



除油微生物菌剂优化及油泥处理工艺构建

林华丽^{1,2}, 温学哲^{1,2}, 朱文强^{1,2}, 崔亮², 王万鹏^{1,2}, 邵宗泽^{1,2}, 王勇^{2,✉}

1. 福州大学先进制造学院, 晋江 362251; 2. 自然资源部第三海洋研究所海洋生物遗传资源重点实验室, 厦门 361005

摘要 以焚烧、热解为代表的传统含油污泥处理方法容易产生二次污染且运行成本高, 采用生物处理法投资成本少、运行费用低, 已经成为油泥处理行业的研究热点。研究采用海洋来源高效石油降解菌, 通过菌株复配构建了以柴油食烷菌和皮氏解环菌为主体的油泥处理微生物菌剂, 并考察其对油泥处理能力及石油烃臭气的处理效果。以油泥无害化处理为目标, 构建了“微生物降解-气浮-Fenton 氧化-离心脱水-低温热处理”组合工艺体系, 初步优化工艺参数。研究表明, 油泥处理高效微生物菌剂的组成配比为 75% 柴油食烷菌和 25% 皮氏解环菌, 在 20~30 ℃、处理时间 7 d、油泥含油率 29% 时, 总石油烃去除率 $\geq 50\%$; 除油菌剂与活性炭组合构建生物滤池处理石油烃臭气, 非甲烷总烃含量降至 120 mg·m⁻³ 以下, 去除率为 60%~80%。油泥处理组合工艺的运行参数为: 菌剂为油泥体积 10%、微生物处理 3 d; Fenton 氧化 2 h、H₂O₂ 投加量 11 000 mg·L⁻¹、H₂O₂/Fe²⁺ 摩尔比=20; 离心脱水 (1 500 r·min⁻¹, 20 min); 低温热处理 (200 ℃, 2 h), 处理后油泥总石油烃含量 $\leq 0.3\%$, 同时回收大量浮油约为 12% 油泥体积, 菌剂可循环使用 4 次依然保持较好的去除效果, 大幅降低油泥处理费用。该研究结果为油泥无害化处理提供一种以微生物降解为核心的新型组合工艺, 对油泥微生物处理技术发展具有一定的借鉴意义。

关键词 含油污泥; 石油降解菌剂; 油泥无害化处理; 组合处理工艺

海上及陆地石油开采、输送、加工过程都会产生大量含油污泥, 包括油田落地油泥、油罐沉降污泥、含油污水处理的含油污泥、输油管道泄漏的油污土壤^[1]。油泥主要由大量水、乳化态油、泥砂和一些悬浮固体组成, 含油率一般为 4%~50%^[2]。根据《含油污泥处理处置技术规范》(征求意见稿, 2020 年 5 月)^[3], 我国油气田和炼化企业每年产生含油污泥超过 8×10⁶ t, 按照现行危废处置方案, 委托处理费 1 000~3 000 元·t⁻¹, 预计每年油泥处理市场规模达到 8×10⁹~2.4×10¹⁰ 元。含油污泥含有大量污染组分, 对环境危害巨大, 主要污染途径包括: 1) 轻质烃挥发到空气, 造成大气污染^[4]; 2) 多环芳烃和重金属等泄漏到土壤, 影响动植物生长, 降低生物丰度^[5-6]; 3) 土壤中污染组分被植物吸收, 通过食物链传递危及人类健康^[7]。因此, 含油污泥处理是目前面临的一个严峻问题。

含油污泥处理技术主要包括化学法(表面活性剂热洗脱、有机溶剂萃取、高级化学氧化)^[8]、热处理法(焚烧、热解)^[9]、生物法(微生物修复、植物修复)^[10], 各技术的特点如表 1 所示。

目前主流油泥处理技术是热化学清洗+机械分离、焚烧、热解、生物法, 尤其是微生物法处于市场推广阶段。热化学清洗+机械分离使用大量表面活性剂, 产生的污水处理难度大, 且除油不完全, 通常作为预处理手段^[11]; 焚烧和热解能够实现油泥无害化处理, 但设备投资高, 处理费用 1 000~2 000 元·t⁻¹ 油泥, 且对油泥脱水性能要求高; 微生物法投资少, 处理成本低, 但需要维持微生物代谢的环境条件(温度、pH、有毒物质等), 用于处理沥青质含量高或不可生物降解组分高的油泥需要的处理周期较长。AGUELMOUS 等^[12]将含油污泥在干旱气候田间进行 14 个月的填埋处理, 石油烃(TPH)去除率达到 60%, 而通过生物堆肥处理 TPH 去除率提高到 90%, 同时发现微生物在降解过程可去除石油烃中具有遗传毒性的物质^[12]。MACHIN-RAMIREZ 等^[13]通过生物泥浆法添加外源微生物(*Pseudomonas*、*Bacillus* 和 *Serratia genera*) 在 6 周内将

收稿日期: 2023-11-24 录用日期: 2024-02-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91851203); 中国大洋矿产资源研究开发协会资助项目(42030412)

第一作者: 林华丽(1999—), 女, 硕士研究生, 614169245@qq.com ✉通信作者: 王勇(1982—), 男, 博士, 助理研究员, wangyong@tio.org.cn

表 1 油泥处理技术比较

Table 1 Comparison of oily sludge treatment technologies

技术名称	处理程度及原油回收情况	二次污染物	工艺成熟度	设施投资能耗		使用范围与特点
溶剂萃取	回收原油较彻底	有机溶剂残留废水和污泥	不成熟，存在安全隐患	较高	一般	适宜深度回收油
热化学+机械分离	可回收大部分原油	根据实际情况会有部分污水、污泥产生	简单，成熟	较低	一般	通常作为预处理手段；适宜油污减量化、资源化处理
高级化学氧化	处理时间短，处理效率低	使用铁盐做催化剂时会产生大量含铁污泥	简单，较成熟	较低	高	适宜深度处理，主要用于含油污水处理
生物法	处理周期较长，对环烷烃、芳烃处理效果较好	不具有二次污染风险	较复杂，较成熟	一般	低	适宜含油3%~5%以下的油污最终处理
焚烧法	有机物全部处理，但不能回收原油	少量灰渣，产生有毒、有害气体	较复杂	较高	高	规模不限
热解	有机物全部处理可有效回收原油	少量灰渣	技术成熟	较高	高	规模不限

油泥 TPH 减少了 60% 左右。SUGANTHI 等^[14] 研究微生物菌剂 (*Shewanella chilikensis*、*Bacillus firmus* 和 *Halomonas hamiltonii*) 生成的脂蛋白等生物表面活性剂，在 28 d 内阶段性添加菌剂可将罐底油泥的碳氢化合物和重金属去除 95% 左右。张雯等^[15] 研究发现土壤中盐分对 TPH 降低有负面影响，降解速率与土壤 NaCl 浓度呈负相关。目前利用微生物技术处理油泥的研究已经取得一些进展，然而仍存在处理时间过长且石油去除不彻底等问题，因此开发高效油泥处理微生物技术仍需进一步研究。

