

油田废弃核桃壳滤料的污染物分析及其对土壤的影响研究

朱艳吉, 匡 丽, 王宝辉, 汪怀远 *

(东北石油大学化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318)

摘 要:核桃壳滤料广泛应用于油田污水处理, 每年因此产生大量的废弃核桃壳滤料, 由于将其露天堆砌在地面上, 滤料上的污染物在降水、风力、地表径流等的作用下发生迁移, 直接影响到堆砌场地周边的土壤、大气、水源的质量。采用标准方法对油田废弃核桃壳滤料上的污染物组成进行分析的结果表明, 主要污染物为原油、 CaCO_3 和 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 重金属离子, 污染物总含量较高, 与原油组成相比, 废弃核桃壳滤料上的芳烃含量增加较多, 饱和烃和胶质有所减少。借助一维对流-弥散方程建立了模拟石油类污染物在土壤中的迁移转化规律的数学模型, 通过室内土柱实验确定模型参数, 同时验证模型的准确性。将实验及模拟的结果相结合可知, 该模型可以用来模拟石油类污染物在土壤中的迁移规律, 符合 $y=y_0+A_1\exp(-x/t_1)+A_2\exp(-x/t_2)$ 规律。研究结果为油田废弃滤料对土壤环境的影响及治理提供了参考。

关键词:油田; 废弃核桃壳滤料; 污染物分析; 数学模型

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2012)08-1532-05

Contaminations of Waste Walnut-Shell Filtering Materials and the Impact on Soil Environment in Oil Field

ZHU Yan-ji, KUANG Li, WANG Bao-hui, WANG Huai-yuan*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract: Due to high surface area, excellent adsorption and desorption, and low cost, walnut shell is widely used for filtering materials of the produced water in oil field. A lot of waste walnut-shell filtering materials are discharged in the oil production. The waste walnut shell filter is generally discarded on the soil. So, it is obvious that effect of the pollutions from the waste walnut shell on the soil, atmosphere, and water by the way of precipitation, wind and surface water. In this paper, the contaminations of waste walnut shell filter from oil field were analysed by national standard methods. It was found that the content of crude oil, CaCO_3 , Cd^{2+} and Pb^{2+} reached 17.55%, 1.51%, $1.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $317.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively, and the high COD origins from pollutions. Compared with the average crude oil, the aroma fraction was concentrated in the waste walnut shell while the saturated hydrocarbon and colloid composition was decreased. The reason was that the aroma was stable while the saturated hydrocarbon and colloid were easily degraded. For studying the migration of petroleum contaminants in the soil, a mathematic model of petroleum pollutant transport was developed by one dimensional convection-dispersion equation (CDE), and its parameters were determined by indoor soil column experiments. Combined with the experimental and simulation results, the migration of petroleum pollution in the soil was expressed by $y=y_0+A_1\exp(-x/t_1)+A_2\exp(-x/t_2)$, in which y_0 , A_1 , A_2 , t_1 and t_2 could be determined by experiments. It was verified that the model was suitable for predicting the distribution of petroleum in soil. The results can provide some references for the influences of waste walnut shell filter on the soil and its treatments in oil fields.

Keywords: oil field; waste walnut shell filter; pollution analysis; mathematical model

收稿日期: 2012-02-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51175066, 50903010)

作者简介: 朱艳吉 (1978—), 女, 黑龙江人, 硕士, 讲师, 目前从事油田环境污染与治理方面研究。

* 通讯作者: 汪怀远 E-mail: wanghyjiji@163.com

在油田开发和生产过程中产生了大量的含油污水,如联合站产出水、洗井回水以及钻井、作业废水等,而对含油污水处理后进行回注具有巨大的经济效益和良好的环保效益^[1]。核桃壳滤料具有较高的硬度,理想的比重、多孔和多面性,并经特殊的物理化学处理(将其色素、脂肪、油脂、电负离子去除干净),使它在水处理中具有较强的除油性能,适用于油田含油污水处理^[2]。目前,我国各大油田的采油废水处理中,以核桃壳过滤工艺应用最为广泛^[3-4]。各大油田每年都产生大量的废弃核桃壳滤料(简称废弃滤料,以下同),以大庆油田为例,一年各场站更换滤料产生的不可回收利用的废弃滤料约为 5583 m³,这些废弃滤料一般采用堆放或填埋的方式处理。

