

固废及土壤含油量检测方法研究进展*

全 坤^{1,2} 宋启辉³ 刘光全^{1,2}

(1. 石油石化污染控制与处理国家重点实验室; 2. 中国石油安全环保技术研究院; 3. 中国石油辽河石油勘探局)

摘 要 针对含油固废与含油污染土壤目前国家和行业无明确的含油检测方法现状, 总结现有检测方法存在的问题。指出现有方法主要存在污染物名称不统一、标准油不统一、前处理和检测方法不统一、标准油成分单一、萃取剂多样且有毒等问题。建议尽快编制含油固废和含油污染土壤的检测方法, 统一污染物名称、统一前处理和检测方法, 根据含油量选用适宜方法, 选用绿色环保萃取剂以降低对人体和环境的危害, 制定覆盖面相对广泛、环保、便捷、较为精确的检测方法, 为污染监测、治理和土壤修复提供依据。

关键词 含油固废; 含油污染土壤; 油含量; 检测方法

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2017.06.002

文章编号: 1005-3158(2017)06-0005-03

0 引 言

含油固废包括含油污泥(石油天然气勘探、开采、集输、废水(液)处理过程中产生的油与泥砂形成的混合物)和含油钻屑(钻井过程中使用油基钻井液产生的含油岩屑^[1]), 我国每年产生的含油污泥总量达数百万吨^[2-6]。含油污染土壤是在石油生产、储存、输送、加工及销售等过程中因管线穿孔、罐体腐蚀、事故泄漏等原因导致原油或成品油泄漏至土壤中, 造成污染的土壤。我国的土壤存在不同程度的石油污染, 随着生产的运行, 每年也有新增石油污染土壤^[7-9]。因此含油固废的无害化处理和资源化利用, 含油污染土壤的修复、复耕是目前环保治理的重要工作。清晰、明确的污染物控制标准和简便、可靠、准确的石油类检测方法是目前石油石化污染治理工作者开展科研和污染治理的有效保证。虽然中国石油、部分省和自治区^[1,10-13]已出台了相关规范或要求, 但国家层面尚未有明确的石油类检测分析方法。

1 相关标准

1.1 污染控制标准

国家和地方政府、企业相继出台了含油固废与含油污染土壤排放和资源化利用标准或规范, 国家层面的主要有 HJ 607—2011《废矿物油回收利用污染控制技术规范》^[10]《建设用土壤污染风险筛选指导值—三次征求意见稿》^[11]《农用地土壤环境质量标准(三次征求意见稿)》^[12]等, 企业标准有 SY/T 7301—

2016《陆上石油天然气开采含油污泥资源化综合利用及污染控制技术要求》^[1]、SY/T 7300—2016《陆上石油天然气开采含油污泥处理处置及污染控制技术规范》^[13], 黑龙江、陕西和新疆等省、自治区也出台了地方标准或规范^[14-17]。上述标准的出台有效指导了企业的污染治理, 对含油污泥处理和资源化利用技术的发展有一定的促进作用, 但因标准中污染物名称不一致及指标之间的相互矛盾, 企业实施时仍不能准确把握^[18]。

1.2 油含量检测方法

目前可参考的检测方法有 CJ/T 221—2005《城市污水处理厂污泥检验方法》^[19], GB 5085.6—2007《危险废物鉴别标准毒性物质含量鉴别》^[20], 也有借鉴废水中矿物油检测方法, 如 HJ 637—2012《水质 石油类和动植物油的测定 红外分光光度法》^[21-22], 2010 年环保部出台了《土壤 石油类的测定 红外光度法(征求意见稿)》^[23], 但一直未见正式方法出台。因此, 目前尚无明确针对含油固废和含油污染土壤的国家或行业检测方法。

1.3 油含量检测方法存在的问题

因无国家和行业层面的含油固废和土壤石油类/总石油烃的检测方法, 研究人员借鉴或自行开发了多种检测方法, 虽然解决了学术研究之需, 但也带来争议, 问题主要有:

① 污染物名称不统一

现有已出台的标准、规范或指南中规定的污染物名称是不一致的, 主要有含油率和总石油烃(TPH)