国际上关于含油污泥处理的排放标准差异较大。加拿大能源利用委员会要求原油污染土壤直接排放的石油类物质含量小于 2%，非直接排放如用于修筑地基的石油类物质含量不应大于 5%，直接填埋总石油烃<2%^[16]。我国生态环境部 2018 年《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》规定^[17]：一类工业用地管制值，总石油烃≤0.5%；二类工业用地管制值，总石油烃≤0.9%。中国石油和化学工业联合会 2020 年发布的《含油污泥处理处置技术规范征求意见稿》^[3] 要求：含油量≤2%，宜用于铺设通井路、铺垫井场；用作建筑材料的剩余固相，含油量≤0.3%，含水率≤3%。我国油泥处理行业普遍采用含油率≤0.3% 的处理标准，焚烧和热解是实现上述标准的常用技术。鉴于焚烧和热解存在一些技术缺陷，微生物法能够弥补传统油泥处理技术存在的问题。但是，微生物法通常认为只能处理含油量较低的油泥（比如含油率 3%~5%），且需要数周或数月处理时间。微生物处理含油污泥主要包括 2 个阶段：首先是微生物适应阶段（数天到 1 周），石油降解菌通过趋化运动和产生表面活性剂加速油的分离、增大生物利用度，从而将石油烃吸附在细胞膜表面；然后是微生物的转运和降解过程（根据石油浓度，时间数周或数月），石油烃通过细胞膜被传递至细胞内部，石油降解菌通过胞内酶促反应将石油组分降解成无害物质并彻底矿化成水和 CO₂^[18-19]。如果将微生物处理控制在油分离阶段，将微生物法与其它方法相结合，或许能够大幅减少微生物法的处理时间，同时与传统油泥处理方法实现优势互补，但是相关研究鲜有报道。

本研究以石油炼化企业产生的混合含油污泥为处理对象，构建以石油降解菌剂为核心的组合处理工艺。首先，研究几种代表性石油降解菌的油泥处理效果，通过单菌组合构建石油降解菌剂，优化菌群结构；其次，考察典型环境因子对石油降解菌剂处理效果的影响；最后，构建“微生物降解-气浮-Fenton 氧化-离心脱水-低温热处”组合工艺体系，通过小试和中试技术验证，初步获得工艺运行参数。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

油泥样品。1) 除油微生物菌剂组成优化及影响因素分析的油泥样品，采自东营某油井周围污染土壤，土壤呈暗褐色，含水率为 35%，含油率为 29%。2) 油泥微生物处理小试实验、油泥处理组合工艺小试及中试实验的油泥样品，取自潍坊某石油炼化厂油水储罐的污泥沉淀层，含水率约为 96%，呈暗黑色，污泥固相颗粒细小，粘度高且脱水效果差，总石油含量为 10%~30%（以污泥干重计）。

菌种取自实验室,选取以往实验及工程应用证实对石油烃具有高效破乳或降解作用的菌种,分别是柴油食烷菌(*Alcanivorax dieselolei*)、皮氏解环菌(*Cyclocasticus pugetii*)、威尼斯不动杆菌(*Acinetobacter venetiana*)、季也蒙毕赤酵母(*Pichia guilliermondii*)、除烃海杆菌(*Marinobacter hydrocarbonoclasticus*)、短小芽孢杆菌(*Bacillus pumilus*)。为了与其它市售除油菌剂产品比较,选取美国 Bioworld 公司的除油产品(BioWorld Hydrocarbon Treatment products),购于 Bioworld 官网。该产品由2部分组成,一部分是液体菌剂:提高微生物在危险废物环境(土壤或水)的繁殖能力。另一部分是固体菌剂:生物强化菌种。

柴油食烷菌、皮氏解环菌和除烃海杆菌培养采用 2216E 培养基:乙酸钠(CH_3COONa) 5 g、胰蛋白胨 5 g、酵母提取物 1.0 g、柠檬酸铁(Ferric Citrate) 0.1 g、氯化钠(NaCl) 19.45 g、氯化镁(MgCl_2) 5.98 g、硫酸钠(Na_2SO_4) 3.24 g、氯化钙(CaCl_2) 1.8 g、氯化钾(KCl) 0.55 g、碳酸钠(NaHCO_3) 0.16 g、溴化钾(KBr) 0.08 g、氯化锶(SrCl_2) 0.034 g、硼酸(H_3BO_3) 0.022 g、硅酸钠($\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$) 0.004 g、氟化钠(NaF) 0.002 4 g、硝酸钠(NaNO_3) 0.001 6 g、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4) 0.008 g、1 L 蒸馏水, pH 值 7.6 ± 0.2 。威尼斯不动杆菌、短小芽孢杆菌和季也蒙毕赤酵母培养采用 LB 培养基:胰蛋白胨 10 g、酵母提取物 5 g、氯化钠(NaCl) 10 g、1 L 蒸馏水、pH 值 7.0 ± 0.1 。无菌操作接种上述菌种于灭菌培养基,在恒温培养箱 $28\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 培养 3 d, OD_{600} 约 2.2,此时菌液处于生长稳定期,菌体活性及数量处于最佳状态。

1.2 检测方法

1) 含水率。去除油泥样品中大块异物(石子、树枝等),最大程度确保测定样品的代表性。将具盖容器和盖子于 $(105\pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$ 下反复烘干 4 h 至恒重,干燥器冷却后测定带盖容器的质量 m_0 ;再取适量油泥样品转移至已称重的具盖容器中,测定总质量 m_1 ;将带盖容器和油泥样品一并放入烘箱中,在 $(105\pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$ 下反复烘干 4 h 至恒重,置于干燥器中冷却,取出后立即测定带盖容器和烘干油泥的总质量 m_2 。油泥含水率计算如式(1)所示,测定结果精确至 0.1%。

$$W_{\text{水}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

2) 总石油含量。将油泥样品风干除去异物,称取 0.5 g 风干的油泥样品,研磨成粉状,再分别称取 3 g 无水硫酸钠和 3 g 硅酸镁吸附剂于 100 mL 具塞锥形瓶中。在锥形瓶中加入 20 mL 四氯乙烯,置于振荡器中,以 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡萃取 20 min。静置 10 min 后,在玻璃漏斗上放置一层专门过滤石油烃萃取液的玻璃纤维滤纸,将提取液过滤至 50 mL 具塞比色管中。再用 20 mL 四氯乙烯重复萃取一次,重复上述操作。最后再用 10 mL 四氯乙烯润洗锥形瓶、滤膜和分液漏斗。最后使用红外分光光度计在 $2\ 930$ 、 $2\ 960$ 、 $3\ 030\text{ cm}^{-1}$ 处测量四氯乙烯萃取液吸光度,具体测定步骤参考《土壤石油类的测定—红外分光光度法》(HJ 1051-2019)^[20]。总石油烃含量 ρ_1 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 如式(2)所示,油泥总石油含量 $w_{\text{油}}$ 如式(3)所示(以油泥干重计)。

$$\rho_1 = 40.6 \times A_{2930} + 58.3 \times A_{2960} + 572.8 \times \left(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{70} \right) \quad (2)$$

$$w_{\text{油}} = \frac{\rho_2 \times V}{m \times 1000 \times 1000 \times (1 - W_{\text{水}})} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ρ_2 为萃取液石油烃浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为萃取液体积, mL; m 为风干油泥样品质量, g; $W_{\text{水}}$ 为风干油泥样品含水率, %。

