

治 理 技 术

微生物菌剂强化处理油砂

于 勇 勇¹, 丁 爱 中¹, 欧 阳 威², 许 增 德³, Valentina P Murygina⁴

(1. 北京师范大学 水科学研究院, 北京 100875; 2. 北京师范大学 环境学院, 北京 100875;

3. 中国石化集团 胜利油田规划设计院, 山东 东营 257000; 4. 莫斯科大学 化学系, 俄罗斯 莫斯科 119992)

[摘要] 研究了微生物菌剂对油砂的处理效果, 并通过第 15天和第 30天两次追加微生物菌剂和营养物质来加速分解石油类污染物。试验结果表明, 经过 56 d 的处理, 菌剂强化处理单元最终油去除率达到 47.4%; 添加营养物质和农家肥的对照单元油去除率为 23.6%, 证明土著菌种在得到适宜的营养和共代谢基质后降解了部分石油; 未做任何处理的原始油砂单元含油量基本没有变化。通过气相色谱-质谱联用分析表明, 微生物菌剂对于较少碳原子数的有机物质有较好的降解效果。处理单元中随着石油分解过程的进行, 系统 pH 会有一个明显的下降过程。通过对照单元细菌数的检测发现, 改善营养物质和氧含量, 可以提高土著菌种的石油降解性能。

[关键词] 油砂; 微生物菌剂; 土著菌; 气相色谱-质谱联用; 现场试验

[中图分类号] X53 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2006)03-0218-04

Enhanced Treatment of Oil Sand by Dominant Bacteria

Yu Yongyong¹, Ding Aizhong¹, Ouyang Wei², Xu Zengde³, Valentina P Murygina⁴

(1. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3. Institute of Design and Planning of Shengli Oil Field, SINOPEC, Dongying Shandong 257000, China; 4. Chemical Faculty, Moscow State University, Moscow 119992, Russia)

Abstract: The treatment of oil sand with dominant bacteria was studied. Dominant bacteria and nutrients were superadded at the 15th and 30th day to accelerate the degradation of oil. The results show that after 56-day treatment, the total removal rate of oil is 47.4% in the enhance treatment unit and 23.6% in the control unit with nutrients and farmyard manure, which means the aboriginal bacteria can degrade a part of oil with proper nutrients and cometaoilsn substrate. Contrastively, the oil content of original unit without any treatment is almost no significant reduction. The GC-MS analysis shows that the dominant bacteria have better degradation effect on organic compound with less carbon atomicity. The pH value is dropped evidently with the degradation of oil. With the detection of bacterial content in the control unit, it is found that the oil degrading capability of aboriginal bacteria can be increased by adjusting the content of nutrients and oxygen.

Key words: oil sand; dominant bacteria; aboriginal bacteria; gas chromatogram mass spectrum; field test

油砂是沉淀于油田采出液传输管线和处理器、处理池、储油罐、沉降罐等底部的含油污泥, 其中石油成分主要有三环芳香烃、沥青、重油等^[1], 难以自然分解, 直接堆放将给环境带来严重危害。我国在油砂处理方面的研究主要是如何分离油砂及清除储罐中沉砂的物理分离、提取^[2,3], 以机械清洗法为主^[4]。而油砂污染最终治理方面的研究很少, 造成

我国大量石油开采过程中剩余油砂堆积。国外对油

[收稿日期] 2005-11-04; [修订日期] 2005-11-23。

[作者简介] 于勇勇(1982—), 女, 黑龙江省肇东市人, 硕士生, 主要从事水污染治理与土壤污染治理研究。电话: 010-58807101; 电邮: yuyong0223@you.com。

[基金项目] 国家重点科技攻关项目(2002BA516A03)。

砂分离的研究以添加化学试剂为主^[5,6],在后续处理方面以生物降解的研究较多。Owens等^[7]研究表明,在气温较低的环境中,生物修复能取得较好的效果;Sergy等^[8]在石油污染的海岸进行原地油砂的生物修复试验,采取翻耕、添加营养物质等措施来提高石油的降解效果。

由于微生物强化分解处理具有成本低、易操作、作用持久等优点,逐步成为油砂最终处理的研究和应用热点。本工作利用分离、培养的石油强化分解菌剂对现场油砂进行处理,取得了较好的效果。

1 试验部分

1.1 油砂的来源及组成

所用油砂取自胜利油田采油沉降灌,棕黄色,含大块石油泥团,其中总氮、总磷、总钾、总盐、有机质、油的质量分数分别为 0.21%, 0.17%, 0.57%, 2.15%, 11.15%, 10.55%。由于氮与磷质量比小于 5:1,不满足微生物正常生长需求,因此通过投加营养液来改善氮磷比,以满足微生物生长所需的营养物质。

