

油田酸化压裂废液中 F^- 在土壤中的迁移规律研究

朱艳吉, 匡丽, 王宝辉, 汪怀远

(大庆石油学院化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318)

摘要:通过土柱实验研究了大庆油田酸化压裂废液中氟离子(F^-)对土壤环境的影响,考察了酸化压裂废液中不同浓度的 F^- 在土壤中的迁移转化规律,以及不同酸度、不同的土壤质地对 F^- 在土壤中的迁移规律的影响,并探讨了相关作用机理。结果表明,油田酸化压裂废液中 F^- 对土壤环境产生明显的影响,随着废液中 F^- 浓度增加, F^- 在黑钙土中的迁移深度增加;沿土壤深度方向发展,土层中 F^- 含量呈现降低趋势;随着 F^- 浓度的变化, F^- 在黑钙土中的迁移基本符合负指数 $y=y_0+a\cdot\exp(-x/t)$ 规律;而随着压裂废液中酸度的增加,土壤中粘土矿物 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等阳离子浓度增高,与水中氟形成难溶化合物,从而使得 F^- 在土壤环境中的迁移深度反而降低; F^- 在大庆地区 3 种典型土壤中的迁移深度符合黑钙土>黄土>碱土的规律;油田酸化压裂废液中 F^- 主要存在于在 10 cm 深度的土壤表面层。

关键词:酸化压裂废液;氟离子;迁移规律;土壤环境

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)04-0707-04

The Migration Rules of Fluoride Ion from Waste Acid Fracturing Fluid in Soil

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

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China)

Abstract: In process of oil production, acidification is a necessary operation to increase output, though it will produce wastes, especially the acid ingredient including hydrofluoric acid, hydrochloric acid, vitriol, etc. In this paper, the influence of fluorine ion (F^-) in waste acid fracturing fluid on the soil environment of Daqing oil field was studied by earth column experiments. The concentration of F^- , acidity and different typical terrene soils on the influence of the migration rules and characteristics of F^- in the soil environment were investigated respectively, and the related mechanisms were also discussed. The results showed that the fluorine ion of waste acid fracturing fluid in the soil have a clear impact on the Daqing oil field environment, and the influence depth of F^- in the soil increases with the increasing of the concentration of F^- . The relation between the concentration of F^- and the influencing depth in the soil could be expressed by a negative exponential equation $y=y_0+a\cdot\exp(-x/t)$, and the fitting effect was better than that of Temkin equation, Freundlich and Langmuir equation. Results also showed that the increasing of positive ion such as Ca^{2+} and Al^{3+} leads to the increasing of formation of insoluble compounds, which caused the influence depth of F^- in the soil decrease with the increasing of H^+ . The migration of F^- in different terrene soils was different, and the correlations of the influencing depth in the different typical types of soils in Daqing oil field were chernozem>loess>alkali soil. Fluorine ion in the waste acid fracturing major presents in the 10 cm depth surface layer.

Keywords: waste acid fracturing fluid; fluorine ion; migration rules; soil environment

在油田开采过程中,酸化压裂工艺是油气田开发的一个重要部分,其作业过程中产生的废液是油田一个不容忽视的废水污染源。由于酸化压裂过程中使用了氢氟酸,因而废液中含有大量的氟离子(F^-)^[1]。以往废液一般是直接排放于土壤环境中,因而, F^- 不可避

免地会对土壤环境产生不良影响。土壤中的氟可以通过进入地表水和地下水造成水源型氟中毒或通过食物链传递到动物或人体后造成氟中毒^[2]。近年来,随着环保事业的发展以及油田环保意识的提高,油田环境污染治理方面的工作显得尤其重要,因此对于酸化压裂废液中 F^- 对土壤环境影响的研究具有重要的现实意义。万红友^[3]、谢忠雷^[4]等利用氟化钠溶液研究了土壤氟的吸附特性,而到目前为止,未见酸化压裂废液中 F^- 在土壤中的迁移规律的研究报道。本文研究了酸

收稿日期:2008-06-25

基金项目:国家自然科学基金项目(50476091)

作者简介:朱艳吉(1978—),女,黑龙江大庆人,硕士,讲师,从事油田环境污染与防治方面研究。E-mail:jsipt@163.com

化压裂废液中 F⁻对土壤环境的影响,考察了酸化压裂废液中不同浓度的 F⁻在土壤中的迁移转化规律,以及不同酸度、不同的土壤质地对 F⁻在土壤中的迁移规律的影响,并探讨了相关作用机理。研究结果对于加强油田酸化压裂废液中 F⁻的环境危害性研究及其治理提供了参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验仪器及材料

