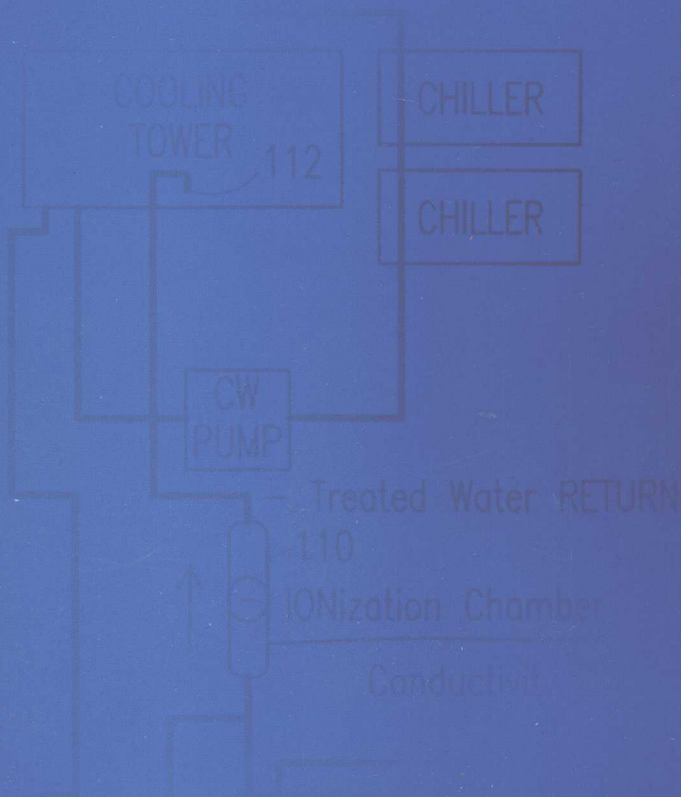
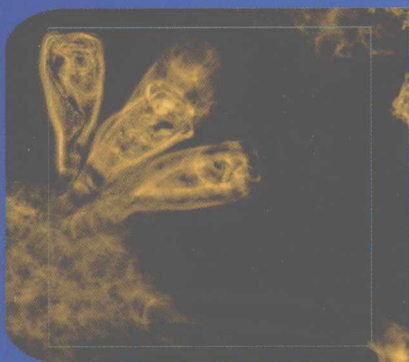


高盐度采油废水生物处理 技术研究与应用

张学洪 解庆林 王敦球 李艳红 游少鸿 等 著



科学出版社
www.sciencep.com

高盐度采油废水生物处理 技术研究与应用

张学洪 解庆林 王敦球 著
李艳红 游少鸿 等

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是作者最新研究成果的总结,从试验研究、工程实践等方面系统地
对高含盐采油废水的处理进行了介绍。采油废水不仅含有残留的烷烃、芳
烃和多环芳烃等石油类物质,而且还含有大量溶解性无机盐物质,如 Cl^- 、
 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 等,属于难处理废水。本书针对采油废水等高盐度难处
理废水提出了一种耐盐微生物驯化的新方法,通过微生物筛选、驯化、诱变
和固定化等手段,开展了生物强化技术处理采油废水的系统研究。以涠洲
岛采油废水为例,详细阐述了生物技术处理采油废水时微生物驯化、工艺选
择和工程设计等。本书最后介绍了涠洲终端处理厂采油废水处理站的完整
设计资料以及工程实施后采油废水处理效果。

本书理论联系实际,可供从事废水处理工作的工程技术人员、管理人员
以及高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

高盐度采油废水生物处理技术研究与应用/张学洪等著. —北京:科学
出版社,2009

ISBN 978-7-03-023987-7

I. 高… II. 张… III. 石油开采-废水处理:生物处理-研究 IV. X741.031

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 016872 号

责任编辑:任加林 / 责任校对:赵 燕

责任印制:吕春珉 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏志印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 3 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2009 年 3 月第一次印刷 印张:11

印数:1—1 500

字数:207 900

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

销售部电话 010-62134988 编辑部电话 010-62137026(BZ08)

版权所有,侵权必究

举报电话:010-64030229; 010-64034315; 13501151303

前 言

采油废水不仅含有残留的烷烃、芳烃和多环芳烃等石油类物质,而且还含有大量溶解性无机盐物质,如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 等。一方面,废水中所含溶解性盐类多,离子强度大,一般的微生物难以生长繁殖;另一方面,石油类有机化合物不易被微生物降解,排放到水体等自然环境中后也不易通过天然生态系统降解。因此,高盐度采油废水属于难处理废水。废水中的多环芳烃类物质具有强烈的“三致”作用,我国早已将其列入环境污染的黑名单中。近年来,随着经济发展对石油需求量的不断增长,石油勘探开发活动日趋增多,石油采油废水的外排量增大,但处理达标率很低,目前处理达标率为 50% 左右。石油和天然气企业在提供大量清洁能源和化工原料的同时也产生了严重的环境污染问题。如何有效治理开采和使用石油过程中造成的环境污染,已成为世界各国面临的重要课题。

