

石油污染土壤和油泥 生物处理技术



祝 威 著

中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

石油污染土壤和油泥 生物处理技术

祝 威 著

中國石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了石油污染土壤修复的技术现状,重点论述了石油污染土壤和含油污泥生物修复工艺,阐述了土壤修复过程中的污染物迁移变化规律,并给了工程实例。本书可供从事油田环保工作的工程技术和管理人员使用和参考,也可供高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

石油污染土壤和油泥生物处理技术 / 祝威著.
—北京:中国石化出版社,2010.5
ISBN 978-7-5114-0405-3

I. ①石… II. ①祝… III. ①石油污染-污染土壤-
污泥处理:生物处理 IV. ①X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 079541 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

889×1194 毫米 32 开本 6.625 印张 166 千字

2010 年 5 月第 1 版 2010 年 5 月第 1 次印刷

定价:20.00 元

前 言

石油是一种发现和利用较早的能源，人们在三四千年前就已发现和利用石油。从19世纪中叶起，石油作为一种重要的能源、优质的有机化工原料，已成为世界各国发展国民经济和国防建设不可缺少的重要战略物资，在世界政治和经济中的地位日趋重要。但石油同时也是一种污染源，在勘探、开采、运输以及储存过程中都可能引起对环境的污染。石油是含有多种烃类、非烃类及少量其他有机物（硫化物、氮化物、环烷酸类等）的复杂混合物，其中的多种物质，如苯系和多环芳烃对环境和人类健康具有直接的危害。

随着工业的发展，石油的需求量大幅度增加，石油污染物对环境造成的污染和破坏也越来越严重，其中石油对土壤的污染最为直接，也最为严重。石油对土壤的污染主要是石油类物质进入土壤，引起土壤理化性质的变化，使土壤有机质的碳氮比和碳磷比增加，从而引起土壤微生物群落、微生物区系的变化，并影响地表植物的生长。食用生长于石油污染土壤上的植物及其产品会影响人类的健康。进入土壤的石油可通过径流、渗透、侵蚀等作用进一步污染地表水体和地下水，从而使污染的范围扩大。因此，如何使石油污染土壤在较短时间内，经处理达到重复利用的标准，是亟待解决的问题。

生物修复是利用生物的生命代谢活动减少土壤环境中有毒有害物的浓度，使污染土壤恢复到健康状态的过程。生物修复以其处理效果好、费用低、反应条件温和、无二次污染等优点在石油污染修复上显现出巨大的前景。发达国家早在20世纪80年代就实施了石油污染土壤的生物修复，近几年，国内研究人员也相继

开展了大量研究工作，取得了一系列研究成果。本书作者多年来从事油田环境技术的研究工作，在石油污染土壤生物修复和含油污泥生物处理上开展了许多课题研究。本书介绍了石油污染土壤修复的技术现状，重点论述了石油污染土壤和含油污泥的生物修复工艺，阐述了土壤修复过程中的污染物迁移变化规律，并给出了有借鉴价值的现场操作方法。本书对从事油田环保工作的工程技术和管理人员有较高的参考和指导价值。

本书编写得到了中国石油大学(华东)史德青副教授，胜利油田勘察设计研究院有限公司张建教授级高工、桂召龙高级工程师、董健工程师以及青岛海洋大学侯影飞副教授的帮助和支持，在此表示深深的谢意。对于多年来一起参与该项工作的中国科学院南京土壤所、北京航空航天大学、山东省农业科学院土壤肥料研究所、中国石油大学(华东)表示感谢。