PHS-3C 型数字式酸度计,磁力搅拌器,722 型分光光度计,PF-1C(201)氟电极,851 银电极,锥形瓶,有机玻璃柱,另外所用 NaF、乙酸钠、柠檬酸钠、硝酸钠等均为分析纯,酸化压裂废液取自油田现场。

1.2 实验分析方法

采用静态土柱法研究酸化压裂废液中 F⁻在土壤环境中的迁移规律。土样自然风干后研细过 1 700 μm (10 目)的筛孔。装填土壤并压实形成高 40 cm、 $\Phi 20$ cm 土柱。将从采油厂取回的酸化压裂废液(事先标定好废液中的 F⁻浓度)均定量为 2 L 向土柱上均匀淋滤,放置一定时间待土柱下方无液体淋出,取不同深度土层中土样,测定 F⁻浓度。采用 F⁻选择电极法测定 F⁻浓度(v/v)。每个实验进行 3 次,结果取平均值。

2 结果及分析讨论

2.1 不同浓度 F⁻对迁移深度的影响

图 1 给出了典型黑钙土中,酸化压裂废液中不同 F⁻浓度与迁移深度的曲线。可以看出,随土壤深度的增加 F⁻离子浓度呈现降低趋势,而随着废液中 F⁻浓度的增加, F⁻在土壤环境中的迁移深度呈增加趋势,这与万红友等^[3]的研究结果一致。F⁻浓度为 1%时,在 15.5 cm 深检测不到 F⁻的存在,而 F⁻浓度为 10%时, F⁻的最大影响深度可达 30 cm。F⁻在土壤中的迁移是由土壤微粒对 F⁻的吸附引起的,淋滤废液中 F⁻的浓度越大则被土壤吸附的 F⁻的数量就越多。黑钙土对 F⁻的吸附主要在土壤颗粒表面进行,扩散到土壤孔隙内部的部分较少,近似可以忽略^[5]。

2.2 F⁻在土壤中的迁移规律

2.2.1 F⁻在土壤中的迁移特性曲线

目前,用于描述土壤对元素吸附的热力学模型较多,常用的吸附模型有 Langmuir 方程、Freundlich 方程、Temkin 方程以及负指数方程。本文利用这 4 种模型对油田酸化废液中 10%浓度的 F⁻随土壤深度的吸附热力学数据进行拟合(图 2)。由图 2 可见,负指数方

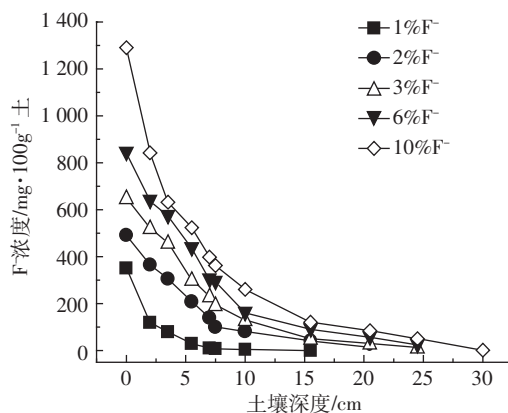


图 1 不同浓度 F⁻在黑钙土中的迁移

Figure 1 Effect of F⁻ concentration on the influence depth of F⁻ in the chernozem

程拟合效果最好,与实验值最为相近,拟合的效果显著性顺序为:负指数方程>Temkin 方程>Freundlich 方程>Langmuir 方程。这与万红友等^[3]研究发现的非茶园土壤对氟的吸附特征均可以用 Langmuir 方程很好地描述,谢忠雷等^[4]研究提出茶园土壤对氟的吸附特征可以用 Freundlich 方程和 Temkin 方程描述的结论不一样。本文发现的油田酸化废液中 F⁻在土壤中的迁移符合负指数规律与孙慧敏等^[6]发现的土壤垂直剖面上 Cl⁻的含量随着土壤深度的增加而呈递减规律有些相似。