在高盐度难降解工业废水治理方法的研究方面,从物理方法、化学方法,到物理化学方法,到生物化学方法的研究与应用,一步一步地寻求更好、更完善、更有效的方法。物理、化学方法的局限性使得生物治理的方法越来越受到青睐。大量的研究成果表明,生物方法具有十分巨大的潜力,是环境污染治理的最理想方法。但高盐度难降解工业废水进行生物处理面临了许多问题:①微生物适应程度有限,常规的培养不能用于有效处理含盐量大于 3%~5% 的废水,同时当受到无盐介质的影响时,培养的盐适应性很容易丧失;②微生物对离子强度变化反应灵敏,盐浓度在 0.5%~2% 之间的急剧变化能导致生物处理系统的破坏,即使是对驯化培养后的操作也要求恒定的离子组成,盐浓度的急剧变化对生物处理系统的负面影响比缓慢变化大得多;③生物降解受盐度影响明显,有机组分的生物降解率随着盐浓度的增加而下降,因此含盐废水应在较低的 F/M (有机负荷率) 条件下处理;④污泥沉降效率低,废水中的盐组分可减少原生动物和丝状细菌的数量,导致低的污泥沉降效率。这些都是制约生物方法在高盐度工业废水处理方面应用的主要原因。

桂林工学院环境工程学科长期致力于包括采油废水在内的水污染控制技术的研究与开发,先后承担了多项研究课题。为满足中海石油(中国)有限公司湛江分公司生产的需要,完成了涠洲终端处理厂污水生化处理系统的改造,自

2002年7月至2006年4月桂林工学院与中海石油（中国）有限公司湛江分公司进行了多次协商，先后确定了多项合作项目。本专著就是近年来著者研究成果的总结。

本书共分八章。第一章绪论，主要论述了高盐度采油废水的来源和特点、国内外高盐度采油废水的处理研究现状等。第二章阐述了耐盐微生物驯化的理论基础，并根据动力学原理，提出了一种耐盐微生物驯化的新方法。该方法设计进水中盐度对数值的变化与时间成正比，保证抑制作用均匀增加，克服传统方法盐浓度等比例增加、盐抑制作用驯化初期较大、后期较小的问题。通过应用新方法驯化出的污泥具有更强的耐受盐度冲击的能力，驯化过程中污泥的 COD_Cr 去除率更高、稳定性更强。第三章论述了高效菌株的筛选、诱变育种，并对选育出的高效菌株进行了初步的鉴定。第四章进行了高效菌株的除油试验，并确定了最佳的试验条件。第五章利用包埋固定法对筛选出的优势混合菌进行了生物强化处理研究。第六章进行了涠洲岛采油废水生物化学处理工艺研究，通过对城市污水处理厂消化污泥和活性污泥进行驯化，微生物可以适应 $\text{BOD}_5/\text{COD}_\text{Cr}$ 为 0.3 的涠洲岛采油废水，并对采油废水具有良好的处理效果。第七章采用“废水→ABR 反应器→SBR 反应器→过滤池→出水”的工艺对涠洲岛高盐度采油废水进行了现场中试研究，结果表明出水 COD_Cr 等指标可达到国家一级排放标准。第八章理论联系实际，将研究成果在实际工程中进行成功应用，采用“原废水→ABR 反应器→SBR 反应器→过滤池→出水”的工艺，设计建成了处理量为 $1000\text{m}^3/\text{d}$ 的涠洲岛采油废水处理站。废水处理站运行稳定，操作简单，处理效果好，耐冲击性强，取得了良好的环境效益和经济效益。

本书将多年来取得的科研成果融入编写中，内容由浅入深，具有较强的科学性、完整性、实用性和独立性。本书层次分明，章与章之间既有承合关系，又可独立成篇，都从实验方法、结果、分析等方面系统介绍了成果的实验过程和理论价值。本书既有作者自己大量的研究成果，又介绍了本领域国内外的研究成果和研究方法，资料非常丰富，读者能从中得到多方面的知识和信息，是一部值得一读的科学专著，对从事环境工程的专业人员及相关领域的研究人员了解该领域是很有帮助的，可供从事废水处理工作的工程技术人员、管理人员以及高等院校相关专业师生参考。

本书基础资料主要来自于作者承担的多项采油废水系列攻关项目的研究报告，在研究工作过程中得到广西区科技厅、中海石油（中国）有限公司湛江分公司和桂林工学院出版基金的资助和支持。本书著者为张学洪、解庆林、王敦球、李艳红和游少鸿。另外，参加该研究工作的还有曾鸿鹄、张华、黄明、许立巍、梁延鹏、陆燕勤、张琴、申泰铭、雷云、陈俊等以及桂林工学院 2002~2005 级环境工程和市