由于作者学术水平和知识范围有限，难免有不足之处，敬请读者批评指正。

目 录

第一篇 石油污染土壤生物修复技术及应用

第 1 章 石油污染土壤概述	(3)
1.1 石油污染土壤的形成	(4)
1.2 石油污染对土壤的影响	(5)
1.2.1 石油污染物在环境中的迁移	(5)
1.2.2 石油污染土壤的长期性特点	(8)
1.2.3 石油污染对土壤理化性质的影响	(8)
1.2.4 石油污染对土壤微生物的影响	(9)
1.2.5 石油污染对土壤酶的影响	(11)
1.2.6 石油污染对土壤动物的影响	(12)
1.3 石油污染土壤的危害	(12)
1.3.1 石油污染土壤对植物的危害	(13)
1.3.2 石油污染土壤对人类的危害	(15)
第 2 章 石油污染土壤修复技术概述	(17)
2.1 石油污染土壤的物理化学修复	(18)
2.2 石油污染土壤的生物修复	(21)
2.2.1 概述	(21)
2.2.2 技术特点	(21)
2.3 石油污染土壤的微生物修复	(23)
2.3.1 石油烃类微生物降解的途径	(23)
2.3.2 用于石油污染土壤修复的微生物	(26)
2.3.3 微生物修复的影响因素	(30)
2.3.4 微生物修复的基本方法	(38)

2.4	石油污染土壤的植物修复	(46)
2.4.1	植物对有机污染物的修复机理与过程	(47)
2.4.2	植物对污染土壤的修复	(51)
2.4.3	植物修复技术的优缺点	(53)
2.5	石油污染土壤生物修复技术现状及趋势	(55)
第3章	石油污染土壤修复工程	(61)
3.1	工程背景介绍	(61)
3.2	石油降解菌的筛选和培养	(62)
3.2.1	试验方法	(62)
3.2.2	石油降解土著菌的筛选	(63)
3.2.3	石油降解菌降解效果检验	(64)
3.2.4	混合菌培养条件研究	(67)
3.2.5	培养基配方优化	(72)
3.2.6	植物筛选试验	(72)
3.3	现场修复试验	(74)
3.3.1	修复前井场石油污染土壤各项指标检测	(74)
3.3.2	微生物修复操作过程	(75)
3.3.3	微生物修复过程检测	(76)
3.3.4	植物修复过程检测	(80)

第二篇 含油污泥生物处理技术及应用

第4章	含油污泥处理技术概述	(85)
4.1	含油污泥的来源及特点	(85)
4.1.1	含油污泥的来源	(85)
4.1.2	含油污泥的特点	(85)
4.2	含油污泥物理化学处理技术	(86)
4.2.1	油砂清洗法	(86)
4.2.2	焚烧法	(87)
4.2.3	浓缩干化法	(88)
4.2.4	固化作用/稳定化作用法	(88)

4.2.5	回注法	(89)
4.2.6	溶剂萃取法	(89)
4.2.7	热解法	(89)
4.2.8	熔融法	(91)
4.3	含油污泥生物处理技术	(92)
4.3.1	堆肥处理法	(92)
4.3.2	预制床耕作法	(93)
4.3.3	生物反应器法	(93)
第5章	含油污泥微生物处理技术	(95)
5.1	降解功能菌的评价	(95)
5.1.1	菌剂介绍	(95)
5.1.2	评价试验	(95)
5.2	油田含油污泥微生物处理过程表征	(97)
5.2.1	原油降解过程	(97)
5.2.2	菌数变化过程	(98)
5.2.3	营养物质的变化过程	(99)
5.3	含油污泥生物处理工艺条件	(101)
5.3.1	膨松剂	(101)
5.3.2	油泥含水率	(103)
5.3.3	菌液用量	(104)
5.3.4	营养物质添加	(106)
5.3.5	温度	(109)
5.3.6	翻耕	(110)
5.3.7	颗粒粒径	(112)
5.4	含油污泥生物处理中试试验	(113)
5.4.1	试验方案	(114)
5.4.2	中试试验结果及分析	(114)
第6章	含油污泥生物处理工程	(119)
6.1	工程背景	(119)
6.2	含油污泥性质分析	(120)