* 基金项目: 中国石油重大科技专项:《中国石油低碳与清洁发展关键技术研究及应用》(No. 2016E-1205)。

全坤, 2013 年毕业于中国地质大学(北京)环境科学与工程专业, 博士, 研究员, 现在中国石油安全环保技术研究院从事油田环境保护工作。通信地址: 北京市昌平区沙河镇西沙屯桥西中国石油创新基地 A 座, 102206

两大类,部分标准或规范有更为细致的要求,相关标准中污染物名称见表1。

表1 相关标准中污染物名称

污染物名称	标准/规范	参考文献
含油率 (石油类)	HJ 607—2011、 DB 65/T 3998—2017、 DB 65/T 3999—2017、 DB 23/T 1413—2010、 DB 61/T 1025—2016	文献 10,14-17
总 石 油 烃	土壤环境质量标准(修订) (征求意见稿)、 SY/T 7300—2016、 SY/T 7301—2016	文献 1,13
	芳香烃 C ₆ ~C ₉	文献 11
	芳香烃 C ₁₀ ~C ₃₆	
	C ₆ ~C ₃₆	
	建设用地土壤污染风险筛选 指导值-三次征求意见稿	
农用地土壤环境质量标准- 三次征求意见稿	文献 12	

石油是由不同的碳氢化合物混合组成,组成石油的化学元素主要是碳(83%~87%)、氢(11%~14%),其余为硫(0.06%~0.8%)、氮(0.02%~1.7%)、氧(0.08%~1.82%)及微量金属元素(镍、钒、铁、锑等)。碳氢化合物形成的烃类占石油组成的95%~99%^[24]。石油按四组分分为饱和分(烷烃、环烷烃)、芳香分(芳香烃,包括苯系物、萘及多环)、胶质和沥青质等^[25]。总石油烃最初是指在原油中发现的含有碳氢化合物的混合物,约几万种,各种烃类的结构和所占比例相差很大,但主要属于烷烃、环烷烃、芳香烃三类。不同密度的石油中总石油烃比例不同,例如稠油中胶质和沥青质含量高达30%以上^[26-28],总石油烃含量不足石油类的70%。

一般情况下,总石油烃检测方法仅能检测挥发和半挥发有机物,即为 $C_8 \sim C_{34}$,而 C_{35} 以上的有机物无法检测出^[18]。

②检测方法不统一

检测方法主要有重量法、紫外分光光度法、红外分光光度法和气相色谱-质谱法等^[29-32]。重量法不受油品限制,不需要特殊仪器,且精密度和准确度均比较理想,适合油含量高的污染物测定,但损失了沸点低于提取剂的石油组分,不能对石油烃的不同组分进行分别测定^[32]。紫外分光光度法的测定值偏低,但是紫外分光光度法的相对标准偏差小于重量法,具有更好的重现性,测定结果比较稳定^[33]。红外和紫外分光光度法的灵敏度均优于重量法,适用于土壤微量油含

量的测定,可作为快速分析测定土壤中石油污染物的方法^[33-34]。红外分光光度法不适于测定汽油或其他挥发性组分(即不含轻质组分)^[20]。气相色谱-质谱法可确切计算出不同馏分化合物的含量,准确反映土壤的污染程度和毒性,但仅能测定 $C_8 \sim C_{34}$ 结构的烃类^[35]。

③标准油不统一且成分单一

目前较为常用的红外分光光度法的标准油既有用一定浓度的正十六烷、老鲛烷和甲苯^[19]或正己烷、异辛烷和氯苯^[20]或正十六烷、异辛烷和苯^[21]配制,也有市售有证标准溶液^[21]。含油固废/含油污染土壤中石油组分极为复杂,既有轻质石油烃如饱和分、芳香分,也有重质组分如胶质和沥青质^[25]。因此上述方法标准油不统一且成分单一,检测结果必然存在偏差。

④前处理方法不统一

前处理方法主要有索氏提取(萃取)、超声萃取、水浴浸取、水浴振荡萃取、微波辅助提取、快速溶剂抽提、固相微萃取、超临界流体萃取、加压流体萃取等^[36-37],或上述方法的不同组合如超声-索氏萃取法^[29]或超声两次^[33]。