露天堆放的废弃滤料含有大量的原油、硫化物及重金属等污染物,在降水、风力、地表径流等的作用下污染物会向更深更远迁移,直接影响到堆砌场地周边的大气、水源的质量,甚至影响地下水。废弃滤料直接堆放对于土壤表面影响更加直接,不容忽视。因此,研究油田废弃滤料上的污染物及其对环境的影响具有重要意义。然而到目前为止,国内还未引起足够的重视,还未见相关研究报道。土壤是农业生产的重要基础,土壤污染直接威胁到农产品安全和农业的可持续发展^[5]。本文主要针对油田实际,研究废弃滤料污染物的组成及其对土壤环境的影响,为油田土壤污染治理提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验仪器及材料

H-400 型超声波清洗机、1 000 °C 马弗炉、原子吸收分光光度计 AA-6300C,烧杯、容量瓶,有机玻璃柱。所用氯仿、盐酸、重铬酸钾、碘化钾等均为分析纯,实验所用废弃滤料来源于某采油厂。

1.2 实验分析方法

1.2.1 废弃滤料污染物分析

称取 100 g 废弃滤料放入已知重量的烧杯中,向烧杯中加入 50 mL 氯仿,并将其放置在超声波清洗机中振荡 30 min,过滤,重复操作 3 次,将溶有污染物(石油类)的氯仿收集在一起并放置在通风橱中,待氯仿全部蒸发掉以后,称重并计算石油类物质的含量;将过滤后漏斗中的核桃壳滤料放入马弗炉,在 700 °C 下燃烧,燃尽后向其加入 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 进行消解,用 200 mL 容量瓶定容至刻度,使用原子吸收分光光度计 AA-6300C 测量各重金属浓度(包括 Ca²⁺),并折

算为其在废弃滤料上的含量。

硫化物含量采用 HZ-HJ-SZ-0143 碘量法测定;废弃滤料上污染物的总量可采用重铬酸钾作为氧化剂来进行测定(类似于 COD 的检测方法),通过所消耗的氧化剂的量来换算污染物的总含量,操作中主要是将污染物释放于溶液中,再进行测定,标记为 COD_{核桃壳};CaCO₃ 含量的测定方法为:向经氯仿清洗过的废弃滤料中加入足量的 HCl,通过测定 CO₂ 的量来确定 CaCO₃ 的量。

1.2.2 土柱实验

采用静态土柱法研究石油污染物在土壤环境中的迁移规律。土样自然风干后研细过 10 目筛。以大庆地区典型的黑钙土为土壤介质并按照本地区土壤结构装填土壤,土壤剖面主要分为 3 层,上层为壤土层(黑钙土),厚度小(5~10 cm),有机物含量低(<1.0%);壤土层之下为灰色、褐色的粘质粉土,厚度较大(可达 5.5~6.5 m);其下为粉砂层,构成潜水含水层。将土样压实形成直径 20 cm 的土柱,结构见图 1,由于实验主要研究土壤表面的废弃滤料污染物的迁移深度,一般污染物都不会迁移的太远,设置实验土柱高度为 1 m,填埋于一定深度处的废弃滤料污染物的迁移情况在后续的研究中还会涉及。

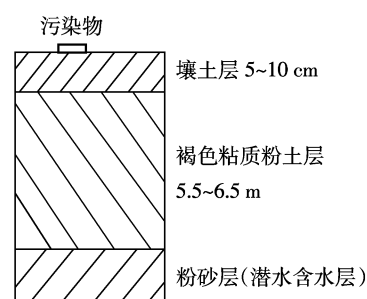


图 1 模拟区域土壤结构图

Figure 1 Soil structure of simulated zone

文献^[6]表明石油污染物大多被截留于表层土壤,并在吸附开始的阶段可以达到饱和吸附量的 90%以上。为了减少实验所耗费的时间,确定石油污染物在土壤中释放和迁移的时间为 30 d;污染源的强度为 19 000 mg·kg⁻¹(根据现场勘测确定),在室温环境下测定数据。

2 结果与讨论

2.1 污染物分析结果

2.1.1 废弃滤料的污染物分析

由表 1 可以看出,滤料上主要的污染物为原油、

CaCO₃ 及重金属,同时 COD_{核桃壳} 较高。废弃滤料上原油含量较高,平均值高达 17.55%。而石油污染物进入土壤,可引起土壤理化性质、土壤有机质的组成和结构等的改变,对农业生产产生直接的影响^[7-8],COD_{核桃壳} 较高说明污染物的总量较大。废弃滤料上硫化物的含量较低,其对环境的影响可以忽略;CaCO₃ 主要来源于石油开采过程中的地下岩层,CaCO₃ 本身呈近中性,放置环境中不会产生污染。