3) 臭气浓度。总烃、甲烷、非甲烷总烃(NMHC)的检测根据《固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定—气相色谱法》(HJ 38-2017)^[21]采用 Thermofisher Trace1310-ISQLT 气相色谱仪进行分析。色谱分析条件为:色谱柱温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,检测器温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$,辅助加热区温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$,氢气流量 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,空气流量 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。非甲烷总烃含量=总烃含量—甲烷含量。总烃的标准曲线如式(4)~(5)所示,甲烷的标准曲线如式(6)~(7)所示。

$$f(x_1) = 8\ 870.11 \times x_1 + 0 \quad (4)$$

$$R^2 = 0.999\ 9 \quad (5)$$

$$f(x_2) = 9\ 442.19 \times x_2 + 0 \quad (6)$$

$$R^2 = 0.999\ 9 \quad (7)$$

式中： $f(x)$ 为面积； x 为浓度； R^2 为判定系数。

4) 高通量测序。取 2 份石油炼化厂油水储罐油泥，一份原始样品，另一份投加相应的营养盐物质、不投加菌剂进行曝气 3 d 后取样，送至上海美吉生物医药公司进行测序。数据分析在美吉生物云平台 (<https://cloud.majorbio.com>) 上进行，具体如下：采用 mothur 软件 (<http://www.mothur.org/wiki/Calculators>) 计算 Alpha 多样性指数。

1.3 实验方法

1) 除油微生物菌剂组成优化及影响因素分析。油泥样品为东营某油井周围污染土壤，含水率为 35%，含油率为 29%。采用摇瓶实验进行研究，除其它地方特别说明外，锥形瓶内加入 75 mL 菌液，175 mL 蒸馏水，5 g 干态油泥，121 °C 灭菌 20 min。于恒温摇床 28 °C、150 r·min⁻¹ 处理 7 d。分析处理后油泥含油量时，从摇瓶取 50 mL 样品，风干样品后称取 0.5 g 泥样进行分析检测。每组实验重复 3 次。

不同菌种的油泥处理效果比较。选取实验室 6 种高效石油降解菌，分别为威尼斯不动杆菌、季也蒙毕赤酵母菌、除烃海杆菌、短小芽孢杆菌、柴油食烷菌、皮氏解环菌，与市售美国石油降解菌剂进行比较。此外，对照实验分别为：空白实验 A（不投加菌液及氮、磷、铁等营养盐）；空白实验 B（不投加菌液，但投加氮、磷、铁等营养盐）。

菌种复配处理油泥的方法如下。选取优势菌种进行不同比例的搭配，5 种配比方案如下（按菌液体积比）：M1 为 50% 柴油食烷菌+50% 皮氏解环菌；M2 为 75% 柴油食烷菌+25% 皮氏解环菌；M3 为 25% 柴油食烷菌+75% 皮氏解环菌；M4 为 25% 威尼斯不动杆菌+25% 季也蒙毕赤酵母菌+25% 除烃海杆菌+25% 短小芽孢杆菌；M5 为 6 种菌种等比例组成。

对于影响因素的分析方法如下。首先是温度，考虑到工程应用的实际情况，研究选取温度范围为 10~40 °C，温度梯度为 5 °C。针对处理时间，锥形瓶内反应液总体积为 500 mL，其中 150 mL 菌液，350 mL 蒸馏水，10 g 干态油泥，于恒温摇床 28 °C、150 r·min⁻¹ 处理 15 d，每隔 3 d 取 25 mL 样品进行含油量分析检测。针对油泥投加量的影响，研究根据每 100 mL 反应液分别投加 1、2、3、5、7、10 g 干态油泥进行比较分析。

2) 油泥微生物处理小试装置。结构如图 1 所示，集搅拌、曝气、撇油功能。小试装置有效容积 2 L，反应器尺寸为长 20 cm×宽 10 cm×高 15 cm。处理装置采用序批式运行，油泥和菌液一次性投入，然后启动搅拌机和曝气泵，达到设定反应时间后，停止搅拌和曝气，浮在水面的油层由刮油板撇除。曝气量由气体流量计控制，池体溶解氧浓度大于 2 mg·L⁻¹；搅拌机转速 100 r·min⁻¹；室温运行（20~25 °C）。

3) 生物滤池除臭装置。设置 2 组反应器来验证除油菌剂的除臭功能，一组是颗粒活性炭和已经将菌剂

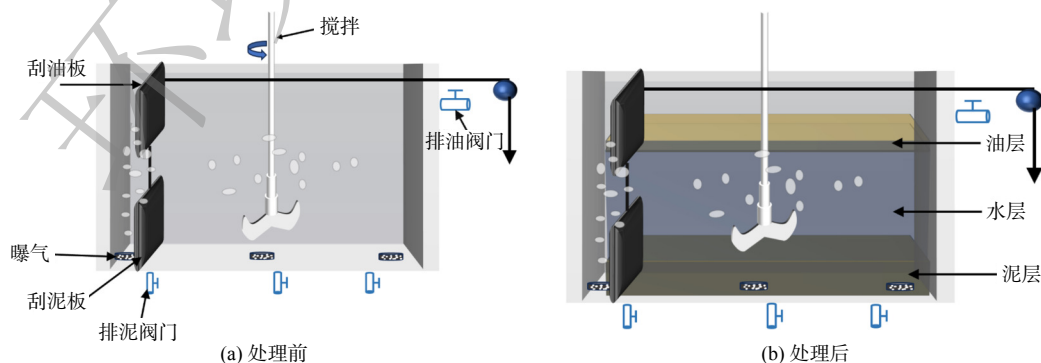


图 1 油泥微生物处理装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of oily sludge microbial treatment device

进行挂膜的填料,另一组则是颗粒活性炭和未添加菌剂的填料。如图2所示,该装置是由2个相同的生物滤池组成,滤池底部放置多孔填料将菌剂固定,上部则是颗粒活性炭层。2个滤池的水层通过蠕动泵循环流动,提高水相溶解臭气的生物去除率。反应器密封,空床停留时间18 min,处理3 d,曝气量 $500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,油泥处理反应器产生的臭气由真空泵导入臭气处理生物滤池。臭气样品的取样是在反应器稳定运行一段时间后再进行取样,取样时间根据油泥的处理时间而定,在每个油泥处理批次的第1、2、3 d分别取进气口和出气口的气体样品进行检测。

2 结果与讨论

2.1 除油微生物菌剂组成优化

1) 单菌实验。摇瓶实验处理7 d后,测定各实验的油泥含油量,结果如图3(单菌)所示。空白实验A的总石油去除率为5.9%,尽管未接种菌且没有添加营养盐。由于摇瓶剧烈震荡,一部分油会从油泥表面脱附,形成油层浮于水面;相比之下,空白实验B在添加了营养盐后石油去除率略有提高,达到11.2%。可能是油泥本身含有一些土著菌,在营养物充足条件下能够繁殖,进而降解石油或促使石油从油泥表面脱附。尽管土著菌具有石油降解功能,但是其降解能力有限,仅通过投加营养盐的方式不能取得满意的处理效果,这意味着生物刺激(Biostimulation)^[22]效果有限,需要进行生物强化(Biogaugmentation)^[23],因此引入外源菌种。