6.2.1	无机物成分分析	(120)
6.2.2	污染烃类的组成	(120)
6.2.3	重金属分析	(121)
6.2.4	其他理化性质分析	(121)
6.3	试验设计	(122)
6.3.1	预制床的建设	(122)
6.3.2	油泥生物处理试验设计	(123)
6.4	石油降解情况分析	(124)
6.4.1	总油去除情况	(124)
6.4.2	各石油组分降解情况分析	(125)
6.4.3	饱和正链烷烃降解情况分析	(126)
6.4.4	油泥基本理化性质变化情况分析	(128)
6.4.5	油泥中微生物变化情况分析	(130)
6.4.6	油泥生物毒性变化情况分析	(134)
6.5	含油污泥的植物处理	(136)
6.5.1	试验设计	(137)
6.5.2	植物处理前后油泥基本理化 性质变化情况	(138)
6.5.3	植物处理过程中油泥中各种微生物的 变化情况	(139)
6.5.4	植物处理阶段油泥中石油降解情况分析	(143)
6.5.5	油泥生物毒性变化情况	(145)
第7章	生物处理后油泥的综合利用研究	(147)
7.1	石油烃在三类土壤中的吸附及运移规律	(149)
7.1.1	试验方法	(150)
7.1.2	褐土中石油烃含量的变化	(150)
7.1.3	棕壤中石油烃含量的变化	(151)
7.1.4	潮土中石油烃含量的变化	(152)
7.2	含油污泥对三类土壤微生物区系的影响	(153)
7.2.1	三种土壤类型微生物数量和种类 随石油烃含量的变化	(154)

7.2.2 三种土壤淀粉酶活性和脲酶活性 随石油烃含量的变化	(157)
7.3 微生物修复石油污染物的生物指标	(158)
7.3.1 含油污泥对种子发芽率的影响	(159)
7.3.2 微生物修复石油污染物的无害化指标	(160)
7.4 施用含油污泥对油菜生理指标、品质和 产量的影响	(162)
7.4.1 试验设计	(162)
7.4.2 石油污染物对油菜生物性状的影响	(163)
7.4.3 石油污染物对油菜产量的影响	(165)
7.4.4 石油污染物对油菜品质的影响	(166)
7.4.5 石油污染物对油菜生理指标的影响	(167)
7.4.6 栽培油菜后石油污染物在土壤中的 残留量	(170)
7.5 生物处理后油泥生产有机肥料的实例	(171)
7.5.1 蔬菜专用有机肥	(171)
7.5.2 通用有机肥配方	(172)
7.5.3 果树专用肥	(173)
7.6 含油污泥作为肥料的田间试验	(174)
7.6.1 含油污泥对夏玉米的影响	(174)
7.6.2 含油污泥对苹果栽培的影响	(177)
7.6.3 含油污泥(有机肥和有机-无机复混肥) 对大棚黄瓜的影响	(179)
7.6.4 含油污泥对冬小麦产量的影响	(181)
附录 部分实验方法	(186)
参考文献	(199)

第

一

篇

石油污染土壤生物修复技术及应用

- ◎ 第1章 石油污染土壤概述
- ◎ 第2章 石油污染土壤修复技术概述
- ◎ 第3章 石油污染土壤修复工程

第1章

石油污染土壤概述

土壤是人类和陆生动植物及微生物赖以生存的最基本要素之一，是介于生物界和非生物界之间的一个复杂的开放性的物质体系。由于其开放性，环境中的物质和能量，会以多种方式通过各种途径不断地输入土壤体系，并在土壤中发生物理、化学及生物的反应，从而发生物质和能量的转化、迁移和积累，最终影响土壤的组成、结构、性质和功能。同时，土壤与环境之间的作用是相互的，土壤也以一定的形式向环境输出物质和能量，对环境也产生一定的影响。在自然状态下，土壤与环境之间处于动态平衡中，土壤的组成及理化性质基本维持不变。

随着科技进步和生产力提高，人类创造了前所未有的物质财富，但同时，人口剧增、资源过度消耗、环境污染和生态破坏等环境问题日益突出，尤其在发展中国家，这一问题尤为严重。目前，环境污染已成为阻碍经济发展和人民生活质量提高的瓶颈之一。其中，石油及其产品对环境的污染(包括对土壤的污染)已成为世界各国共同关注的最为紧迫的问题之一。

石油是从地下开采出来的液体燃料，未经加工的石油称为原油。石油是一种流动或半流动状态的黏稠液体，颜色大都呈暗色，从褐色至深黑色，亦有呈赤褐色、浅黄色。石油相对密度一般小于1，绝大多数为0.8~0.98。石油是一种含有多种烃类(正烷烃、支链烷烃、芳烃、脂环烃)及少量其他有机物(硫化物、氮化物、环烷酸类等)的复杂混合物。有的石油样品可含200~300种烃类，相对分子质量从16(甲烷)至1000左右，其物理状态包括气体、挥发性液体、高沸点液体以及固体。我国从宋代就已发