政工程专业的硕士研究生 10 余人。研究工作在广西环境工程与保护评价重点实验室完成,同时得到涠洲作业区的大力协助。本书也引用了前人的大量研究成果。在此,作者对上述单位和个人表示诚挚的谢意。

由于作者理论水平和实践经验有限,书中不足和差错在所难免,热忱希望读者批评指正。

目 录

前言

第一章 绪论	1
1.1 高盐度采油废水的来源和特点	1
1.2 高盐度采油废水处理的研究现状	3
第二章 耐盐微生物的驯化研究	13
2.1 驯化试验的理论基础与新驯化方案	13
2.2 活性污泥的耐盐驯化对比试验	17
2.3 土著耐盐细菌的碳源适应性驯化	26
2.4 小结	27
第三章 高效菌株的选育	28
3.1 高效菌株的筛选	28
3.2 高效菌株的诱变育种	31
3.3 细菌的初步鉴定	41
3.4 小结	43
第四章 高效菌株的除油试验	44
4.1 高效菌株处理采油废水试验	44
4.2 高效菌处理高盐度模拟含油废水试验	59
4.3 小结	67
第五章 包埋固定化生物技术处理高盐度采油废水的研究	69
5.1 包埋微生物固定化原理	69
5.2 试验方法	72
5.3 包埋条件对混合菌包埋固定化的影响	73
5.4 小结	79
第六章 涠洲岛采油废水生物化学处理工艺研究	80
6.1 活性污泥的驯化	81
6.2 高盐度采油废水好氧生物处理研究	86
6.3 厌氧处理试验研究	90
6.4 采油废水 UASB+SBR 联合处理技术研究	95

6.5 小结	104
第七章 涠洲岛采油废水现场中试处理研究	106
7.1 现场中试处理试验方案	106
7.2 现场中试处理的试验装置	107
7.3 现场中试处理的试验结果	108
7.4 小结	118
第八章 涠洲终端处理厂采油废水处理的工程实践	120
8.1 项目概况	120
8.2 污水处理工艺方案确定	122
8.3 废水处理站工程设计	127
8.4 工程调试与运行情况	139
8.5 工艺设备招标	144
8.6 建设工期	157
8.7 工程运行情况	157
第九章 主要研究成果	158
参考文献	160

第一章 绪 论

1.1 高盐度采油废水的来源和特点

1.1.1 采油废水的来源

高盐度废水是指含有有机物和至少 3.5% 的总溶解固体物 (total dissolved solid, 简称 TDS) 的废水。采油废水就是在开采和炼制石油的过程中产生的大量废水, 是常见的高盐度废水之一。原油及石油制品是交通运输、电力、机械制造等工业的重要能源, 也是石油化工、轻工、纺织和食品等工业所必需的原料。在石油开采过程中, 采出的原油含有大量的水分, 一般情况下含水率高达 70%~95%。采油废水主要是随原油一起被开采出来, 经过油气分离和脱水处理后脱出的废水。通常情况下采油废水经处理后作为注入水重新注入地下, 进行二次采油。然而, 随着油田开采期的延长, 尤其是到了油田开发的中后期, 采出原油的含水量越来越高, 分离后产生的采出水将大大超过注水量的需求, 剩余的采油废水必须排入环境。另外, 原油炼制的各种装置如电脱盐、蒸馏塔等都不断地排出大量废水。

近年来, 随着经济发展对石油需求量的不断增长, 石油勘探开发活动日趋增多, 石油采油废水的外排量增大, 但处理达标率很低, 目前处理达标率为 50% 左右。石油和天然气企业在提供大量清洁能源和化工原料的同时也产生了严重的环境污染问题。如何有效治理开采和使用石油过程中造成的环境污染, 已成为世界各国面临的重要课题。

1.1.2 采油废水的特点

采油废水经过了原油采集和初加工的整个过程, 废水中的杂质成分和油田性质、油层性质、原油采集工艺、原油输送条件等密切相关。尽管采油废水的水质极其复杂, 随油田的地理位置及开采、炼制工艺的不同而有较大的差别, 但采油废水普遍具有以下共同特点。

1. 含石油类等高分子难降解有机污染物

采油废水中一般含有溶解性的石油类。石油中包含多种烃类化合物, 按其结构又可分为烷烃、环烷烃和芳香烃。石油中所含的硫化化合物主要有硫醇 (RSH)、

硫醚 (RSR)、二硫化物 (RSSR) 和噻吩等, 有时还含有硫化氢 (H_2S)。石油中所含氧化合物主要有环烷酸 (环烷酸是指含有 11~30 个碳原子的羧酸) 和酚类 (以苯酚为主), 还含有少量脂肪酸。石油中所含氮化合物主要有吡啶、吡咯、喹啉和胺类 (RNH_2) 等。上述芳香烃、噻吩、吡啶和喹啉等均为高分子难降解有机物。