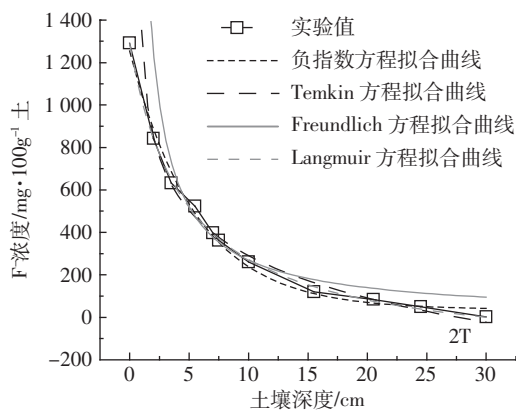


图 2 F⁻在黑钙土中迁移的实验值与拟合曲线

Figure 2 Experiment results of migration of F⁻ in chernozem and its fitting curves

2.2.2 不同浓度 F⁻在土壤中的迁移规律

图 3 为含 1%、3%、10%浓度的 F⁻在黑钙土中的迁移深度实验与非线性拟合规律曲线,由图可见,不同浓度 F⁻在土壤中迁移深度与 F⁻浓度之间的关系基本上满足负指数方程 $y=y_0+a \cdot \exp(-x/t)$,其中 y_0 、 a 为常数。总体上看,酸化压裂废液中 F⁻主要吸附于 10 cm

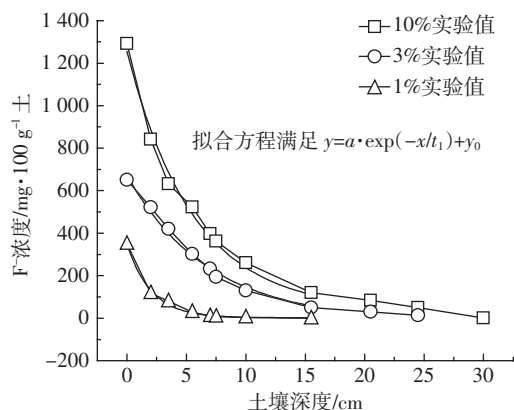


图3 F⁻在黑钙土中迁移的实验值与负指数拟合曲线

Figure 3 Experiment results of migration of F⁻ in chernozem and its negative exponential equation fitting curves

深度的土壤表面层。

2.3 不同酸度条件对 F⁻ 迁移深度的影响

F⁻浓度选定 2%, H⁺浓度分别为 2%、4%、8% 时 F⁻浓度随深度的变化曲线如图 4。由图 4 可以看出, 随着酸度的增加, F⁻的迁移深度逐渐变小, 含 2% H⁺溶液的 F⁻的迁移深度可达到 30 cm, 而含 8% H⁺溶液的 F⁻迁移最大深度为 19 cm。分析认为, 在 H⁺存在的条件下, 土壤中粘土矿物 Ca²⁺、Al³⁺等阳离子存在如下反应:

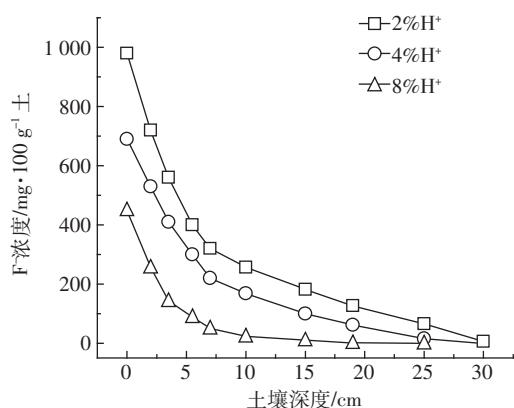
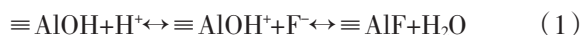


图4 不同酸度条件下 F⁻在黑钙土中的迁移

Figure 4 Effect of acidity on the influence depth of F⁻ in the chernozem

F⁻参与了反应而消耗, 因而酸性条件下 F⁻能够迁移到一定深度, 但是由于土壤中 F⁻含量和 pH 值有密切关系, pH 值越高越易产生氟的盐类, 当 pH 降低时 (即 H⁺浓度增加时), 土壤中粘土矿物 Ca²⁺、Al³⁺等阳离子浓度增高, 与水中氟形成难溶化合物, 从而影响了 F⁻迁移深度。因而, H⁺浓度较大时, 则同样深度的土壤中所含 F⁻的量却较少, 与王海华等^[7]报道结果