1.2 材料和仪器

尿素,氮质量分数 46%;磷酸二氢钾,分析纯;微生物菌剂(Rhoder)为俄罗斯莫斯科大学化学系提供,由石油污染土壤土著菌种 *Rhodococcus* 中两种对人类及动植物无害的高活性菌组成,为粉末状物质,在 pH 6~8 时活性较高。

F-20 型 pH 计,北京屹源电子仪器科技公司生产;Trace2000 型气相色谱(GC)仪和 Voyager 型质谱(MS)仪均为美国 Finnigan 公司生产,气相色谱柱为 DB-1 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),m/z 为 30~680。

1.3 试验过程

菌液制备:使用前,将 200 g 粉末状微生物菌剂溶解于 20 L 的 10 L 水中,放置 2 h 以使菌体复活,配制成高浓度菌液,待用。

营养液制备:将 1 kg 尿素、50 g KH_2PO_4 溶解于 10 L 水中。

试验分为微生物菌剂强化处理单元(简称强化处理单元)、对照单元和原始油砂单元(简称原始单元)3个单元进行:(1)微生物菌剂强化处理单元,是将 750 kg 油砂、15 kg 锯末(含湿量为 23.7%)、150 kg 发酵后农家肥均匀混合,堆成高 0.2 m、长 3.0 m、宽 2.0 m 的长方体。将 10 L 菌液、10 L 营养液一次性均匀喷洒在堆体上,翻堆一次,仍保持原长方

体形状,充分混合后油质量分数为 9.41%。在翻堆过程中洒水,保持含湿量为 10%~15%,在表面覆盖草席,隔绝阳光,保证微生物的正常生长。(2)对照单元,是将 200 kg 油砂、4 kg 锯末(含湿量为 23.7%)、40 kg 发酵后的农家肥均匀混合后堆成高 0.2 m、长 1.6 m、宽 1.0 m 的长方体,喷洒 2.5 L 水和 2.5 L 营养液,并进行翻堆处理。(3)原始单元,是将 200 kg 油砂堆成高 0.2 m、长 1.6 m、宽 1.0 m 的长方体。

试验过程中,每隔 3 d 对 3 个处理单元分别取样进行测试,并对 3 个处理单元都进行翻堆和洒水,以实现微生物与石油、营养物质的充分接触。为保证添加的外源微生物在系统中的优势地位,维持其降解能力,在试验进行的第 15 天和第 30 天分别对强化处理单元追加喷洒 10 L 菌液和 10 L 营养液,对照单元则喷洒 2.5 L 水和 2.5 L 营养液,原始单元不添加任何物质。

1.4 分析方法

含油量采用重量法测定^[9],沸点为 60~90 的石油醚作萃取剂;pH 采用土壤 pH 测量方法^[10],将油砂试样干燥后,添加 5 倍蒸馏水完全混合,在 30 min 后用 pH 计直接测量;微生物数量采用平板计数法;GC-MS 分析测试条件:50 °C 开始,以 10 °C/min 升至 200 °C,再以 5 °C/min 升至 290 °C,保持 15 min,质谱与气相色谱连接温度为 250 °C;分析试样为重量法形成的石油再溶解于 150 mL 石油醚中,分析时将 20 mL 试样浓缩至 3 mL,进样体积为 0.8 μL。

2 结果与讨论

2.1 微生物强化处理对含油量的影响

试验过程中含油量变化情况如图 1 所示。由图 1 可看出,在整个试验过程中对照单元和强化处理单元的含油量均呈持续减少趋势。经过 56 d 的处理,强化处理单元的石油降解效果最为明显,油质量分数下降至 4.95%,油去除率达到 47.4%,而对照单元油去除率最高为 23.6%,原始单元含油量基本未变。从图 1 可看出,强化处理单元中,含油量在初始阶段下降明显,30 d 后下降趋于缓慢,但此时微生物数量并没有明显减少(表 1),表明经过一段时间的强化分解后,相对容易降解的组分已经很少,剩余为微生物较难分解的组分。而对照单元处理效率高于原始处理单元,是因为添加的锯末、农家肥和营养物质可以提高土著菌种的石油降解能力。