2. 含表面活性剂等多种有机化学药剂

由于在原油集输过程中需要添加降黏剂、破乳剂和絮凝剂等各种化学助剂, 这使废水的组成更加复杂。这类有机物或其演变产物最后都存在于废水中, 构成废水 COD_{Cr} 的一部分。这些化学添加剂绝大部分是有机高分子物质, 可生化性较差, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 小于 0.2, 难以被生物降解。据调查, 某终端处理厂为了取得良好的化学破乳脱水的效果, 向原油中加入的破乳剂多达六、七种, 包括聚乙二醇酯、低分子树脂衍生物、硫酸盐 (酯)、烷基醇胺聚合物、氧烷基酚和聚胺衍生物等。

3. 含盐度高, 具有一定的腐蚀性

采油废水在高温的油层中溶解了地层中的各种盐类和矿物质, 含有大量的无机阴、阳离子如 Cl^- 、 S^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等。海洋油田采出水中的氯离子浓度更高达上万或数十万 mg/L 。因此, 采油废水具有盐度高, 含生垢离子多, 有一定腐蚀性的特点。

4. 含杀菌剂

原油输集系统的厌氧环境及采油废水中丰富的营养物质, 使废水中易滋生各种有害细菌, 其中数目最大的一种是硫酸盐还原菌, 它可以把废水中的硫酸盐还原成为具有腐蚀性的硫化物, 导致输油管道和设备的腐蚀, 甚至产生污泥堵塞管道。采油工艺中一般要投加杀菌剂控制此类有害菌生长。因此, 废水中会有残留的杀菌剂存在。

1.1.3 采油废水的主要危害

采油废水排入水体后, 携带的石油类污染物漂浮于水面, 并迅速扩散, 可形成一层极薄的油膜, 阻止大气中复氧, 妨碍水生浮游生物的光合作用, 对水生植物产生严重的危害, 破坏水体的生态平衡。油膜还会堵塞鱼鳃, 使其呼吸困难直至死亡。微量的石油污染会导致水产品有异臭。废水中的有机物质在被水体中微生物降解过程中要消耗水中大量的溶解氧, 导致水体缺氧, 变黑发臭。废水中多种石油烃都是“三致物质”, 排入水体中难以自然降解或需要花较长的时间才会

被降解。石油烃类又会被鱼、贝类富集,从而通过食物链危害人体健康。

石油类污染物进入土壤后,高分子的石油烃黏着于土壤颗粒表面就会影响土壤的通透性,破坏土壤结构及土壤微生物的生存环境。同时在植物根系上形成一层黏膜,阻塞植物气孔,影响植物的蒸腾、呼吸和光合作用,引起根系腐烂。

石油进入人体后,能溶解细胞膜,干扰酶系统,引起人体肾、肝等内脏发生病变或诱发癌症。石油类污染物对人体健康的危害有以下几种类型:

1) 急性中毒,即与污染物接触后,很短时间即能产生明显的致毒作用。

2) 慢性中毒,或称蓄积中毒,是指生物体与此类有机物反复接触,使体内此类有机物的浓度蓄积到某一阈值,显示出毒性。比如氯仿、四氯化碳、多环芳烃等进入人体后,会对肝细胞引起化学损伤,从而使肝脏组织出现变性坏死。

3) 潜在毒性,即某些石油类有机物可能导致长远的遗传影响,对生物体细胞产生不可逆的改变,可诱发癌症、畸形、突变等效应,对人类产生严重的危害。

1.2 高盐度采油废水处理的研究现状

1.2.1 采油废水处理技术的现状

为寻找有效处理采油废水的途径,国内外环保工作者开展了大量的研究,并取得了一系列的成果。

1. 传统的初级处理技术

虽然各油田因地质条件、开发方式、油层改造措施、注水水质和集输工艺等的不同,油田采油废水的性质差异很大,但 20 世纪 90 年代以前国内外多数油田采油废水的处理都是以物理化学方法为主,处理工艺都是以传统的“老三套”工艺为基础的初级处理技术。该工艺由自然除油、化学混凝和过滤等物理化学处理技术组合而成,主要去除对象是以浮油、分散油形式存在的石油类和悬浮固体物质,处理后的出水主要用于油田回注。