一致。

2.4 不同土质土壤对 F⁻ 的迁移深度的影响

分别向土柱中装填大庆地区典型土壤黑钙土、黄土、碱性土进行实验, 选用 F⁻浓度为 3% 酸化废液淋滤。图 5 是不同土质中 F⁻浓度随深度的变化曲线。由图 5 可以看出, F⁻在黑钙土中的迁移能力大于在黄土中的迁移能力。而在碱性土中的迁移, 在深度为 4 cm 时出现一个峰值, 呈现反常现象, 这与碱土自身的性质有关。

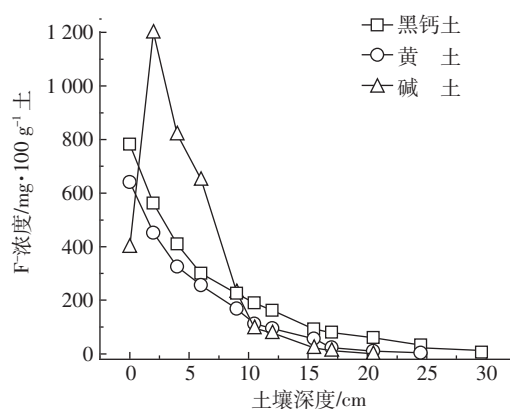


图5 F⁻在不同质地土壤中的迁移

Figure 5 Effect of terrene on the influence depth of F⁻ in typical soil

影响土壤对氟吸附的因素很多, 主要有游离铁/铝氧化物、土壤 pH 值、粘粒组成及有机质含量等^[8]。在碱土中, 无定形二氧化硅相对富集, pH>9, 质地较为粘重。当 F⁻与碱性土壤表面接触时, F⁻会与土壤中的硅酸盐反应生成 SiF₄ 阻止了 F⁻的向下迁移, 因而所能测定出来的 F⁻浓度较小; 随着土壤深度的增加, 土壤中 Fe/Al 氧化物胶体是氟最主要的吸附剂, 且此时 F⁻将与溶液中及吸附于土壤表面的羟基铝离子强烈络合并释放出 OH⁻^[9-11], 释放出的 OH⁻使反应式 (2) 向左进行, 因而在 0~4 cm 时检测到的 F⁻浓度随着深度的增加而增大, 在 4 cm 时达到最大。而 4 cm 以后, 随着深度的增加, F⁻浓度又呈降低趋势, 碱土中 F⁻也主要集中在 10 cm 深度的土壤表面层。



2.5 油田酸化压裂废液中 F⁻ 在土壤中的迁移特性分析

油田酸化压裂废液中含有大量的 F⁻。F⁻进入环境后主要有 4 种去向: 即土壤、水体、植物和大气。本文研究发现, 油田酸化压裂废液中 F⁻主要存在于 10 cm 深度的土壤表面层。进入土壤中的 F⁻, 易随土壤中水流进入水体或通过植物吸收进入植物体内, 另外部分挥发进入大气, 又可以通过动植物吸收进入动植物体

内。进入水体中的 F⁻,又可随灌溉进入土壤,可通过水分蒸发进入大气。进入植物体中的 F⁻可通过秸秆还田或堆肥进入土壤。进入大气中的 F⁻可以通过气流移动而进行迁移,更多的是通过降水过程重新进入土壤或水域。上述过程形成了 F⁻在环境中的无限循环(F⁻残留期间),对生态环境造成较大的威胁^[12-13],因而应采取控制油田酸化压裂废液中 F⁻的污染。

3 结论

(1)油田酸化压裂废液中的 F⁻对土壤环境产生明显的影响,黑钙土中随土壤深度的增加 F⁻浓度呈现降低趋势,而随着废液中 F⁻浓度的增加,F⁻在土壤环境中的迁移深度呈增加趋势。不同浓度的 F⁻在黑钙土中的迁移深度基本符合负指数 $y=y_0+a\cdot\exp(-x/t)$ 规律。

(2)随着压裂废液中酸度的增加,土壤中粘土矿物 Ca²⁺、Al³⁺等阳离子浓度增高,与水中氟形成难溶化合物,从而使得 F⁻在土壤环境中的迁移深度降低。

(3)不同土质土壤,酸化压裂废液中 F⁻的迁移深度不同,迁移深度符合黑钙土>黄土>碱土的关系。油田酸化压裂废液中 F⁻主要存在于 10 cm 深度的土壤表面层。

参考文献:

- [1] 范青玉, 何焕杰, 王永红, 等. 钻井废水和酸化压裂作业废水处理技术研究进展[J]. 油田化学, 2002, 19(4): 387-390.
FAN Qing-yu, HE Huan-jie, WANG Yong-hong, et al. Progress in treatments of drilling, acidizing and hydrofracturing wastewaters in China[J]. *Oilfield Chemistry*, 2002, 19(4): 387-390.
- [2] 李 静, 谢正苗, 徐建明. 我国氟的土壤环境质量指标与人体健康关系的研究概况[J]. 土壤通报, 2006, 37(1): 194-199.
LI Jing, XIE Zheng-miao, XU Jian-ming. Research progress in the relationship between soil environmental quality index of fluorine and human health in China[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(1): 194-199.
- [3] 万红友, 黎成厚, 师会勤, 等. 几种土壤的氟吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(3): 329-332.
WAN Hong-you, LI Cheng-hou, SHI Hui-qin, et al. Study on adsorption characters of fluorine in several soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(3): 329-332.
- [4] 谢忠雷, 孙文田, 陈 卓, 等. 磷、铝与氟交互作用对茶园土壤中氟吸附特征的影响[J]. 吉林大学学报(理学版), 2007, 45(5): 879-885.
XIE Zhong-lei, SUN Wen-tian, CHEN Zhuo, et al. Interaction of phosphate-aluminum-fluoride on adsorption characteristics of fluoride in tea garden soil[J]. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, 2007, 45(5): 879-885.
- [5] 李益民, 张 华, 李海洋. 羟基金属柱撑膨润土吸附氟的性能研究[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(1): 1-4.
LI Yi-min, ZHANG Hua, LI Hai-yang. Adsorption of fluoride on hydroxy-metal pillared bentonite[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2006, 28(1): 1-4.
- [6] 孙慧敏, 刘 军, 王 静, 等. 土壤培肥过程中氯离子累积与分布规律研究[J]. 水土保持学报, 2003, 17(4): 55-57.
SUN Hui-min, LIU Jun, WANG Jing, et al. Soil fertilization and accumulation, remove, and distribution of Cl⁻ in farmland[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2003, 17(4): 55-57.
- [7] 王海华, 朱茂旭, 蒋 新, 等. 氟与红壤相互作用过程及环境意义[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 974-978.
WANG Hai-hua, ZHU Mao-xu, JIANG Xin, et al. Interaction of fluoride with red soil and its environmental implications[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(4): 974-978.
- [8] 焦 有, 宝德俊, 尹川芬. 氟的土壤地球化学[J]. 土壤通报, 2000, 31(6): 251-254.
JIAO You, BAO De-jun, YIN Chuan-fen. Geochemistry of fluorine[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2000, 31(6): 251-254.
- [9] Harrington L F, Cooper E M, Vasudevan D. Fluoride sorption and associated aluminum release in variable charge soils[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 267: 302-313.
- [10] Yang C L, Dluhy R. Electrochemical generation of aluminum sorbent for fluoride adsorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 94: 239-252.
- [11] 朱茂旭, 谢 美, 于 红, 等. 氟与聚合羟基铝-蒙脱石复合体相互作用机理及土壤环境意义[J]. 地球化学, 2005, 34(3): 278-284.
ZHU Mao-xu, XIE Mei, YU Hong, et al. Mechanisms for interactions of fluoride with hydroxyaluminum-montmorillonite complexes and the environmental implications for fluoride-contaminated soils[J]. *Geochimica*, 2005, 34(3): 278-284.
- [12] 朱立军, 李景阳, 牟成刚. 黔中岩溶地区岩土水系统中氟的环境地球化学研究[J]. 中国岩溶, 1999, 18(2): 109-115.
ZHU Li-jun, LI Jing-yang, MU Cheng-gang. Environmental geochemistry of fluorine in the rock, soil and water system in the karst areas of central Guizhou[J]. *Carsologica Sinica*, 1999, 18(2): 109-115.
- [13] 李永华, 王五一, 侯少范. 我国地方性氟中毒病区环境氟的安全阈值[J]. 环境科学, 2002, 23(4): 118-122.
LI Yong-hua, WANG Wu-yi, HOU Shao-fan. Safety threshold of fluorine in endemic fluorosis regions in China[J]. *Environmental Science*, 2002, 23(4): 118-122.