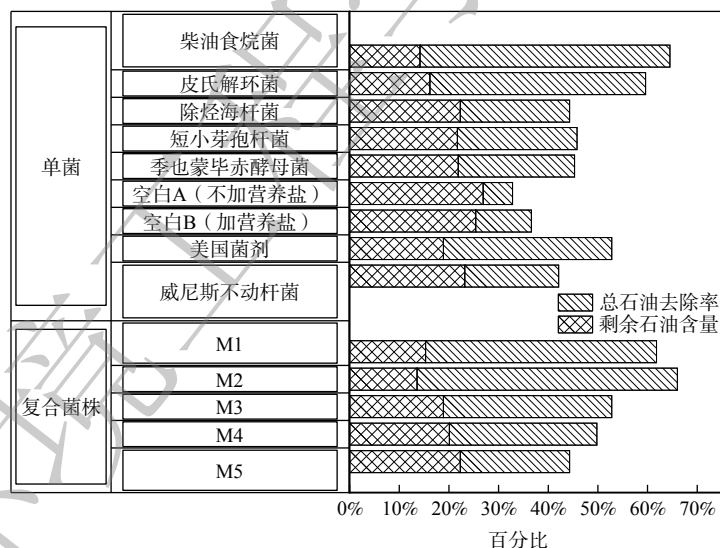


图3 除油微生物菌剂优化效果图

Fig. 3 Optimization of oil-removing microbial agent

不同菌种的油泥处理效果存在明显差异,其中柴油食烷菌细菌表现出最佳的处理效果,其石油去除率达到50.3%;皮氏解环菌细菌次之,去除率为43.4%;再者是美国菌剂,去除率为33.9%。其他组去除率小于30%。柴油食烷菌细菌实验组观察到,水相上部形成一层紧密的油层,推测这是油泥处理过程中柴油食烷菌细菌产生表面活性物质,使高度乳化的石油破乳凝结,浮出水面并凝结成层,利于回收^[24]。皮氏解环菌细菌处理体系也有浮油出现,但没有凝结成层,呈现分散油颗粒。需要指出的是,美国石油降解菌剂的处理效果远逊于柴油食烷菌细菌和皮氏解环菌细菌,且无明显浮油层,该产品是油污土壤修复的菌剂产品,可能不适

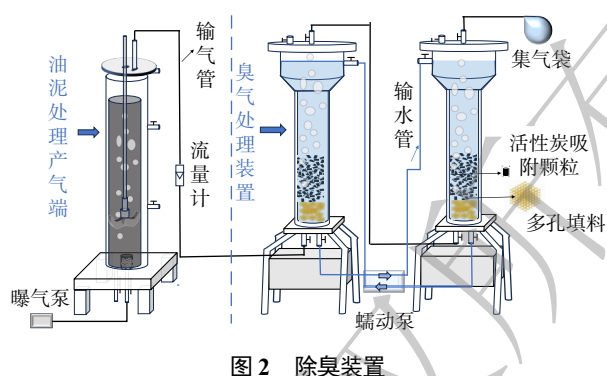


图2 除臭装置

Fig. 2 Deodorization device with oil-removing microbial agent

高含油污泥的处理。

2) 复合菌株。为了进一步提高油泥处理效果, 选择了摇瓶实验中表现最为高效的 2 个菌种(柴油食烷菌细菌和皮氏解环菌细菌)进行不同比例的混合, 从而确定最优种群结构配比。结果如图 3(复合菌株), 随着柴油食烷菌细菌占比的增加, 总石油去除率逐渐升高, 配比方案 M2(柴油食烷菌细菌占 75%)的总石油去除率为 52%。然而, 当 6 种菌等比例混合时(方案 M5), 较为高效的柴油食烷菌和皮氏解环菌细菌无法形成竞争优势, 导致处理效果较差。实验结果表明, 柴油食烷菌细菌以破乳为主, 使油与泥得到有效分离, 有助于高效回收石油资源; 而皮氏解环菌细菌以降解为主, 有助于水相溶解油和乳化油的降解, 处理后含油水可直接排放到厂区污水处理站, 由于含油量低, 减轻对污水处理设施的冲击。与单独使用柴油食烷菌细菌的处理效果相比, 配比方案 M2 的总石油去除率提升有限, 但是该方案含油水的油含量显著降低, 仅为 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 较单独柴油食烷菌细菌处理下降了 60%。

综上所述, 在油泥处理中, 微生物主要通过破乳作用达到油分离, 从而实现高达 70% 的石油回收率。在后续研究中, 油泥处理的菌剂配方采用方案 M2, 即 75% 柴油食烷菌细菌+25% 皮氏解环菌细菌。

2.2 除油微生物菌剂处理油泥的影响因素分析

分别从温度、处理时间、油泥的投加量这 3 个因素分析对微生物处理油泥的影响, 结果如图 4 所示。首先, 随着温度的升高, 石油烃的降解率先升高后下降, 相同处理时间的剩余石油含量在 25°C 时最低。这主要是因为温度提高有利于菌群的生长繁殖, 促进表面活性剂产生, 并且提高石油降解相关酶的活性^[25-26]。当温度降至 15°C 时, 微生物机体代谢活力降低, 此时发挥主要作用的可能为初始菌液中表面活性剂, 菌群降解能力受到抑制; 当温度降至 10°C , 菌群活力下降更为严重, 生长繁殖基本停滞, 处理效果下降更为明显, 所以对于北方冬季的油泥处理工程, 建议采取室内操作, 必要时加热。同时发现, 当温度超过 35°C 甚至更高时, 对除油微生物产生不利影响。考虑到使用的菌种属于中温菌, 最适生长温度为 $20\sim 30^\circ\text{C}$, 与油泥处理最佳温度范围基本一致。总体而言, 实验使用的菌剂具有较宽泛的温度使用范围, 基本符合工程应用的现场温度条件。

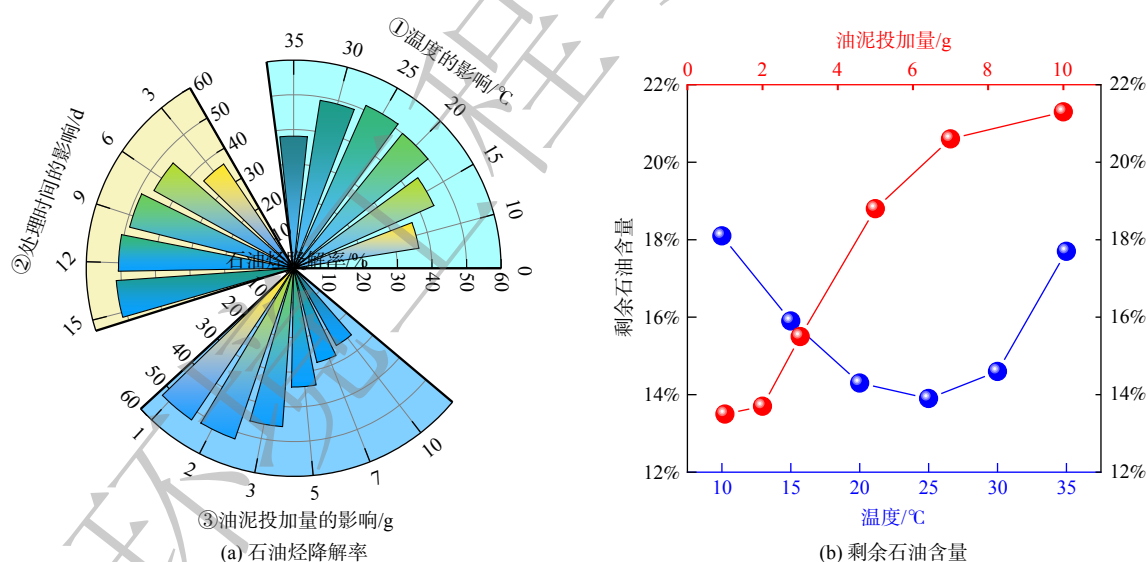


图 4 微生物处理油泥影响因素

Fig. 4 Influencing factors of microbial treatment of oil sludge

其次考察了处理时间的影响, 由于初始菌群处于稳定期, 投加的菌液积累了大量胞外酶和表面活性剂, 因此处理 3 d 后的总石油去除效率相对可观, 达到 36.2%; 6 d 时总石油去除率有显著提升, 达到 46.2%; 随后继续增加处理时间, 去除率提升缓慢乃至停滞, 可能是因为菌群已经将油泥中容易吸收降解的油份消耗殆尽, 剩余的复杂有机物和部分中间产物此菌群无法继续对其产生作用。微生物法以成本低、无二次污染和操作简单等优点备受关注, 但由于处理周期过长、时间成本过高, 导致实际应用不多^[27-28]。故处理时间是需要