(1) 化学混凝法

采油废水是溶胶和高分子的混合体系。在废水处理过程中加入无机或有机高分子絮凝剂,就会破坏污染物质的胶体稳定性、降低水中油类物质的乳化性,从而除去部分分散油和乳状油,达到处理废水的目的。化学混凝法操作简单、适应能力强,被广泛应用于采油废水的处理。混凝剂兼有混凝、破乳的功效,适合采油废水的初步处理,特别是污油及悬浮物含量很高的原油脱出水,处理效果明显,处理后的水质达到后续处理的进水要求,大大降低了废水后续处理的难度。

国内许多研究者已对该方法处理采油废水开展了大量研究,但不同性质的含

油废水,特别是对低含油废水用该方法处理效果差别很大。尽管混凝法去除悬浮物的效果较好,但 COD_{Cr} 的去除率并不高,一般难以达到排放标准。同时加入化学药剂会造成水的二次污染,产生大量含油污泥。

(2) 过滤法

过滤主要是利用滤料截留石油类和悬浮物等,从而达到去除污染物质的目的。过滤法除油效果良好,但对进水水质的 pH、温度、 COD_{Cr} 含量、石油类污染物的浓度及过滤速率等条件的要求较为严格。目前采油废水处理中较常用的滤料为核桃壳、石英砂等。在实际工作中,当单一的过滤器达不到预期的效果时,可考虑采用多级过滤。过滤法虽然较广泛地应用于采油废水的处理,但是滤料的非理想性孔隙分布,使处理效果有限,而且滤料容易流失、需要及时补充。

2. 采油废水的深度处理技术

随着油田的开采,油层的综合含水率提高,采油废水的产生量也不断增加,已超过注水量的需求,大部分要排放到环境中,这就对处理后废水中的污染指标提出了更高的要求。同时,我国大部分油田开采已经进入三次采油阶段,聚合物驱采出水含有大量表面活性剂,使得废水中油的乳化程度加剧,处理难度进一步加大。因此,在原有工艺基础上,研究以去除乳化油、有机物为目的深度处理技术,使采油废水的各项指标达到外排和回注要求,成为环境保护工作者的重要任务。近年来,在采油废水处理方面研究较多的深度处理技术有化学氧化法、吸附法、膜分离法、电解法、生物化学处理法等。

(1) 化学氧化法

化学氧化法就是在废水中加入强氧化剂,使废水中的无机还原物质和有机物质被氧化分解。目前,用于采油废水处理的氧化法主要有臭氧氧化法、 UV/O_3 氧化法、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化法和催化氧化等。氧化法一般是作为预处理技术或与其他方法联用。绥中某油田采油废水气浮后经臭氧氧化或吸附臭氧氧化后 COD_{Cr} 由原来的 628.1mg/L 降至 $280\sim 320\text{mg/L}$, 平均去除率为 31.9% 。

(2) 吸附法

吸附法就是利用吸附剂的多孔、比表面积大且表面疏水亲油的特性,使石油类经过物理或化学作用黏附在表面或孔隙内,从而达到除油的目的。一般吸附剂以煤灰、矿渣、果壳、黏土等为原料,经过炭化、活化或有机改性来扩大孔隙和提高表面亲油性,对一些大分子有机污染物的处理效果显著。近年来,在国内外被广泛地应用于采油废水的处理中。Ventures 将胺聚合物加入膨润土中制成改性的有机黏土颗粒吸附剂,对 Teapot Dome 油田的采油废水进行了吸附,出水再用粒状活性炭吸附柱进行吸附。经过两次吸附后,出水中总石油类、碳氢化合物、油脂和苯类物质的含量均小于 $0.5\mu\text{g/L}$ 。但吸附剂吸附容量有限,再生困

难,故吸附法处理成本较高。

(3) 膜分离法

膜分离法处理就是利用膜的选择透过性,由微孔滤膜将油粒拦截,从而对废水进行分离和提纯的技术。膜分离法具有不需加入其他试剂,不产生含油污泥,浓缩液可燃烧处理等优点。但该方法对废水的预处理要求严格,而且具有膜的清洗麻烦,膜污染会使膜通量降低等缺点。

(4) 电解法

电解法是用小间隙、高流速旋转电极装置对废水进行处理,去除乳化油及高分子有机物质的效果良好。电解法主要分为电解气浮法和电解絮凝法。前者利用电解水产生的 O_2 和 H_2 形成微气泡,进行气浮。后者采用消耗性电极,外加电压使电极氧化而释放出 Cl_2 和金属离子,对废水进行降解。侯士兵等采用石墨作阳极对含油废水进行电解气浮处理研究,在电流强度为 0.38A,电解时间为 28min,极间距为 1.5cm,原水 pH 为 7.1 的条件下进行电解气浮实验,废水除油率达到 93.59%。王车礼等采用电解絮凝浮选法处理某油田含油废水,在实验条件下电解 10min,废水中可脱除油的去除率大于 90%。随着电流密度的增加,废水中不可脱除油含量下降,加入少量的 PAC 有助于废水除油。在工程实际中,李海涛等用钨铈锰锡钛多元氧化物涂层钛电极做阳极,钛作阴极对某海洋油田产生的有机废水进行循环电解,将该废水降解至国家废水一级排放标准以下。但此方法能耗大,日处理能力较小,阳极钝化现象严重,产生的 Cl_2 具有刺激性气味,对人和环境有一定的毒害作用。