检测出的金属离子,尤其是 Cd²⁺、Pb²⁺ 的浓度分别为 1.33、317.3 mg·kg⁻¹,而国标(GB 15618—1995)中规定的土壤环境质量二级标准其浓度分别为小于 0.3 mg·kg⁻¹ 和 250 mg·kg⁻¹,因此 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 离子会对周围土壤及动植物产生明显污染。这是由于核桃壳滤料及 CaCO₃ 对镉的吸附能力很强^[9],重金属铅在核桃壳滤料中的化学吸附明显^[10]。累积的镉和铅可以通过土壤-植物(蔬菜)-食物链进入人体,危害健康。

GB 8978—1996 污水综合排放标准规定:化学需氧量(COD)最高允许排放浓度的二级标准为 120 mg·L⁻¹,而废弃滤料的 COD_{核桃壳} 值高达 1 985.1 mg·kg⁻¹,显示污染物的总量很大,因此今后在废弃滤料的处理中应重视对 COD_{核桃壳} 的考虑^[11]。关于重金属离子 Cd²⁺、Pb²⁺ 及 COD 对环境的影响,很多学者做了相关的研究工作^[12],在此不作进一步讨论。下面将重点研究废弃核桃壳滤料上石油污染物对土壤的影响。

2.1.2 废弃滤料上石油类污染物分析

由于废弃滤料一般采取露天堆放的形式,在外界环境因素(风、雨、温度、水流等)的作用下滤料上的原油会通过淋溶及部分降解释放到环境中进而对周围环境产生影响。以下是用层析法分析废弃滤料上的原油与油井中原油的族组分所得到的结果。

从表 2 可以看出,与原油组成相比,废弃滤料上的芳烃含量增加较多(由 12.84%变为 24.13%),饱和烃和胶质有所减少,沥青质变化不明显,这可能是由于滤料上的原油组分发生了选择性的吸附和后期的

表 2 原油的族组分分析(%)

Table 2 Hydrocarbon group analysis of crude oil(%)

	原油(来源于油井)	废弃滤料上的原油
沥青质	8.52	8.98
胶质	10.64	8.85
芳烃	12.84	24.13
饱和烃	67.99	58.04

降解。原油中的芳烃类物质因其分子中一般都含有平面或接近平面的环状结构,其水溶性差,不易被生物利用、难降解^[13],故大多数被截留于废弃滤料表面;而原油中的饱和烃和胶质,由于比较容易降解,其含量降低明显;原油中的沥青质在室温性质相对比较稳定,基本保持不变。

2.2 石油类污染物对土壤环境影响的数学模型研究

本研究的另一目的是建立石油类污染物在土壤环境中迁移转化的数学模型,并通过室内土柱实验确定模型参数,验证模型的准确性。

2.2.1 石油污染物对土壤环境影响的数学模型建立

石油污染物对土壤环境的影响可以采用溶质运移理论进行解释,对于对流-弥散方程(CDE)的探讨很多人做了相关的研究^[14-16],本文采用较经典的一维对流-弥散方程模型进行分析^[17-18]。方程包括对流项和水动力弥散项,可用以下形式表示:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}$$
 (1)

式中:C 为溶质浓度,μg·mL⁻¹;t 为时间,h;x 为空间位置,cm;R 为阻滞因子;v 为孔隙水流速,cm·h⁻¹;D 为扩散-弥散系数,cm²·h⁻¹。

本研究流体可以看成是匀速稳态流,其初始边界条件如下:

C=0,t=0 则:0<x<L (2)

C=C₀,x=0 则:0<t<t_p (3)

C=0,x=0 则:t>t_p (4)

表 1 废弃核桃壳滤料样品中主要成分含量 *

Table 1 Content of major compound of the polluted walnut shell*

样品	原油/%	硫化物/%	CaCO ₃ /%	重金属离子/mg·kg ⁻¹					COD _{核桃壳} /mg·kg ⁻¹
				Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	
1	16.62	0.003 1	1.45	10.83	58.15	306.23	1.22	315.3	1 819.26
2	20.81	0.001 2	2.01	16.54	65.13	523.61	1.35	326.4	2 135.24
3	15.22	0.002 9	1.06	12.34	35.16	356.12	1.41	310.2	2 000.8
平均值	17.55	0.002 4	1.51	13.24	52.81	395.32	1.33	317.3	1 985.1