⑤萃取剂多样且大部分有毒

常用的萃取剂主要有石油醚、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳等。石油醚对人体和环境危害较小,但难以提取重质组分且空白值高^[38]。二氯甲烷是不可燃低沸点溶剂,二氯甲烷的提取率比石油醚高^[33],常用来代替易燃的石油醚、乙醚等,具有溶解能力强和毒性低的优点,对环境可能存在危害,在地下水中有蓄积作用,应该特别注意对水生生物的影响。三氯甲烷对环境污染较大,使用三氯甲烷最终测定结果为土壤中的总有机质,不能反映石油类的真实含量^[37]。四氯化碳具有强致癌性,是美国环保署(EPA)规定的优先控制环境污染物之一^[36],且纯度对方法灵敏度和准确度有较大影响,TPH含量较低时由于四氯化碳中杂质在三相中的分配导致结果出现负值而无法准确判断^[39]。四氯化碳的用途被国家严格限制,仅限用于非消耗臭氧层物质原料用途和特殊用途,作为萃取剂并不常用。

1.4 建议

综上,一是根据需要确定方法中的污染物,统一前处理方法,根据污染物成分提取和制备标准油,采用绿色环保的萃取剂^[37]。二是根据含油量不同采用适宜的方法,如含油量高则采用重量法,含油量低采用紫外或红外分光光度法。三是根据需求制定适宜的检测方法,如日常分析检测可用石油类或石油烃总量,方法要便捷、简单;而实验研究则可细分分析方法,按不同馏分建立石油烃的气相色谱指纹谱图数据

库并定性^[35-36]。

2 结束语

鉴于目前国内尚无明确的含油固废/含油污染土壤油含量的检测方法,检测分析和研究人员引用水质分析方法或采用多种多样的方法开展检测分析和实验研究,由于污染物名称、前处理和检测方法不统一,标准油成分单一、萃取剂多样且大部分有毒,得到的结果差异较大且会危害人体和环境。因此,需尽快制定国家或行业检测方法,明确污染物名称、确定方法、采用绿色环保型萃取剂,开展对比研究,根据需求,针对污染物特点和浓度,制定普适性强、无毒无害、环境友好、操作简单方便且精确的检测方法,为环境监测、固废处理和土壤修复等技术研发和工程建设提供依据。