考察的重要因素,处理时间直接影响处理设备体积,采用合理的处理时间能够减少设备体积,降低工程基建投资。综合处理效果和处理时间,7 d 左右的生物修复时间较为合理。

此外,比较了不同干态油泥投加量对菌剂降解石油的影响。当每 100 mL 反应液投加油泥质量为 3 g 及以下时,处理 7 d 后石油去除效果较好,总石油去除率为 50% 左右,剩余石油含量在 13% 左右。继续增加油泥投加量,总石油去除率逐渐下降,降至 25% 左右。随着油泥投加量的增加,达到同一去除率需要的处理时间延长,可能预设 7 d 的时间不足以有效去除石油组分。也可能是,菌群受油泥所含的复杂有害物质影响逐渐加深,菌群活性受到抑制,降解能力发挥有限,发挥主要作用的仅为菌液初始投加时已经存在的胞外物质。考虑到多数采油工艺需投加大量化学试剂,不同油田的含油污泥成分复杂,含有大量不利于微生物生长甚至毒害作用的有机物及重金属离子^[29]。此外,相同体积菌液及相同处理时间前提下,油泥投加量会影响设备处理能力和运行费用,故 100 mL 反应液中油泥投加量在 3 g 以下时最佳。

2.3 油泥微生物处理小试装置的运行

首先,对曝气前后的原始炼化油泥微生物进行 Alpha 多样性分析,Alpha 多样性分析主要通过多个多样性指数来评估环境样本中微生物群落的丰富度和多样性,常用的度量标准有 Sobs、Ace、Chao、Shannon、Simpson 和 Coverage 等。表 2 中 A1 为曝气前的原始油泥样品,A2 为仅通过曝气处理 3 d 后的油泥样品。其中,两组样品 Coverage 均大于 0.99,即表明所收集到的基因序列能够很好地代表微生物群落。Sobs、Ace、Chao 指数均表示微生物群落的丰富度,通过对比 A1 和 A2 丰富度指数发现,曝气处理后的样品微生物群落丰富度降低,这可能是由于油泥罐长期处于封闭厌氧状态,通过好氧处理并不能激活土著微生物,环境条件的改变导致微生物丰富度降低。同时从 Shannon 和 Simpson 指数可以看出油泥样品多样性在曝气后也呈现下降趋势,Shannon 指数越高表示多样性越大,Simpson 越高多样性越低,3 d 后 Shannon 指数从 5.065 1 降至 3.820 4,Simpson 指数从 0.015 61 增至 0.101 37。因此,通过浮油回收过程中的气浮作用对油泥中土著微生物产生的生物刺激效果有限,这也意味着额外投加适应该环境的好氧石油降解菌进行生物强化尤为重要。

表 2 曝气对油泥微生物群落的影响

Table 2 Effects of aeration on microbial communities of oily sludge

样品	Coverage	Sobs	Ace	Chao	Shannon	Simpson
A1	1	4 277	4 277	4 277	5.065 1	0.015 61
A2	1	4 085	4 085	4 085	3.820 4	0.101 37

其次,探究油泥与菌液体积比直接影响设备的处理能力,分别选取菌液与油泥体积比 2:1、1:1、1:2、1:3,考察其对油泥处理效果的影响。由图 5(a)可知,当菌液与油泥体积比为 2:1、1:1 时,总石油去除率均维持高值,高于 50%。继续增加油泥体积占比,总石油去除效果急剧下降。当菌液与油泥体积比为 1:2 时,总石油去除率降至 20%;菌液与油泥体积比 1:3 时,总石油去除率降至 12%。油泥体积增加,微生物处理负荷加重,短时间内不能消耗增加的污染负荷,导致处理效率下降。考虑运行成本与处理效果,宜选取菌液与油泥体积比为 1:1。

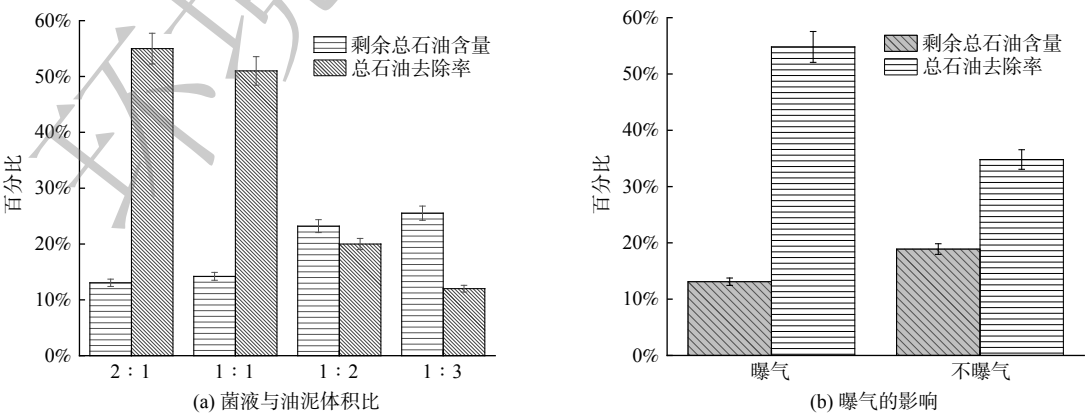


图 5 油泥小试影响因素

Fig. 5 Factors influencing the small-scale test of oily sludge

最后,通过投加菌剂验证曝气与不曝气的对比实验,油泥与菌液体积比为 1:1,处理时间 7 d,结果如图 5(b) 所示。曝气与不曝气的处理效果差异明显,总石油去除率相差 20%。曝气能够加快油滴上浮便于撇除浮油,同时曝气促进好氧微生物的代谢能力。曝气能增强菌液的破乳作用,3 d 时曝气组已无明显浮油产生,而未曝气组仍继续缓慢浮油,故曝气可缩短处理时间。最终,在曝气条件下处理 3 d 的浮油回收率为 12% 左右,而未曝气处理 7 d 的浮油回收率仅为 4%。

2.4 复合菌剂生物滤池除臭效能的评估

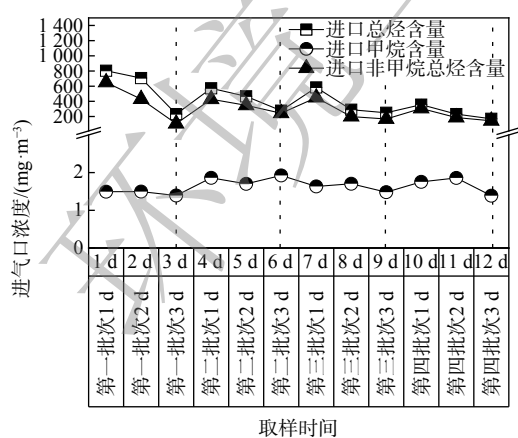
为了验证该复合菌剂的石油烃臭气降解能力,设计了 1 组对照实验,实验数据如表 3 所示。2 组反应器初始进气浓度一致,来自同一油泥处理密闭反应器产生的臭气,分别取第 1、2、3 d 进气样和出气样分析臭气降解率。可以看出添加菌剂的 NMHC 降解效果明显优于不添加菌剂组。在进气 NMHC 浓度相同的情况下,第 1 d 添加菌剂组的出气 NMHC 浓度为 $109 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,而未投加菌剂组的出气 NMHC 浓度为 $235 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,NMHC 降解率从 55.07% 提升至 79.16%;第 2、3 d 投加菌剂组仍表现出更高效的 NMHC 降解率,降解率分别从 40% 上升至 76.16%、30.87% 上升至 64.06%,说明菌剂的投加能提升 25% 以上的 NMHC 降解率。