现石油，著名科学家沈括在《梦溪笔谈》中就有记载，并最早将其命名为石油。

全世界大规模开采石油是从 20 世纪初开始的，1900 年全世界消费量约 2000 万吨，100 年来这一数量已增长百余倍，石油已成为人类最主要的能源之一。但是，随着石油开采和使用量的增加，大量的石油及其加工产品进入环境，在其开采、运输、炼制和使用过程中不可避免地对环境造成了污染，给生物和人类带来危害。目前全球每年约开采 40 亿吨石油，其中 7% 左右（含原油及产品）最终进入环境中，对环境构成持久性的危害。

石油对环境的污染主要是对水体和土壤的污染。石油对水体的污染主要来自工业、农业及运输业污水排放和油泄漏，以及逸入大气中石油烃的沉降及海底自然溢油等。石油对土壤的污染主要是在勘探、采出、运输以及储存过程中引起的，主要是落地原油对土壤的污染和原油处理过程中产生的含油固体废弃物（也称油泥）对土壤的污染。

1.1 石油污染土壤的形成

（1）落地油污染

在原油开采过程中，由于泵、管线、油罐、原油净化处理设备等跑、冒、滴、漏洒落在地面的原油，以及在试油、压裂、酸化等井下作业过程中，洒落在井场中的原油，统称为落地原油。石油烃类大量溢出，应当尽可能予以回收，但有的情况下回收很困难，即使尽力回收，仍会残留一部分，对环境（土壤、地表和地下水）造成污染^[1]。油田周围大面积土壤一般都会受到严重的石油污染，落地原油是油田开发对土壤污染最重要的方面。

目前，我国石油企业每年产生落地原油约 700 万吨，各油田每作业一次遗留于井场的落地原油都在几十千克以上，甚至可达到 1t 左右。一些油田井口周围 5m × 5m 范围为最严重的污染区，

地面呈黑色；50m×30m 范围为严重污染区，有原油、油泥散落。地面溢油再加上遗留井场的钻井泥浆池和作业泥浆池，一般井场周围污染范围在1000~2000m²之间，经雨水冲刷还会导致污染范围不断扩大^[2]。有文献报道，在阿尔善油田，平均每口井年进入环境的落地油量为0.6~2t，对草原植被的影响范围一般为100m×150m^[3]。地面溢油一方面下渗污染土壤及地下水，一方面被雨水携带污染地表水体，对环境的影响严重^[4]。

石油运输中的偶然事故、不合理的储油罐、地下油罐渗漏产生的石油污染土壤也是一个重大问题。据美国环保署(U. S. EPA)报道，20世纪90年代初已被确认有10万个地下油罐有不同程度的渗漏，并预测几年后这个数字可能增至3倍^[5]。在我国，当前石油年产量已接近2亿吨，每年新增污染土壤10万吨。北方产油地区原油污染面积逐年扩大，辽河油田的重污染区土壤石油含量达到10⁴mg·kg⁻¹，是临界值(200mg·kg⁻¹)的50倍。

(2) 污水排放和灌溉

石油开采企业以及石油炼制、加工和以石油为原料的化工厂排放的废水都含有大量的石油类污染物，长期使用这类污水灌溉农田必然导致土壤中石油含量增高。尤其是油田污水的无组织排放，由于污水的含油较高，会对流经的土壤产生石油污染。

(3) 空气污染

石油开采、石油炼制的生产过程中，都有部分石油挥发烃进入大气，这些成分与大气中颗粒物结合成降尘进入土壤。有研究表明，大气降尘污染区油区的土壤矿物油含量比对照区高出1~2倍。

1.2 石油污染对土壤的影响

1.2.1 石油污染物在环境中的迁移

进入土壤的石油污染物并不仅仅污染土壤环境，由于土壤的

开放性,石油污染物可通过蒸发进入大气环境,通过径流和渗透等途径进入地表水环境,通过渗漏进入地下水环境,然后再从大气环境、水环境和土壤环境转移到植物、动物和人体,最终对人类的健康造成危害。图 1-1 比较形象地描述了这一转移过程^[6]。