* 注:其余含量为核桃壳滤料。

$$\frac{\partial C}{\partial x}=0, \text{则: } x=L \quad t>0 \quad (5)$$

式中: L 为土柱长度, cm; t_p 为溶质输入脉冲时间, h; C_0 为外加溶液浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

在边界条件下可获得石油污染物在土壤中的迁移转化规律符合以下指数方程:

$$y=y_0+A_1\exp(-x/t_1)+A_2\exp(-x/t_2) \quad (6)$$

2.2.2 模型参数的确定

对于石油污染物, 方程(1)中的参数根据当地的环境条件以及石油污染物本身性质取值, 其中溶质浓度 C 、孔隙水流速 v 均可以在实验过程中进行测试。因此, 随着时间 t 的变化, 空间位置 x 的石油污染物含量的得出, 需要确定阻滞因子 R 及扩散-弥散系数 D , 以大庆地区典型土壤——黑钙土为研究对象, 其取值范围可在表3中选取。

表3 参数取值范围

Table 3 Range of numerical value in extraction of parameter

土壤类型	$D/\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$	R
黑钙土	0.02~0.1	0.004 2~0.005 8

结合室内土柱实验结果(图2), 确定方程(6)各参数: $y_0 = -92.64$, $A_1 = 192\,431$, $A_2 = 7\,377.3$, $t_1 = 1.13$, $t_2 = 7.12$ 。则污染物在土壤中的迁移方程为:

$$y = -92.64 + 192\,431\exp(-x/1.13) + 7\,377.3\exp(-x/7.12) \quad (7)$$

由图2可以看出, 石油污染物在土壤中的迁移主要是在表层, 在0~20 cm深度集中了大部分的石油污染物, 这主要是由于土壤为多孔介质, 具有较大的比表面积, 对于石油类污染物具有较强的吸附、截留能力^[6]; 同时, 土壤中存在大量的腐殖质及微生物、细菌等, 其对石油污染物也具有一定的降解能力。因此, 石油污染物在表层土壤中的存留量较多而向下迁移的量较少, 在20~33 cm的范围内石油污染物的含量已经较低, 而在大于33 cm的范围则检测不到, 即影响深度为33 cm^[9]。污染物迁移符合方程(6)二级指数规律, 实验值与模拟值基本相符, 说明所确定的数学模型及其参数符合实际情况, 方程(7)可以用来模拟预测当地石油污染物在土壤中的迁移规律。

3 结论

(1)对油田废弃核桃壳滤料上的污染物进行分析, 确定主要污染物为原油、 CaCO_3 和 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 重金属离

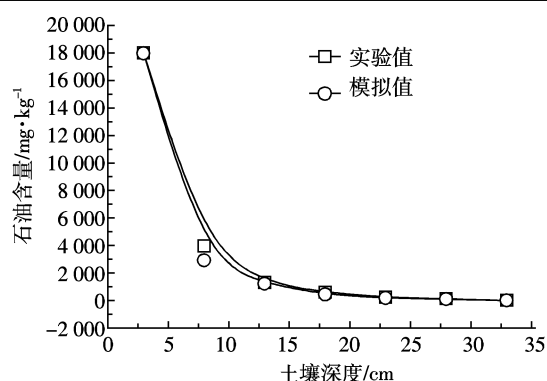


图2 石油污染物在土壤中迁移的模拟值与实验值比较

Figure 2 Comparison between measured and simulated content of petroleum pollutant in the soil

子, COD 核桃壳较高, 对周围环境将产生明显影响。

(2)对废弃滤料上石油类污染物的分析表明, 与原油组成相比, 废弃核桃壳滤料上的芳烃含量增加较多, 饱和烃和胶质有所减少, 沥青质变化不明显。

(3)建立了石油类污染物在土壤中迁移的数学模型, 运算结果表明其符合 $y=y_0+A_1\exp(-x/t_1)+A_2\exp(-x/t_2)$ 规律。室内土柱实验结果验证了所建立的数学模型是正确的, 为研究油田废弃滤料对土壤环境的影响及治理提供了参考。

参考文献:

- [1] Razi A F, Alireza P, Zurina Z A, et al. Application of membrane-coupled sequencing batch reactor for oilfield produced water recycle and beneficial reuse[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(18): 6942-6949.
- [2] 杨斌武, 常青, 何超, 等. 采用 Washburn 动态法研究水处理滤料的亲油亲水性[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(11): 1792-1798.
YANG Bin-wu, CHANG Qing, HE Chao, et al. Using Washburn dynamic method to study the lipophilic & hydrophilic property of wastewater treatment filter media[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(11): 1792-1798.
- [3] 张瑞成, 薛家慧, 谷玉洪, 等. 核桃壳过滤器设计参数试验研究[J]. *石油机械*, 2001, 29(7): 33-34.
ZHANG Rui-cheng, XUE Jia-hui, GU Yu-hong, et al. Study on design parameter of walnut shell filter[J]. *China Petroleum Machinery*, 2001, 29(7): 33-34.
- [4] Kocherginsky N M, Tan C L, Lu W F. Demulsification of water-in-oil emulsions via filtration through a hydrophilic polymer membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 220: 117-128.
- [5] 朱艳吉, 匡丽, 王宝辉, 等. 油田酸化压裂废液中 F⁻在土壤中的迁移规律研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(4): 707-710.
ZHU Yan-ji, KUANG Li, WANG Bao-hui, et al. Study on the migration rules of Fluoride ion from waste acid fracturing fluid in the soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(4): 707-710.

- [6] 王洪涛, 罗 剑, 李雨松, 等. 石油污染物在土壤中运移的数值模拟初探[J]. 环境科学学报, 2000, 20(6):755-760.
WANG Hong-tao, LUO Jian, LI Yu-song, et al. Numerical simulation of petroleum pollutant transport in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(6):755-760.
- [7] Akio U, Yukiya I, Isao Y, et al. Isolation and characterization of bacteria from soil contaminated with diesel oil and the possible use of these in autochthonous bioaugmentation[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2007, 23(12):1939-1945.
- [8] Gunasekara A S, Xing B S. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: Importance of aromatic and aliphatic components[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(1):240-246.
- [9] 刘育红. 土壤镉污染的产生及治理方法[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2006, 24(2):75-79.
LIU Yu-hong. Produce and elimination of Cd pollution in soil[J]. *Journal of Qinghai University(Nature Science)*, 2006, 24(2):75-79.
- [10] 程新伟. 土壤铅污染研究进展[J]. 地下水, 2011, 33(1):65-68.
CHENG Xin-wei. Research progress of lead pollution on soils [J]. *Ground Water*, 2011, 33(1):65-68.
- [11] LI Qing-xin, KANG Cong-bao, ZHANG Chang-kai. Waste water produced from an oilfield and continuous treatment with an oil-degrading bacterium[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40:873-877.
- [12] Bolan N S, Adriano D C, Duraisamy P, et al. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils; I. Effect of phosphate addition[J]. *Plant and Soil*, 2003, 250(1):83-94.
- [13] Eom I C, Rast C, Veber A M, et al. Ecotoxicity of a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 67(2):190-205.
- [14] Lu S, Molz F J, Fix G J. Possible problem of scale dependency in applications of the three-dimensional fractional advection-dispersion equation to natural porous media[J]. *Water Resource Research*, 2002, 38(9):1165.
- [15] Meerschaert M M, Tadjeran C. Finite difference approximations for fractional advection-dispersion flow equations[J]. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2004, 172:65-77.
- [16] Aguirre C G, Haghighi K. Stochastic modeling of transient contaminant transport[J]. *Journal of Hydrology*, 2003, 276:224-239.
- [17] 尹升华, 吴爱祥, 胡凯建, 等. 堆浸过程中溶质运移机制及影响因素[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(4):1092-1098.
YIN Sheng-hua, WU Ai-xiang, HU Kai-jian, et al. Solute transportation mechanism of heap leaching and its influencing factors[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, 42(4):1092-1098.
- [18] 胡俊栋, 陈 静, 王学军, 等. 多环芳烃室内土柱淋溶行为的 CDE 模型模拟[J]. 环境科学学报, 2005, 25(6):821-828.
HU Jun-dong, CHEN Jing, WANG Xue-jun, et al. CDE model simulation of PAHs transport in laboratory soil columns[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(6):821-828.
- [19] 刘晓艳, 史鹏飞, 孙德智, 等. 大庆土壤中石油类污染物迁移模拟[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2006, 30(2):120-124.
LIU Xiao-yan, SHI Peng-fei, SUN De-zhi, et al. Transferring simulation of petroleum pollutants in soils of Daqing area[J]. *Journal of China University of Petroleum*, 2006, 30(2):120-124.