(5) 生物化学法

生物化学法就是利用微生物的代谢作用,使废水中呈溶解和胶体状态的有机污染物转化为稳定的无害物质。生物化学法主要分为好氧生物处理和厌氧生物处理两种,并发展出多种工艺。生物法处理采油废水具有运行能耗低,运行过程中不需添加化学试剂,不会对水体和周围环境造成二次污染,降解有机物彻底,最终降解产物为水和二氧化碳,出水水质稳定等优点,是今后采油废水处理发展前景较好的方法之一。

采油废水尤其是海洋石油采出水一般具有盐度很高、水质复杂、含难降解物质较多的特点,而高盐度对微生物具有较强的抑制作用,对含油废水进行生化处理前,应对其可生化性进行考察,并进行微生物的驯化和培养。 BOD_5/COD_{Cr} 大于 0.3 的废水可采用生化处理;否则,应考虑先提高其可生化性。其主要方法有接种嗜盐微生物,驯化培养污泥或采用水解酸化等。李秀珍等在活性污泥培养与驯化成熟后,将氯离子 $<10\,000\text{mg/L}$ 的采油废水直接进入 SBR 生物反应池进行生物处理, COD_{Cr} 去除率在 65.8%~78.0%之间。

1) 厌氧生物处理法,利用厌氧微生物菌体使废水中的有机污染物降解为二

氧化碳和甲烷等物质。厌氧处理一般经历两个阶段：酸发酵阶段和甲烷发酵阶段。酸发酵阶段是有机物在产酸菌的作用下，生成乙酸、丙酸和其他低级脂肪酸等中间产物。甲烷发酵阶段是在甲烷菌的作用下，将酸发酵阶段的产物进一步转化，生成二氧化碳和甲烷。对于中低浓度废水的厌氧生物处理，产生的甲烷等物质较少，一般只达到酸发酵阶段，厌氧生物处理主要起到提高废水可生化性的作用。

采油废水中的有机污染物大多属于难生物降解的高分子物质，经过厌氧处理，使之降解为低分子的酸和醇类，可提高废水可生化性。竺建荣等应用厌氧-好氧交替工艺处理辽河油田废水。首先在厌氧条件下将 COD_{Cr} 为 $360\sim 370\text{mg/L}$ 的油田废水降解至 COD_{Cr} 为 $130\sim 160\text{mg/L}$ ，再通过好氧接触氧化法二级处理，出水 COD_{Cr} 浓度可以保证在 100mg/L 以下。

2) 好氧生物处理法，在有氧条件下利用好氧微生物菌体把使废水中的有机污染物降解为二氧化碳和水等物质。主要的好氧生物处理方法有活性污泥法和生物膜法，并发展出多种工艺。

活性污泥法在采油废水处理中得到了广泛的应用。Gilbert 等用活性污泥法来处理某油田采油废水，当污泥停留时间为 20 天，悬浮固体浓度 (mixed liquor suspended, 简称 MLSS) 为 730mg/L 时，石油烃类的去除率为 $98\%\sim 99\%$ 。巴西的 Rio De Janeiro 等应用 SBR 工艺对油田采油废水进行处理实验，氨氮和苯酚类的平均去除率分别为 93% 和 65% ， COD_{Cr} 的去除率在 50% 以上。

生物膜法应用于采油废水处理的方法主要有生物滤池、生物流化床和生物接触氧化等。巴西的 Rio De Janeiro 将粗砂滤过的高盐度采油废水经纤维酯膜进行微滤，然后再进入用聚苯乙烯颗粒作填料的生物滤池内进行处理后， COD_{Cr} 、 TOC_{Cr} 和苯酚类的去除率分别为 65% 、 80% 和 65% 。为提高废水的处理效果，LiQingxin 用聚乙烯醇填料将原油降解菌细胞固定后再用于采油废水处理，将废水 COD_{Cr} 从 2600mg/L 降低至 240mg/L 。

3) 自然生物处理法，主要有氧化塘法和人工湿地法。辽河油田利用人工湿地处理重油采油废水，处理后的出水 COD_{Cr} 、 BOD_5 、总凯氏氮 (total Kjeldahl nitrogen, 简称 TKN) 和矿物油分别为 77mg/L 、 3.5mg/L 、 2.2mg/L 和 2.9mg/L 。自然生物处理法占地面积较大，适合于具有大面积荒地的地区采用。