除臭生物滤池运行一段时间后(约 10 d),再对其进行取样分析,如图 6 所示。进气和出气 NMHC 含量的变化和总烃含量变化成正相关,进气中总烃含量几乎与 NMHC 含量持平,出气中总烃含量与 NMHC 含量则有一定的差值,而甲烷含量微乎其微,由此可以看出在处理后的气样中 NMHC 在总烃中的占比明显降低。从出气口 NMHC 的浓度可以看出,连续运行 4 个批次,每个批次处理 3 d,每批次出气口 NMHC 的浓度基本上降至 $120 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下,满足石化行业规定的石油炼制工业污染物排放标准(GB 31570-2015) [30],其中 NMHC 的排放量 $<120 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,说明该菌剂在 20 d 内可持续发挥除臭作用。而在个别天数则出现异常现象,第三批次和第四批次的第 1 d 出气口 NMHC 浓度分别为 225 和 $148 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,此时达不到排放要求,可能是由于进气口臭气浓度增大,需要增加臭气在反应器停留时间以及在反应器水相中添加营养物质,这与 LEE 等 [31] 研究结果一致,因此维持反应器更长时间的稳定运行,仍需进一步研究。

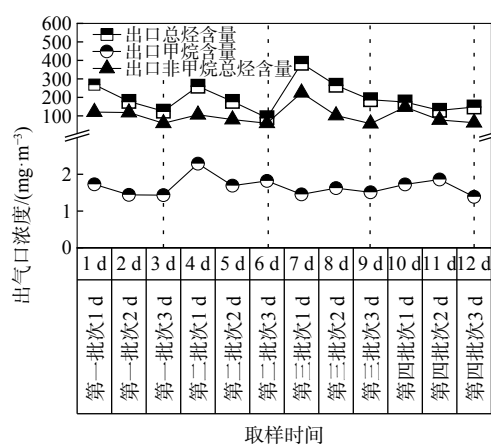
表 3 投加菌剂与未投加菌剂的臭气 NMHC 降解性能

Table 3 Degradation performance of NMHC in odors with and without microbial agents

取样时间/d	实验组	进气NMHC浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	出气NMHC浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	NMHC降解率/%
1	不添加菌剂	523	235	55.07
	添加菌剂	523	109	79.16
2	不添加菌剂	385	231	40
	添加菌剂	385	94	75.58
3	不添加菌剂	217	150	30.87
	添加菌剂	217	78	64.06



(a) 进气浓度图



(b) 出气浓度图

图 6 生物滤池除臭运行评估

Fig. 6 Evaluation of deodorization operation of biological trickling filter

2.5 微生物处理耦合化学氧化系统构建及运作参数确定

1) 油泥处理组合工艺小试实验。以复合菌剂预处理含油污泥为主体, 构建了“微生物降解-气浮-Fenton 氧化-离心脱水-低温热处理”组合工艺。在微生物降解阶段, 主要作用机制是由菌剂产生表面活性剂, 促使油泥中的油、泥、水 3 相分离, 形成小油滴, 随后气浮阶段使小油滴聚集成大油滴, 最终形成浮油层。在静置半小时后, 对上层的浮油进行撇除。结果如图 7 所示, 微生物处理 1 d 后形成油滴, 但油、水、泥尚未很好分离; 微生物处理 2 d 时油水泥 3 相有分离但静置后的水相依很浑浊, 处理 3 d 时可见油水泥 3 相明显分离, 并且水层浊度低, 处理效果好。这一阶段经过微生物降解及曝气预处理, 油泥含油率从 29% 降到 16%, 去除率接近 50%。

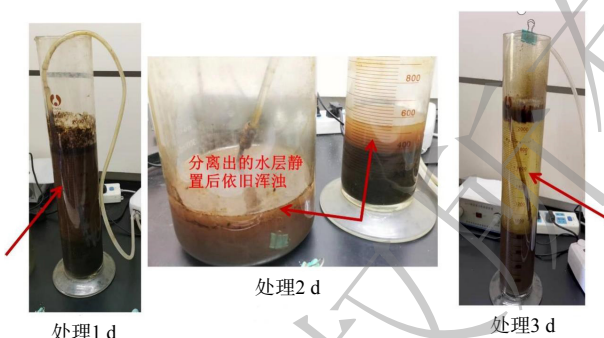


图 7 油泥处理组合工艺小试实验的微生物处理效果

Fig. 7 Performance of microbial treatment of oily sludge in the lab-scale combined treatment process

微生物降解+气浮预处理后的沉淀油泥继续由 Fenton 氧化、离心脱水、低温热处理进行深度处理。Fenton 氧化的主要药剂费用取决于过氧化氢投加量, 控制反应时间 2 h, 初始 pH 为 4, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比=20。初始油泥含油率为 6.3%, 过氧化氢投加量为 5 000、11 000、22 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对应的处理后含油率分别为 5.1%、2.5%、3.1%。采用超声波强化 Fenton 氧化以期实现含油率降至 0.3% 以下, Fenton (11 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 、2 h)+常温超声波 (超声波处理时间 1 h)、Fenton+高温超声波 (50 $^{\circ}\text{C}$ 、1 h) 处理后的含油率分别为 2.7%、2.3%, 可见超声波强化并不能显著提升油泥处理效率。此外, 将 Fenton 与过硫酸钾氧化联合处理含油污泥, H_2O_2 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量分别为 11 000、30 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Fenton (2 h)+ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化 (2 h)、Fenton (2 h)+ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化 (2 h)+加热处理 (100 $^{\circ}\text{C}$ 、2 h) 处理后的含油率分别为 1.6%、1.3%。Fenton 与过硫酸钾联合氧化看似能够显著提升油泥处理效果, 但是深入分析发现 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶解度低混入油泥导致油泥质量增大, 从而减少单位质量油泥中的石油烃含量, 30 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 过硫酸钾加入量差不多将油泥质量增加 1 倍, 因此 Fenton 与过硫酸钾联合氧化未能提升油泥总石油烃去除率。

最终选择 Fenton 氧化阶段选择过氧化氢投加量为 11 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 结果如图 8 所示, 处理后的含油率为从 16% 降到 2.5%。之后进行离心脱水后, 离心脱水含油率从 2.5% 降到 2.2%, 此阶段只降低了 0.3% 的含油量。最后一个阶段是对油泥进行热处理, 选择 3 个温度进行热处理, 200 $^{\circ}\text{C}$ 加热处理 2 h、300 $^{\circ}\text{C}$ 加热处理 2 h、500 $^{\circ}\text{C}$ 加热处理 2 h, 其含油率分别降至 0.25%、0.18%、0.1%。由此可见低温热处理选择 200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下处理 2 h 较为经济, 即可达到处理后含油率 $\leq$ 0.3% 的行业标准。

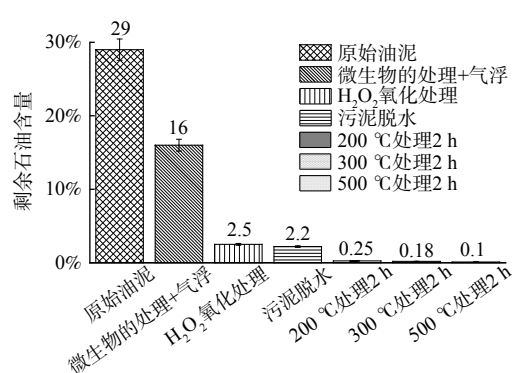


图 8 微生物降解与化学氧化耦合工艺处理油泥的小试效果

Fig. 8 The effectiveness of microbial degradation and chemical oxidation coupled process in treating oily sludge at the