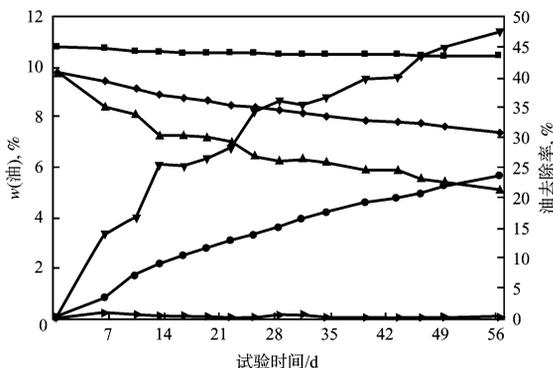


图 1 试验过程中含油量变化情况

含油量: 对照单元; 强化处理单元; 原始单元
油去除率: 对照单元; ▽ 强化处理单元; ◀ 原始单元

在试验的第 15天和第 30天对强化处理单元追加菌剂后,进行微生物数量的检测,结果如表 1 所示。

表 1 微生物数量的变化

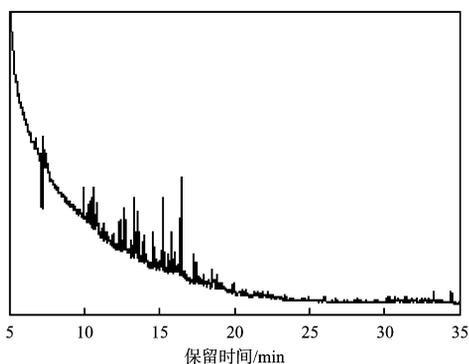
时间 / d	细菌总数 / (个 · g ⁻¹)	
	强化处理单元	对照单元
1	3 × 10 ⁹	1 × 10 ⁷
23	9 × 10 ¹¹	1 × 10 ¹⁰
33	2 × 10 ¹⁰	3 × 10 ⁹
45	1 × 10 ¹⁰	4 × 10 ⁸
58	4 × 10 ⁹	3 × 10 ⁸

在试验初期,由于提供了良好的生长条件,对照单元中的细菌总数由 1 × 10⁷个 /g增加到 1 × 10¹⁰

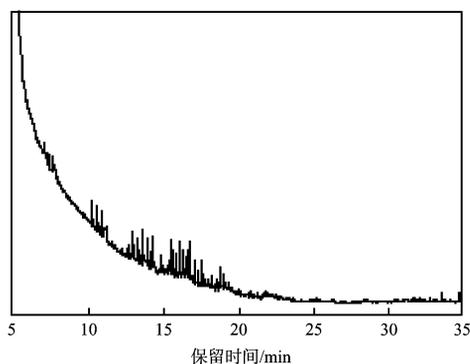
个 /g,因此油去除率较原始处理单元高;而强化处理单元添加 2次微生物菌剂后,细菌总数维持在较高的水平,在试验第 30~58天,没有再继续追加菌剂,但细菌总数仍为 4 × 10⁹个 /g,可见外来菌已经成为优势菌种,能保证强化处理单元持续降解油类污染物。

2.2 微生物菌剂对石油组分的影响

对强化处理 56 d 后的油砂 (油质量分数 4.95%) 和原始油砂 (油质量分数 9.41%) 中的石油进行了 GC-MS 分析 (图 2)。从图 2(a) 可看出,原始油砂中油的组分复杂,物质种类繁多,以碳原子数为 15~25 的直链烷烃的异构体和芳香族化合物为主,单一物质含量最多的是保留时间为 16.09 min 的正十九烷,其次是保留时间为 15.29 min 的正十七烷,再次是保留时间为 13.63 min 的 2,6,10-三甲基-十四烷。3 种物质在石油中的质量分数分别为 3.3%, 3.1%, 2.9%, 而处理后 [图 2(b)] 的质量分数分别为 2.2%, 2.1%, 1.7%, 这 3 种物质在微生物作用下得到了较好的降解。以正十九烷为例,处理前后的油砂试样中正十九烷质量分数分别为 0.311%, 0.101%, 去除率达到 67.5%。不同保留时间物质的去除率见表 2。从表 2 可知,随保留时间的延长 (有机物相对分子质量增大),微生物菌剂对不同保留时间的组分的去除率逐渐降低,即相对分子质量小 (保留时间短) 的物质容易分解。



(a) 处理前



(b) 处理后

图 2 微生物菌剂处理前后试样的 GC-MS 分析结果

表 2 不同保留时间物质的去除率

保留时间 / min	<8	8~11	12~15	16~20	21~31	>31
处理前不同保留时间的组分的质量分数 (w ₁), %	8.8	12.0	26.2	32.2	17.0	3.8
处理后不同保留时间的组分的质量分数 (w ₂), %	5.1	7.7	19.1	31.7	29.7	6.8
去除率, %	69.5	66.2	61.7	48.2	8.1	5.9