参考文献

- [1] 邓皓,黄山红,刘光全,等.陆上石油天然气开采含油污泥资源化综合利用及污染控制技术要求:SY/T 7301—2016[S].北京:国家能源局,2016.
- [2] 王会,谢康,向龙斌.关于含油污泥处理现状研究[J].环境与可持续发展,2016,41(5):122-127.
- [3] 魏彦林,吕雷,杨志刚,等.含油污泥回收处理技术进展[J].油田化学,2015,32(1):151-158.
- [4] 雍兴跃,王万福,张晓飞,等.含油污泥资源化技术研究进展[J].油气田环境保护,2010,20(2):43-45.
- [5] WANG XIANG, WANG QUNHUI, WANG SHIJIE, et al. Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge[J]. Bioresource technology, 2012(111):308-315.
- [6] 毛飞燕.基于离心脱水的含油污泥油-水分离特性及分离机理研究[D].浙江大学,2016:2.
- [7] 王安琪.含油土壤处理技术研究进展[J].当代化工,2013,42(7):1003-1005.
- [8] 刘五星,骆永明,滕应,等.我国部分油田土壤及油泥的石油污染初步研究[J].土壤,2007(2):247-251.
- [9] 闫波,韩霖昌,蔡苗,等.石油污染土壤的生物修复技术研究进展[J].广东化工,2016,43(16):285-286.
- [10] 中华人民共和国环境保护部.废矿物油回收利用污染控制技术规范:HJ 607—2011[S].北京:中国环境科学出版社,2011.
- [11] 《土壤环境质量标准》修订项目组.建设用地土壤污染风险筛选指导值-三次征求意见稿[S].2016.
- [12] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.农用地土壤环境质量标准(三次征求意见稿)[S].2016.
- [13] 邓皓,黄山红,刘光全,等.陆上石油天然气开采含油污泥处理处置及污染控制技术规范:SY/T 7300—2016[S].北京:国家能源局,2016.
- [14] 匡丽,孙晓雷,刘云兴,等.油田含油污泥综合利用污染控制标准:DB23/T 1413—2010[S].哈尔滨:黑龙江省环境保护厅,黑龙江质量技术监督局,2010.
- [15] 杨志刚,宋东刚,魏彦林,等.含油污泥处置利用控制限值:DB61/T 1025—2016[S].西安:陕西省质量技术监督局,2016.
- [16] 高庆国,卜魁勇,贾尔恒·阿哈提,等.油气田含油污泥综合利用污染控制要求:DB 65/T 3998—2017[S].新疆:新疆维吾尔自治区质量技术监督局,2017.
- [17] 高庆国,贾尔恒·阿哈提,付尔登,等.油气田含油污泥及钻井固体废物处理处置技术规范:DB 65/T 3999—2017[S].新疆:新疆维吾尔自治区质量技术监督局,2017.
- [18] 全坤,宋启辉,刘晓辉,等.含油污泥处理存在的问题及解决建议[J].油气田环境保护,2017,27(1):6-9.
- [19] 中华人民共和国建设部.城市污水处理厂污泥检验方法:CJ/T 221—2005[S].北京:中国标准出版社,2005.
- [20] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别:GB 5085.6—2007[S].北京:中国环境科学出版社,2007.
- [21] 环境保护部.水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法:HJ 637—2012[S].北京:中国环境科学出版社,2012.
- [22] 曲作明.土壤中石油类的监测方法[J].油气田环境保护,2015,25(4):57-60.
- [23] 环境保护部.土壤 石油类的测定 红外光度法(征求意见稿)[S].北京,2010.
- [24] 林世雄.石油炼制工程(第三版)[M].北京:石油工业出版社,2000:5-6.
- [25] FAN WEIYU, SONG YUANMING, NANGUOZHI, et al. Effects of different heavy crude oil fractions on the stability of oil-in-water emulsions-isolation of functional fractions from heavy crude oil and study of their properties[J]. Petroleum science, 2004, 1(3):66-71.
- [26] JI GUODONG, SUN TIEHENG, ZHOUQIXING, et al. Constructed subsurface flow wetland for treating heavy oil-produced water of the Liaohe Oilfield in China[J]. Ecological engineering, 2002(18):459-465.
- [27] 郭书海,白玉兴,张海荣,等.高浓度超稠油乳化段废水前处理工艺研究[J].环境科学研究,2002,15(1):1-5.
- [28] TONG KUN, ZHANG YIHE, PAUL KCHU. Evaluation of calcium chloride for synergistic demulsification of super heavy oil wastewater[J]. Colloids and surfaces A: physicochem Eng aspects, 2013(419):46-52.
- [29] 王如刚,王敏,牛晓伟,等.超声-索氏萃取-重量法测定土壤中总石油烃含量[J].分析化学,2010,38(3):417-420.
- [30] 李纪云,李丽,冯成武.超声提取-紫外分光光度法测定土壤中油含量[J].分析化学,2000,28(2):263-263.

(下转第13页)