2) 油泥处理组合工艺中试实验。每个批次处理 1 m^3 油泥, 菌剂投加量为油泥体积的 10%, 依次通过微生物降解处理 3 d、气浮 15 min、Fenton 化学氧化 2 h、离心脱水、低温热处理 2 h。气浮后撇除油层, 沉淀的水层作为菌剂循环水。处理结果如图 9 所示, 经微生物处理和气浮大约可以回收 15% 初始油泥体积的浮油; 离心脱水发现, 投加 PAM 和不加 PAM 的处理油泥样品不存在明显差异, 因此可直接进行离心脱水。从表 4 可以看出, 通过“微生物处理+气浮+化学氧化”处理后的 2 个批次油泥样品的含油率分别降至 1.125%、0.937 5%, 而通过“微生物处理+气浮+化学氧化+低温热处理”处理后的含油率则分别降至 0.21%、0.07%, 因此含油污泥的低温热处理对达到含油率小于 0.3% 的排放标准是十分必要的。最终形成以下工艺参数, 如表 5 所示, 处理后的泥沙用于建材、建筑地基等, 处理后污水排入市政污水管网或厂区污水处理站。

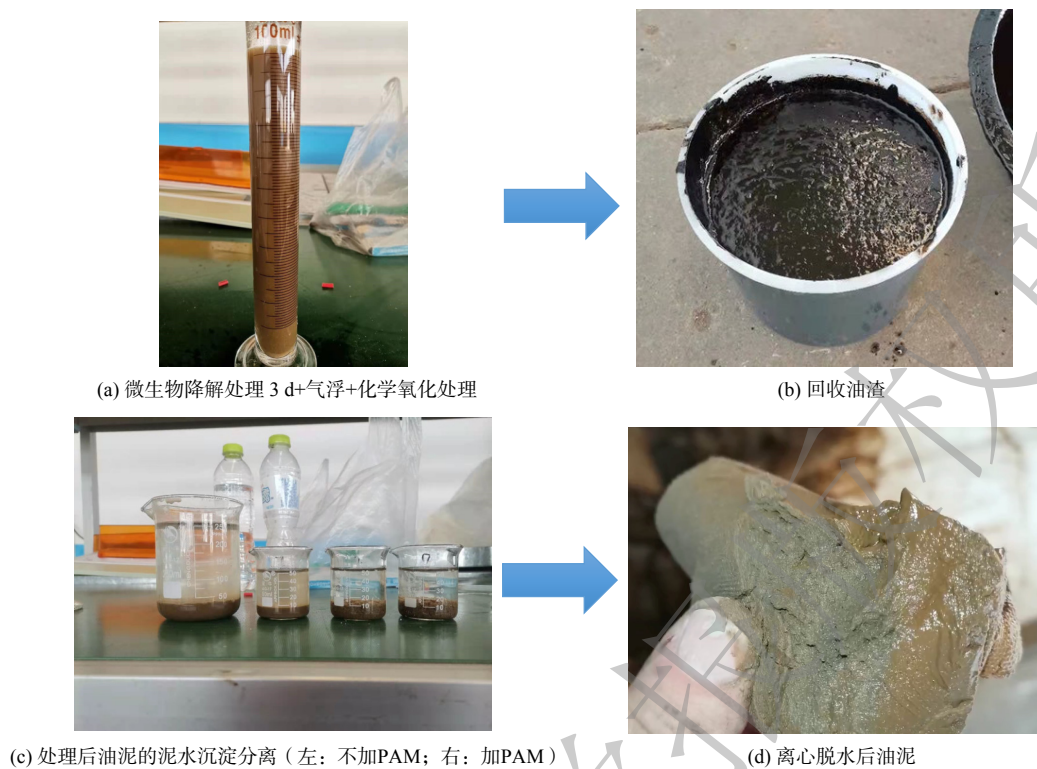


图 9 中试现场油泥处理效果

Fig. 9 Performance of oily sludge treatment at the pilot scale

表 4 油泥中试处理结果

Table 4 Results of oily sludge treatment by pilot-scale device

样品	含油率/%	
	微生物处理+气浮+化学氧化	微生物处理+气浮+化学氧化+低温热处理
1	1.125 0	0.21
2	0.937 5	0.07

表 5 微生物处理耦合化学氧化油泥处理工艺的建议操作参数取值

Table 5 Suggested values of operational parameters in the combined process of microbial degradation and chemical oxidation for oily sludge treatment

生物处理 时间/d	曝气量 (气水比)	菌剂投加量	气浮时间/ min	Fenton氧化 时间/h	离心脱水条件/ ($r \cdot \text{min}^{-1}$, min)	低温热处理/ ($^{\circ}\text{C}$, h)	菌剂循环次数
2~3	500 (处理2 d); 750 (处理3 d)	10%油泥体积	15	2	1 500, 20	200, 2	5

3 结论

本研究以含油污泥高效微生物处理为目标，优化除油菌剂菌种组成及操作条件，同时考察除油菌剂对石油烃臭气的处理能力。构建“微生物降解-气浮-Fenton 氧化-离心脱水-低温热处理”新型油泥无害化处理组合工艺，初步确定工艺参数。得出以下结论。

- 1) 除油菌剂最佳配比方案为 75% 柴油食烷菌+25% 皮氏解环菌（菌液体积比）。适宜温度范围 20~30 $^{\circ}\text{C}$ ，干态油泥（含水率 35%）处理量为每 100 mL 反应液投加 3 g 以下油泥，较佳处理时间为 7 d，可实现 50% 左右除油率。
- 2) 除油菌剂与活性炭组合具有良好的石油烃臭气处理能力，生物滤池空床停留时间 18 min，NMHC 含

量降至 $120 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下, 去除率介于 60%~80% 之间。

3) 通过含油污泥处理小试和中试实验, 确定了“微生物降解-气浮-Fenton 氧化-离心脱水-低温热处理”组合工艺, 处理后含油率 $\leq 0.3\%$ 。工艺参数如下: 菌剂投加量为油泥体积的 10% (湿态油泥, 含水率 96%), 微生物处理 3 d, Fenton 氧化 2 h, H_2O_2 投加量为 $11\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比=20, $1\,500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心脱水 20 min, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 低温热处理 2 h。