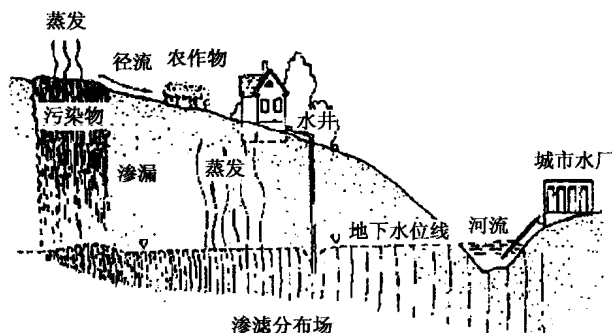


图 1-1 石油污染物在环境中的转移途径

根据 Raisbeck 和 Mohtadi 提出的模型,对原油泄漏时对土壤的污染范围进行估算,如表 1-1 所示^[7]。

表 1-1 原油泄漏时土壤的污染范围(扩展半径)

泄漏时间/h	泄漏量/t	非渗透性地表/m	渗透性地表/m
1/6	891	97.6	69.2
1	1870	135.2	106.3
2	2851	186.7	134.6
6	6670	288.8	196.4

由表 1-1 可知,事故发生后,原油在非渗透性基岩及黏重土壤中污染(扩展)面积较大,而疏松土质中影响扩展范围较小。特别强调的是,黏重土壤多为耕作土,原油覆于地表会使土壤透气性下降,土壤肥力降低。在最初发生泄漏时,原油在土壤中下渗至一定深度,随泄漏历时的延长,下渗深度增加不大。根据在中原油田和玉门油田等实地调查表明,落地原油一般在土壤内部 50cm 深度内积聚,因此原油泄漏后主要污染土壤的耕作层^[7]。

据测算,每一口井的落地原油辐射半径为 20 ~ 40m,排污池

平均为 $15\text{m} \times 15\text{m}$, 渗透深度为 $5 \sim 30\text{cm}$, 土壤中石油烃、芳烃总量、酚的含量超过土壤背景值的 60 倍以上^[8]。石油在土壤中的迁移途径为: 污染物 $\rightarrow$ 表层土壤 $\rightarrow$ 犁底层土壤 $\rightarrow$ 下包气带土壤 $\rightarrow$ 地下含水层。石油或含有石油的污染物排放到土壤中, 使土壤透水、透气性降低, 影响其内的微生物生活和植物生长。

我国石油及石化工业产生的石油污染土壤及因石油迁移造成的水体污染已相当严重, 部分区域土壤和地下水生态环境恶化至不可恢复的边缘。以齐鲁石化为例, 1993 年对石油污染土壤区域进行的 47 个勘探点(包括 23 个勘探孔和 24 个勘探点)共 129 个土样分析表明: 石油类有机污染物检出率为 100%, 总油检出最高值 $0.09\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土壤、平均值 $0.006\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土壤; 苯检出率 60%, 最高值 $0.000045\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土壤、平均值 $0.000018\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土壤。山东淄博地区地下水最高含油达到了 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, 超过国家标准($<0.1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)1000 倍以上。除地下水系受污染外, 我国地表水体也受到污染, 黄河水系年平均含油最高可达 $4.82\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 辽河水系年平均含油最高可达 $7.68\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 明显地超过了国家三级地面水的标准($<0.1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

山东省农科院的研究人员研究了 1 年时间内灌溉对褐土中石油迁移的影响。研究结果见表 1-2。表中数据表明, 同一处理不同土层的石油含量变化为: 极低浓度下($500\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 3 个土层中的石油含量变化不大; 低浓度时($1000\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 3 个土层中的石油含量变化不大, 但基本是随土层的增加而石油烃含量降低; 较高浓度时($2000\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $4000\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), $0 \sim 30\text{cm}$ 土层的石油烃含量几乎是 $30 \sim 60\text{cm}$ 土层的 2 倍, $60 \sim 90\text{cm}$ 土层的石油烃含量几乎是表层的 $1/3$ 。不同处理加入的石油烃浓度成倍增加, 但试验结束时土壤中的石油烃含量并未成倍增加, 虽然土壤中的石油烃变化受包括微生物活动、其他农艺措施等的多重影响, 但从另一方面也说明土壤中的石油烃随着灌溉有向深层移动的趋势。