总之，随着石油工业的不断发展和环境保护的需要，对采油废水的处理和回用的要求将会日益提高。由于采油废水水质的复杂性，一般采用复合工艺进行处理，而以生物技术为主体的综合处理技术具有广阔的研究与应用前景。

1.2.2 高盐度采油废水生物化学处理的研究现状

1. 国外高盐度工业废水生物处理研究

国外对高盐度废水的处理始于 20 世纪 40 年代。研究表明，高盐度环境下，

微生物代谢酶活性受阻,微生物生长速率减慢,产率系数降低。Kincanon 和 Gaudy 研究发现,盐浓度的降低对微生物造成的影响比盐浓度的增加更为严重。当在无盐污泥中加入 30g/L 的 NaCl 溶液时,BOD 的去除率降低了约 30%。然而,当在驯化好的能耐受 30g/L NaCl 溶液的活性污泥中加入无盐水,BOD 的去除率降低了约 75%。大幅度的盐度变化可引起细胞的急剧失水,从而导致溶液中可溶 COD_{Cr} 的增加。急剧的盐度变化对微生物的负面影响比盐度的逐渐变化要大。

Lukzack 和 Noran 研究了在活性污泥工艺中盐浓度上升到 20g/L 的影响,高的盐浓度导致低的 BOD 去除率和絮凝效率。同时,盐浓度也对硝化反应起着很大的副作用。

Kinner 等应用生物转盘(rotating biological contactor,简称 RBC)对含海水的生活废水进行处理。研究表明,盐度水平对 RBC 单元没有很明显的影 响,在水力负荷率为 0.08m³/(m²·d)时,该单元 COD_{Cr} 的去除率为 64%。在不同的盐浓度水平下对富含有机质的废水进行处理时,随着盐浓度的增加,BOD 的去除率有所下降。

Kargi 和 Uygur 等的研究表明,在活性污泥中加入嗜盐微生物的培养方法处理效果最佳。Kargi 和 Dineer 对人工合成的含盐废水生物处理进行了研究。他们采用的是曝气池内间歇进料的方式。研究表明,在活性污泥培养时添加耐盐微生物可大大减轻高盐浓度的负面影响。在有嗜盐杆菌存在时,运行时间为 9 小时,盐浓度为 5%时,COD_{Cr} 的去除率 85%左右。Woolard 等在 SBR 反应器中接种从盐湖中分离出的嗜盐菌,对含盐 15%的采油废水进行处理研究,苯酚的去除率达到 99.5%。

Burnett 研究了受盐度冲击时微生物相的变化,当处理水盐度从 0 增加到海水盐度时,污泥絮体中轮虫、有柄纤毛虫及游泳型纤毛虫迅速死亡,并伴随二沉池出水恶化。继续维持相同的盐度则游泳型纤毛虫再次出现,但没有发现轮虫和有柄纤毛虫。有些微生物在盐度变化的开始和结束一直保持较高的活性,并在高盐度下也能很好的繁殖,是高盐度条件下的主要净化微生物。

国外也有对厌氧消化过程处理高盐废水的研究报道,厌氧消化过程在盐浓度超过 6000mg/L 时,就会受到较大的抑制,表现为产气量减少,出水挥发酚浓度上升,碱度下降,固液分离性能变差。同时,受破坏的厌氧处理系统的恢复比同等条件下好氧污泥系统的恢复要难,盐度对厌氧过程的影响比好氧过程大。

2. 国内高盐度工业废水生物处理研究

国内对高盐废水生化处理的研究起步较晚。1999 年,张雨山等研究了海水冲厕对城市废水处理系统的影响。研究表明,当海水的比例超过 48%时,原处理系统 COD_{Cr} 的去除率显著降低,随着盐度的提高,污泥容积指数逐渐降低。冯

叶成等考察了盐浓度对活性污泥系统的冲击,当冲击负荷小于 5000mg/L 时,盐浓度对系统的影响不太大。而当盐冲击大于 10 000mg/L 时将对系统产生影响,TOC 去除率降低 30%左右。同济大学环境生物教研室提出了用不同生物处理工艺处理有机废水所允许的 NaCl 限值。活性污泥工艺的限值为 0.8%~0.9%,生物滤池为 1%~4%,两段接触氧化法为 2.5%~3.5%。

对高盐度难降解工业废水进行生物处理面临的主要问题可概括为:

1) 微生物适应程度有限。常规的培养不能用于有效处理含盐量大于 3%~5%的废水。同时,当受到无盐介质的影响时,培养的盐适应性很容易丧失。

2) 微生物对离子强度变化反应灵敏。盐浓度在 0.5%~2%之间的急剧变化能导致生物处理系统的破坏。即使是对驯化培养后的操作也要求恒定的离子组成。盐浓度的急剧变化对生物处理系统的负面影响比缓慢变化大得多。