适合油田气候、环境。

③油基钻完井液处理技术较为成熟的为高温热解析和 LRET 分离—脱附—回用技术,目前油田所用 LRET 技术处理效果稳定,回收油基钻井液有利于资源化利用。

参考文献

- [1] 姜学斌,员伟征,刘宇.浅议钻井液对环境危害的应对思路[J].化工时刊,2011,25(6):45-48.
- [2] 谢建文,易绍金.钻井废物的环境安全处理方法[J].国外油气科技,1993(1):66-68.
- [3] 赵雄虎,王凤春.废弃钻井液处理研究进展[J].钻井液与完井液,2004,21(2):43-48.
- [4] 赵吉平,任中启,刘爱军,等.废弃钻井液的二次利用和无害化处理[J].石油钻探技术,2003,31(1):37-39.
- [5] 杨明杰,梁万林,金庆荣,等.钻井废泥浆综合治理技术研究[J].矿物岩石,2003,23(1):109-112.
- [6] 王东,冯定,张兆康.海上油田废弃钻井液的毒性评价及无害化处理技术研究进展[J].环境科学与管理,2011,36(6):78-83.
- [7] 胡小刚,康涛,柴占文,等.国外钻井岩屑处理技术与国内应用研制分析[J].石油机械,2009,37(9):159-161.
- [8] 曲晓红,严新新.非水基钻井液污染钻屑的处理——提高环境和安全标准[J].国外油田工程,2010,26(6):60-62.
- [9] 张太亮,黄志宇,莫军,等.油气井低密度钻井废液的无害化处理技术研究[J].天然气工业,2006,26(11):90-92.
- [10] 朱墨,张进,赵雄虎.废钻井液无害化处理的室内研究[J].钻井液与完井液,1995,12(3):8-14.
- [11] 刘娉婷,黄志宇,邓皓,等.废弃油基钻井液无害化处理技术与工艺进展[J].油气田环境保护,2012,22(6):57-60.
- [12] 马放,冯玉杰,任南琪.环境生物技术[M].北京:化学工业出版社,2003:26-29.
- [13] 宋明全,蔡利山,刘四海.钻井废浆液固化剂 HB-1 的研制与应用[J].石油钻探技术,2001,29(3):53-55.
- [14] 肖遥,王蓉莎,李凡修,等.钻井污水絮凝处理实验研究[J].石油与天然气化工,2000,29(6):323-326.
- [15] 刘怡,熊亚,朱锡海.氧化絮凝复合床水处理技术的应用[J].云南环境科学,2000(增):145-147.
- [16] 侯曼玲,卫艳新,盛利元,等.无机高分子絮凝剂混凝吸附性能的比较研究[J].工业水处理,2003,23(11):47-49.
- [17] 刘宇程,徐俊忠,袁建梅,等.废弃油基钻井液热化学破乳-离心分离实验[J].环境工程学报,2013,7(6):2333-2339.
- [18] 谢水祥,蒋官澄,陈勉,等.利用化学强化分离-无害化技术处理废弃油基钻井液[J].环境工程学报,2011,5(2):425-430.
- [19] 张博廉,操卫平,赵继伟,等.油基钻井岩屑处理技术展望[J].当代化工,2014,43(12):2603-2605.
- [20] 李学庆,杨金荣,尹志亮,等.油基钻井液含油钻屑无害化处理工艺技术[J].钻井液与完井液,2013,30(4):81-83.
- [21] MRAYYAN B, BATTIKHI M N. Biodegradation of total organic carbons(TOC) in Jordanian petroleum sludge[J]. Journal of hazardous materials, 2005, 120(1-3):127.
- [22] PIERCE D A, WOOD B, GADDIS C. Lessons learned from treating 500000 Tons of oil-based drill cuttings on five continents [C]//IADC/SPE Drilling Conference, 21-23 February 2006, Miami, Florida, USA.
- [23] MURRAY A J, KAPILA M, FERRARI G, et al. Friction-based thermal desorption technology: kashagan development project meets environmental compliance in drill-cuttings treatment and disposal [C]//SPE Annual technical conference and exhibition, 21-24 September 2008, Denver, Colorado, USA.
- [24] VIDRIO CAC, VAZQUEZ D C. Process for converting well drill cuttings into raw materials for the production of cement, and cement compositions obtained therefrom [P]. United States Patent:6361596. 2002-03-26.

(收稿日期 2017-05-09)

(编辑 王蕊)

(上接第7页)

- [31] 俞元春,陈静,朱剑禾.红外光度法测定土壤中总萃取物、石油类、动植物油及其准确度之方法研究[J].中国环境监测,2003,19(6):6-8.
- [32] 杨慧娟,刘五星,骆永明,等.气相色谱-质谱法分段测定土壤中的可提取总石油烃[J].土壤,2014(1):134-138.
- [33] 程建安.紫外分光法测定土壤中的石油污染物[D].山东大学,2012:6.
- [34] 王平安,齐芳芳,陈亚楠.土壤中油含量测定及不确定度分析[J].广东化工,2016,43(23):106-107.
- [35] 杨慧娟.土壤中石油烃分段测定方法及根际促生菌强化植物修复研究[D].南京师范大学,2013:3.
- [36] 张欢燕,王臻,周守毅.环境中总石油烃的气相色谱分析测定[J].环境监控与预警,2013,5(2):24-27.
- [37] 王洪春.土壤中石油类污染物分析方法研究[D].西安石油大学,2011:13.
- [38] 黄龙,陈勇,韩春元,等.红外法测定土壤中石油烃的改进研究[J].中国环境监测,2011,27(6):30-32.
- [39] 方敦,罗泽娇.土壤—水悬浊液体系全量置入红外光度法测定土壤中的总石油烃[J].地质科技情报,2011,30(4):108-114.

(收稿日期 2017-08-29)

(编辑 王蕊)