 出水委托上海市杨浦区环境监测站检测,出水悬浮物,石油类,挥发性酚,硫化物分别为 23,0.165,0.0043,0.0086 mg/L;各工况 DO <0.1mg/L,工况 H1,H2,H3 的 BOD₅/COD 分别为 0.14,0.20,0.12;48h 为缺氧段 HRT,*为表观容积负荷;n.d.为未检出

2.2 污染物质迁移降解

试验结果以样品的重现色谱图经图库检索 并参考标样而定性,以仪器对十五烷的响应值 (特征离子峰面积)确定相对含量.

由图 1 可见,废水中的有机物以 C6~C9为主, 分子量主要集中在 100~140、碳原子数与分子量 的分布相对集中.水解酸化段出水的有机物组成 与进水类似,其 COD 降解率约为 40%,说明该段 对 C6~C9的有机物均有较好的降解能力,其中,对

C₆、分子量为 100 左右的有机物降解能力最佳. 缺氧段出水中的有机物组成也与进水类似,其 COD 降解率约为 35%,C6~C9 的有机物得到进一 步的降解.其中对 C₉、分子量为 140 左右的有机 物降解能力最佳.此外,在缺氧段,C10、C14、C16、 分子量为 200、300 区域的有机物也得到进一步 的降解,表明水解酸化段和缺氧段中微生物的种 类及其利用的电子受体不同,对有机污染物的降 解转化也不同,两者在处理采油废水时有协同作用.





由表2可见,废水经水解酸化-缺氧工艺处理 后有机组成发生了较大的变化,酚类化合物、酮 类化合物、芳烃得到不同程度降解转化.在水解 酸化段,酮类、芳烃得到较好的降解,出水中醇类 和酸类的相对组成提高,说明在该段确实发生了 有机物水解和酸化,芳烃大幅度的降解和出水烯 烃比例的提高证实了在厌氧条件下,兼氧酸化菌 确有特殊、高效的酶系统可将芳烃上苯环开环降 解.在缺氧段,酚类、烯烃和醚类化合物降解明显, 此外,烷烃类和含氮化合物在水解酸化段出水和 缺氧段出水中的比例均有不同程度的增加,表明 该工艺对这 2 类有机物的降解能力相对较差.与

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

文献[13]中报道的数据相对比可知,与好氧段相 比,烷烃在缺氧段不易生物降解,含氮化合物在缺 氧条件下也不易被无机化.

表 2 不同时段废水的有机物组成(%)

Table 2The analysis of wastewater component in
different phase (%)

化合物类型	进水	水解酸化段出水	缺氧段出水
酚类	14.01	21.65	4.49
酮类	32.87	8.90	6.84
醇类	23.92	26.50	46.66
酸类	0.35	1.25	0.89
醚类	1.71	1.78	n.d.
芳烃	12.34	1.50	3.08
烷烃	10.09	15.45	19.76
烯烃	0.12	11.20	0.71
含氮化合物	4.58	8.00	13.40
其它	n.d.	3.77	4.16

注:n.d.为未检出

以化合物响应值与内标物响应值的比值为 单位,表3列出了废水经水解酸化-缺氧工艺处理 后检出的 BTEX(苯、甲基苯、乙基苯和二甲基 苯,典型的石油污染物质)降解情况.由表 3 可见, 水解酸化段可以很好地降解甲苯、间二甲苯和邻 二甲苯,其中对间二甲苯和邻二甲苯的去除效果 尤佳.

表3 废水中 BTEX 的降解

Table 5	The degradation of BTEA in wastewater

项目	甲苯	间二甲苯	邻二甲苯
进水	0.335	1.074	0.323
水解酸化出水	0.234	n.d.	n.d.
缺氧出水	0.119	n.d.	n.d.

注: n.d.为未检出

2.3 优势菌种的鉴定

2.3.1 活性污泥总 DNA 的提取 从2个活性污泥样本中提取的 DNA 通过 1%的琼脂糖凝胶电泳检验.通过 SmartView 软件分析,提取出的 DNA 片段大小约为 5~6kb.电泳结果显示,本研究采用的提取方法可以顺利组成复杂的环境样本中提

取出的 DNA 片段.

2.3.2 总 DNA 的 16S rDNA 片段扩增结果 采 用琼脂糖凝胶电泳,可分离 0.1~60.0kb 的核酸片 段.污泥样品中获得的总 DNA 进行 16S rDNA 片 段 PCR 扩增,均获得特异扩增片段,大小在 240bp 左右,证实为 16S rDNA V3 区特异性片段.

2.3.3 变性梯度凝胶电泳分离扩增的 16S rDNA 片段结果 用LG产台式冷冻干燥机浓缩 16S rDNA 片段 PCR 产物 3~4h 后,通过变性梯度凝胶电泳, 分离得若干条带(图 2).