2.3 微生物强化处理对 pH 的影响

试验中,除初始 pH 偏高外,系统 pH 均在适宜

水平 (7.0~8.0) (图 3)。强化处理单元 pH 初期变化平稳,随着微生物降解过程,形成了多个明显的波

动过程。pH 的波动可以表征微生物进行了降解作用,这与 Marín 研究^[11]的石油分解过程中系统 pH 会有一个明显的下降过程相吻合。图 3 中 pH 在第 13 天和第 27 天下降明显,当第 15 天和 30 天追加菌剂后, pH 再次提高,表明追加的微生物菌剂成功地延续了微生物的降解作用。30 d 后强化处理单元 pH 与对照单元相比波动幅度较大,表明强化处理单元中菌剂仍然有一定的降解能力。

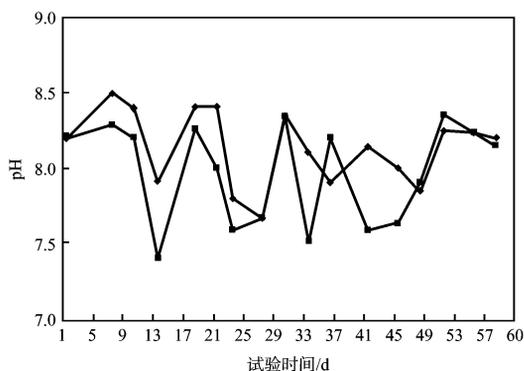


图 3 试验过程中 pH 的变化
对照单元; 强化处理单元

3 结论

a) 采用微生物菌剂强化处理油质量分数 9.41% 的油砂,取得了较好的效果,处理 56 d 后,油质量分数减小到 4.95%,油去除率为 47.4%,表明通过投加微生物菌剂强化处理石油生产中产生的油砂是一种简单、可行的处理途径。

b) 通过气相色谱 - 质谱的分析表明,油砂中的石油存在大量异构体和多环芳香族化合物;微生物菌剂对相对分子质量小的物质有良好的降解效果。

c) 对照单元的油去除率为 23.6%,表明添加了营养物质后改善了微生物生存条件,可以增加油砂

中的微生物数量,使石油降解率提高。

d) 通过 pH 监测分析表明,分解石油过程中 pH 会有一个明显的下降过程。在实际运用中,可通过测量 pH 判断修复进行的程度。

参 考 文 献

- 1 高志农,许东华. 青海油砂矿的物理化学特性. 分析测试学报, 2002, 21(6): 1~4
- 2 董克强. 原油沉降罐密闭清砂装置研究. 北京工业大学学报, 2001, 27(4): 476~478
- 3 寇杰. 大罐油砂自动处理工艺研究与装置设计. 石油机械, 2001, 29(11): 14~17
- 4 D·芬,谭程鹏,李长根. 柴油污染土壤的现场机械清洗法. 国外金属矿选矿, 2002, 4: 39~42
- 5 Schramm L L, Morrison C, Stasiuk E N. Some effects of chemical additions to nascent primary froth from the hot water flotation of bitumen from Athabasca oil sand. Fuel Process Technol, 1998, 56(3): 243~261
- 6 Hamza H A, Stanonik D J, Kessick M A. Flocculation of lime-treated oil sands tailings. Fuel, 1996, 2: 280~284
- 7 Owens E H, Sergy G A. The Reduction of stranded oil by in situ shoreline treatment options. Spill Science and Technology Bulletin, 2003, 6: 257~272
- 8 Sergy G A, Guérette C C. In-situ treatment of oiled sediment shorelines. Spill Science and Technology Bulletin, 2003, 6: 237~244
- 9 国家环保总局. 环境监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1986. 328~332
- 10 中华人民共和国地质矿产部. 土工试验规程. 北京: 地质出版社, 1992. 236
- 11 Marín S, Khodijah T. Bioremediation of coastal areas 5 years after the Nakhodka oil spill in the Sea of Japan: isolation and characterization of hydrocarbon-degrading bacteria. Environment International, 2004, 7: 911~922

(编辑 徐怡珊)

本刊“信息与动态”栏目征稿启事

为尽快传播国内化工环保技术、情报信息,推动化工环境保护事业的发展,本刊拟增加“信息与动态”稿件的比例,希望化工环保企事业单位的科研技术人员踊跃投稿。稿件内容包括:本企业、本单位化工三废治理技术、生产技术改进措施、科研成果和技术动态等,稿件字数 500 左右。

感谢广大读者、作者对本刊的支持与关注。

《化工环保》编辑部