3) 生物降解受盐度影响明显。有机组分的生物降解率随着盐浓度的增加而下降。因此,含盐废水应在较低的 F/M (有机负荷率) 条件下处理。

4) 污泥沉降效率低。废水中的盐组分可减少原生动物和丝状细菌的数量,导致低的污泥沉降效率。

1.2.3 生物强化技术及其在废水处理中的应用

生物强化技术 (bioaugmentation) 又叫生物增强技术,就是通过向废水处理系统中直接投加从自然界筛选或通过基因工程技术重组得到的高效菌种,以改善原来系统处理能力,达到对某一种或某一类有害物质的去除或某方面性能的优化的目的。生物强化技术自 20 世纪 80 年代以来在水污染治理、污染土壤的修复及大气污染的治理中得到广泛的研究和应用。该项技术产生初期是因为一些废水处理厂的突发事故,如菌体大量死亡,或受到有毒有害难降解有机物的冲击,导致水处理系统中活性污泥大量死亡,或是原有系统的处理能力不足,使处理后的废水达不到排放标准,于是直接向原有处理系统中投加高效菌种以挽救系统,使其恢复正常,改善出水水质。现阶段的生物强化技术通常是指在生物处理系统中投加具有特定功能的微生物、营养物或基质类似物来改善和优化原有处理系统的处理效果,促进目标物质的去除效果。投加的微生物可以来源于原来的处理系统,也可以利用外来的微生物。

1. 生物强化技术的主要方式

生物强化技术的主要方式主要包括直接投加特效降解微生物、直接投加共代谢基质类物质优化处理系统环境、引入生物强化制剂和固定化生物强化技术四种。

(1) 直接投加特效降解微生物 直接投加特效降解微生物是生物强化技术应用最为普遍的方法之一。这种特

效微生物经过筛选、培养、驯化之后被投入到废水中,目标污染物为唯一碳源和能源,废水中的特效微生物可以附着在载体上,形成高效生物膜或以游离的状态存在,高效降解目标污染物,大大改善常规活性污泥的处理效果。在获得作用于目标污染物的高效菌株后,对于投加的菌剂能否在系统中保持竞争力,维持相当的数量和活性以及投加后是否会引起处理系统的崩溃应特别关注,而且必须与投加的时间、比例等工艺操作参数综合考虑。

(2) 直接投加共代谢基质类物质优化处理系统环境

优化处理系统环境主要是通过投加营养物和(或)基质类似物、调节处理系统的 pH 和温度等,以达到提高处理系统的降解能力的目的。投加生物共代谢基质及辅助营养物质主要是为了去除一些难降解的有机物。对于一些难降解的有机物,微生物并不以其为碳源,而以甲烷、丙烷、甲苯、酚、氨和二氯苯氧基乙酸等为原始底物。微生物降解这类底物之后,产生的氧化酶改变了目标污染物的结构,从而达到降解目标污染物的目的,这个过程被称为生物共代谢作用。适宜的生活环境是微生物发挥降解活性的前提条件。常规生物处理系统中的营养成分缺乏或营养不均衡,使得降解目标污染物的微生物生长繁殖不良,数量和活性较低,或投加进的高效菌不能很好的生长和保持活性。通过投加营养物等方法,改善处理系统的环境条件,提高降解菌的能力,提高系统的运行性能。

(3) 引入生物强化制剂

生物强化制剂就是将从自然界中筛选出来的、有特定降解功能的细菌制成菌液制剂或将其附着在麦麸上制成干粉制剂,用于废水处理。生物强化制剂具有如下优点:第一,它能缩短微生物培养驯化的时间,迅速提高生物处理系统中微生物的浓度,从而提高工作效率;第二,使用安全,操作简单,可以实时地处理污染。

(4) 固定化生物强化技术

高效菌投加到反应器后能否有效地保持数量和活力,是生物强化技术成败的关键。在实际处理废水时,高效菌的数量会受到原生动物的捕食、水力流失、有毒有害物质的存在、溶解氧以及 pH 等诸多因素的影响;高效菌投加到废水处理系统中后,也将与固有菌竞争废水中的营养物质。因此,诸多因素影响着高效菌在系统中的比率和数量。研究表明,向两个系统中加入同样量的降解对硝基苯酚(PNP)的高效菌 *Pseudomonas Cepacia*,一个系统中加入放线菌酮和制霉菌素来抑制原生动物,另一系统中不加入原生动物抑制剂作为对照,结果发现加入原生动物抑制剂的系统,PNP 得到降解且细菌能够增长,而对照系统中加入的高效菌很快就消失,没有发现 PNP 的降解。

为了将高效菌有效地保持在强化系统中,并减少原生动物对它的捕食作用,人们采用固定化技术,如用高聚物将其包埋或是固定在载体上,为投加的菌创造