图 2 16S rDNA 的 DGGE 分离结果 Fig.2 16S rDNA separated by DGGE

2 种活性污泥样本的 Shannon-Wiener 多样 性指数分别为 5.5926 和 5.2407,由此可见,在生物 反应器进入稳态后,水解酸化反应器的微生物多 样性较高,而生物菌落优势度较低,缺氧反应器的 微生物多样性较低,但生物菌群优势度较大.2 个 反应器在启动时接种了相同来源的污泥,但由于 进水水质不同,且缺氧段投加了硝酸盐,反应器内 主要生化反应的电子受体不同,在不同的环境选 择下,原有的微生物群落结构发生了显著的变化, 造成了反应器之间在微生物相上的差异.

的提取方法可以顺利组成复杂的环境样本中提 2.3.4 序列分析结果 将 2 个活性污泥样本割 © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

胶后的几条片段(图 2),进行 PCR 扩增并进行测序.通过 NCBI 比对,选取序列最为接近的部分菌种.对2个反应器中优势菌种16S rDNA进行序列分析,可初步判断水解酸化反应器中优势菌种有Forest soil bacterium、Gemmatimonadetes bacterium、Oscillatoria amphigranulata strain、Acaryochloris sp.和 Acaryochloris marina strain,缺氧反应器中优势菌种有Cellvibrio sp.、Alpha proteobacterium、Halomonadaceae bacterium、Bacteroidetes bacterium、Thermotogales bacterium、Beta proteobacterium、Forest soil bacterium、Gemmatimonadetes bacterium和Thauera sp..

3 结论

3.1 水解酸化-缺氧法对经物化预处理后的油 田废水具有理想的处理效果,缺氧段各工况的出 水 COD 均能达到排放标准.水解酸化段 HRT 为 10h 时,容积负荷可选用小于 0.487kg COD/(m³·d), 缺氧段容积负荷小于 0.061kgCOD/(m³·d).

3.2 水解酸化-缺氧法在处理油田废水时有协同作用,在水解酸化段中酮类、芳烃得到较好的降解,缺氧段中酚类、烯烃和醚类降解明显.水解酸化-缺氧工艺对 BTEX 有较好的降解能力.

3.3 研究所采用的提取方法、PCR 反应体系的 设定及其 DGGE 的操作对于成分复杂的污泥样 本中微生物种群动态的分析是可行的.对 2 个反 应器中优势菌种 16S rDNA 序列分析,可初步判 断水解酸化段和缺氧段优势菌种属.

参考文献:

- [1] GB 8978-1996,污水综合排放标准 [S].
- [2] 闻 岳,章非娟,余志荣.稠油废水处理再生后回用热采锅炉的研究 [J]. 给水排水,2004,30(1):43-45.
- [3] 项 勇,常 斌.悬浮和附着生物厌氧-好氧污水处理技术的应用
 [J].油气田地面工程,2001,21(1):50-60.
- [4] Tellez G T, Nirmalakhandan N, Jorge G L. Evaluation of biokinetic coefficient in degradation of oilfield produced water under varying salt concentrations [J]. Water Research, 1995, 29(7):1711–1718.
- [5] Tellez G T, Nirmalakhandan N, Jorge G L. Performance

hydrocarbons from oilfield produced water [J]. Advances in Environmental Research, 2002,6:455-470.

- [6] 竺建荣,沈海铭,汪诚文,等.厌-好氧交替工艺处理辽河油田废水 的试验 [J]. 环境科学,1999,20(1):62-64.
- [7] 邓 波,祝 威.生化法处理高温、高盐油田采出水 [J]. 中国给 水排水,2003,19(4):76-78.
- [8] 国家环境保护局.水与废水监测分析方法 [M]. 北京:中国环境 科学出版社,1998.
- [9] 陈 灏,唐小树,林 洁,等.不经培养的农田土壤微生物种群构成及系统分类的初步研究 [J]. 微生物学报,2002,42(8): 478-483.
- [10] Ian S Waite, Anthony G O'Donnell, Andrew Harrison, et al. Design and evaluation of nematode 18S rDNA primers for PCR and denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) of soil community DNA [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2003, 35:1165–1173.
- [11] Nico Boon, Wim De Windt, Willy Verstraete, et al. Evaluation of nested PCR-DGGE with group-specific 16S rDNA primers for the analysis of bacterial communities from different wastewater treatment plants [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2001,39: 101–112.
- [12] 张自杰.废水处理理论与设计 [M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2003.
- [13] 闻 岳.生物法处理油田废水技术研究 [D]. 上海:同济大学环 境科学与工程学院,2004.

作者简介:闻 岳(1974-),男,江苏南京人,同济大学博士研究生, 主要研究领域为水污染控制与资源化及受污染水体的生态修复.发 表论文5篇.

evaluation of an activated sludge system for removing petroleum. © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net