参考文献

- [1] 全坤, 谢加才, 谢水祥, 等. 含油污泥化学热洗技术研究进展[J]. 化工环保, 2023: 1-6.
- [2] 程亮. 新型组合工艺在石油炼制废水处理场污油渣处置中的应用[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2023, 43(17): 196-198.
- [3] 中国石油和化学工业联合会. 含油污泥处理处置技术规范 (征求意见稿)[EB/OL]. [2023-11-24]. <http://www.cpcif.org.cn/uploads/54d7348f-597a-4a87-8c92-e1b6e7cd4902.pdf>.
- [4] HUANG Y Y, LIAO Y H, XU T, et al. Characteristics of light hydrocarbons under the superimposed influence of biodegradation and subsequent thermal maturation[J]. Organic Geochemistry: A Publication of the International Association of Geochemistry and Cosmochemistry, 2023, 104: 557.
- [5] ROBERTSON S J, MCGILL W B, MASSICOTTE H B, et al. Petroleum hydrocarbon contamination in boreal forest soils: A mycorrhizal ecosystems perspective[J]. Biological Reviews, 2007, 82: 213-240.
- [6] WAKE H. Oil refineries: A review of their ecological impacts on the aquatic environment[J]. Estuarine Coastal & Shelf Science, 2005, 62(1-2): 131-140.
- [7] TAHA R, H H, AL-RAWAS A, et al. Use of tank bottom sludge to construct and upgrade unpaved roads[J]. Transportation Research Record, 2007, 1989: 208-214.
- [8] 吴娟, 夏瑜, 马嘉欣, 等. 典型石油工业含油污泥处理技术及其应用[J]. 应用化工, 2020, 49(11): 5-6.
- [9] 冯英明. 化学热洗处理含油污泥工程现状及发展[J]. 油气田环境保护, 2020, 30(3): 5-6.
- [10] 何飞焱. 植物-微生物联合处理低浓度含油污泥土壤研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2023.
- [11] 冯宪明, 周金喜, 王邻睦, 等. 含油污泥热化学清洗剂研究进展[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2023, 43(5): 7-13.
- [12] AGUELMOUS A, ZEGZOUTI Y, KHADRA A, et al. Landfilling and composting efficiency to reduce genotoxic effect of petroleum sludge[J]. Environmental Technology & Innovation, 2020, 20: 101047.
- [13] MACHIN-RAMIREZ C, OKOH A I, MORALES D, et al. Slurry-phase biodegradation of weathered oily sludge waste[J]. Chemosphere, 2008, 70(4): 737-744.
- [14] SUGANTHI S H, MURSHID S, SRIRAM S, et al. Enhanced biodegradation of hydrocarbons in petroleum tank bottom oil sludge and characterization of biocatalysts and biosurfactants[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 220: 87.
- [15] ZHANG W, LI J, HUANG G, et al. An experimental study on the bio-surfactant-assisted remediation of crude oil and salt contaminated soils[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2011, 46(3): 306-313.
- [16] 赵敏, 张海玲, 杨琴. 国内外含油污泥处理处置的标准研究[C]//2014 中国环境科学学会学术年会 (第三章). 成都, 2014: 1-5.
- [17] 中华人民共和国国家标准, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准 (试行): GB 36600-2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [18] 徐立明. 表面活性剂结合土著微生物修复石油烃污染土壤的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
- [19] 李恒昌, 丁明珠. 石油烃生物降解过程的研究进展[J]. 生物工程学报, 2021, 37(08): 2765-2778.
- [20] 中华人民共和国国家环境保护标准, 生态环境部. 土壤石油类的测定—红外分光光度法: HJ 1051-2019[S]. 北京: 中国环境出版社, 2019.
- [21] 中华人民共和国国家环境保护标准, 生态环境部. 固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定—气相色谱法: HJ 38-2017[S]. 北京: 中国环境出版社, 2018.
- [22] SAEED M, ILYAS N, JAYACHANDRAN K, et al. Advances in biochar and PGPR engineering system for hydrocarbon degradation: A promising strategy for environmental remediation[J]. Environmental Pollution, 2022, 305: 119282.
- [23] ZHOU N, GUO H J, LIU Q X, et al. Bioaugmentation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil with the nitrate-reducing bacterium PheN7 under anaerobic condition[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 439: 129643.
- [24] MOHANRAM R, JAGTAP C, KUMAR P. Isolation, screening, and characterization of surface-active agent-producing, oil-degrading marine bacteria of Mumbai Harbor[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 105(1): 131-138.
- [25] NELSON D L, COX M M. Lehninger principles of biochemistry[M]. Biochemistry and Molecular Biology Education, 2005, 125: 342.
- [26] XU X, LIU X, LI Y, et al. High temperatures inhibited the growth of soil bacteria and archaea but not that of fungi and altered nitrous oxide production mechanisms from different nitrogen sources in an acidic soil[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2017, 107: 168-179.
- [27] HU G J B, LI J, ZENG G M. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 470-490.
- [28] THAMER M, AL-KUBAISI A R, ZAHRAW Z, et al. Biodegradation of Kirkuk light crude oil by *Bacillus thuringiensis*, Northern of Iraq[J]. Natural Science, 2013, 5(7): 865-873.
- [29] BALTRONS, ORIOL, LOPEZ-MESAS, et al. Influence of a mixture of metals on PAHs biodegradation processes in soils[J]. Science of the Total Environment, 2018, 628: 150-158.
- [30] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 石油炼制工业污染物排放标准: GB 33157-2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.

[31] LEE S H, KURADE M B, JEON B H, et al. Water condition in biotrickling filtration for the efficient removal of gaseous contaminants[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2021, 41(8): 1279-1296.

(责任编辑: 金曙光)

Optimization of oil-removing microbial agents and establishment of a novel oily sludge treatment process

LIN Huali^{1,2}, WEN Xuezhe^{1,2}, ZHU Wenqiang^{1,2}, CUI Liang², WANG Wanpeng^{1,2}, SHAO Zongze^{1,2}, WANG Yong^{2,*}

1. School of Advanced Manufacturing, Fuzhou University, Jinjiang 362251, China; 2. Key Laboratory of Marine Biogenetic Resources, Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Xiamen 361005, China

*Corresponding author, E-mail: wangyong@tio.org.cn

Abstract Traditional physicochemical treatment methods of oily sludge such as incineration and pyrolysis, tend to result in secondary pollution and high operational costs. The adoption of bioremediation, characterized by lower investment and operational cost, has become a research focus in the oily sludge treatment industry. This study focused on utilizing highly efficient ocean-sourced petroleum-degrading bacteria to develop a microbial agent for treating oily sludge. The petroleum degradation capabilities of the microbial agent and its effectiveness in treating petroleum hydrocarbon odors was investigated. To achieve innocent treatment of oily sludge, a combined treatment process was established, of microbial degradation—air flotation—Fenton oxidation—centrifugal dewatering—low-temperature heat treatment. Preliminary optimization of process parameters was conducted. The results indicated that the optimal composition ratio of the efficient microbial agent for oily sludge treatment was 75% *Alcanivorax dieselolei* strains and 25% *Cycloclasticus pugetii* strains. Under the conditions of 20 °C to 30 °C and treatment time of 7 d, with an initial oil content of 29% in the oily sludge, the total petroleum removal rate $\geq 50\%$. In the treatment of odors from oily sludge by biofilter consisted of oil removing microbial agent and granular activated carbon, the removal efficiency of non-methane hydrocarbon (NMHC) ranged between 60% and 80% with effluent NMHC below $120 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. The operating parameters for the combined treatment process were as follows: microbial agent dosage of 10% oily sludge volume, microbial treatment for 3 d; Fenton oxidation for 2 h with H_2O_2 dosage of $11\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ molar ratio of 20; centrifugal dewatering for 20 min at $1\,500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; followed by low-temperature heat treatment at 200 °C for 2 h. After the overall treatment, the total petroleum hydrocarbon content in the oily sludge was reduced to $\leq 0.3\%$, with a significant recovery of floating oil at approximately 12% of initial oily sludge volume. The microbial agent demonstrated consistent performance even after being recycled four times, resulting in a significant reduction in the operational cost of oily sludge treatment. The results give a novel combined process that focuses on microbial degradation for the innocent treatment of oily sludge, and a valuable reference for advances of biological treatment technologies for oily sludge.

Keywords oily sludge; petroleum-degrading microbial agent; innocent treatment of oily sludge; combined treatment process