

石油烃污染土壤阴燃反应特性及修复效果研究

姬大伟¹, 张生东¹, 张 焱¹, 王进卿¹, 徐 旭^{1*}, 詹明秀^{1,2}

1. 中国计量大学计量测试工程学院, 浙江 杭州 310020

2. 中国科学院生态环境研究中心, 城市与区域国家重点实验室, 北京 100085

摘要: 石油开采和运输过程中会产生大面积的石油污染场地, 亟需修复。本研究以石油烃污染土壤为研究对象, 采用自制的阴燃小试装置研究土壤热值、含水率和空气流量等因素对污染土壤阴燃反应特性及修复效果的影响, 并探究了石油烃污染物在阴燃过程中降解路径。结果表明: 石油烃污染土壤的阴燃反应温度区间为 200~600 °C, 修复率普遍高于 98.5%。当含水率增加 5% 时, 阴燃峰面传播速率约减小 46.3%, 土壤含水率越高则阴燃峰面传播速率越小; 当热值增加 1.81 MJ/kg 时, 阴燃平均峰值温度会升高 300 °C。阴燃峰值温度随污染土壤热值的升高而增加; 当空气流量为 15~25 L/min 时, 阴燃峰面传播速率随空气流量的提高而增加。污染土壤阴燃过程中烯烃类物质的双键基团易被氧化断裂生成醛类物质, 同时长链烷烃类物质的碳键易断裂生成中链烷烃类物质。研究显示, 阴燃对石油烃污染土壤的修复效果显著, 并且可以通过对影响因素的调控实现对阴燃过程的控制, 相关结果将为有机污染土壤阴燃修复技术的工程化应用提供理论支撑。

关键词: 石油烃污染土壤; 阴燃反应特性; 修复效果; 影响因素

中图分类号: X53

文章编号: 1001-6929(2024)08-1789-09

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2024.03.17

Study on Smoldering Reaction Characteristics and Remediation Effect of Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soil

Ji Dawei¹, ZHANG Shengdong¹, ZHANG Ye¹, WANG Jinqing¹, XU Xu^{1*}, ZHAN Mingxiu^{1,2}

1. School of Metrology and Measurement Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310020, China

2. State Key Laboratory of Urban and Regional Research, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

Abstract: Large areas of oil pollution sites are generated during oil extraction and transportation, and urgently need to be remediated. Taking petroleum hydrocarbon contaminated soil as the research object, a self-made smoldering test device was used to study the effects of factors such as soil calorific value, moisture content, and air flow rate on the smoldering reaction characteristics and remediation effect of contaminated soil. The degradation process of petroleum hydrocarbon pollutants in the smoldering process was also explored. The results show that the smoldering reaction temperature range of petroleum hydrocarbon contaminated soil is 200-600 °C, and the remediation efficiency is generally higher than 98.5%. When the soil moisture content increases by 5%, the propagation rate of the smoldering front decreases by about 46.3%. The higher the soil moisture content, the slower the propagation rate of the smoldering front. When the calorific value increases by 1.81 MJ/kg, the average peak temperature of smoldering increases by 300 °C, and the peak temperature of smoldering increases with the increase of the calorific value of the polluted soil. When the air flow rate is between 15-25 L/min, the propagation rate of the smoldering front increases with the increase of air flow rate. During the smoldering process of polluted soil, the double bond groups of olefins are easily oxidized and broken to form aldehydes, while the carbon bonds of long-chain alkanes are easily broken to form medium chain alkanes. The results show that smoldering has a significant effect on the remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil, and the smoldering process can be controlled by adjusting the influencing factors. The research results will provide theoretical support for the engineering application of organic contaminated soil smoldering remediation technology.

收稿日期: 2024-02-03

修订日期: 2024-03-29

作者简介: 姬大伟(1998-), 男, 河南周口人, Japearson@163.com

* 责任作者: 徐旭(1974-), 女, 浙江衢州人, 教授, 博士, 主要从事燃烧污染防治研究, xuxu@zjlu.edu.cn

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (No.LY23E060002); 浙江省教育厅科研项目 (No.Y202249671)

Supported by Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (No.LY23E060002); Scientific Research Project of Zhejiang Provincial Department of Education, China (No.Y202249671)

Keywords: petroleum hydrocarbons contaminate soil; smoldering reaction characteristics; remediation effect; influencing factors

石油开采生产过程中引发的土壤污染问题越来越多^[1],对土壤的物理、化学、生物学等性质产生一定的危害,从而威胁植物生长,乃至人畜健康^[2]。在我国每年由于石油开采新增的污染土壤有 5×10^6 t,而实际修复率不到 20%^[3-4],开展石油烃污染土壤的修复研究已势在必行。

石油烃污染土壤修复技术包括焚烧法、热脱附法、生物处理法和溶剂萃取法等^[5],存在能耗大、修复周期长等问题^[6]。与传统修复方式相比,阴燃修复技术因其节能高效的显著优势,在美国土壤绿色可持续修复评估系统中位居前列^[7],已被应用于有机污染土壤修复^[8]和污泥等高水分废物处置^[9]。阴燃修复原理是利用土壤污染物自身热量或通过添加木屑等一般可燃工业固废为能量来源,通入空气,在冷凝相燃料表面发生无焰氧化放热反应,脱除土壤中污染物,阴燃修复仅在反应初期需要外部能量引燃,土壤多孔介质提供充裕的反应比表面积,且能蓄热保温传递热量引燃下游区域,实现反应自维持^[10],其成本为异位热修复技术的 50%^[11]。对于非可燃有机污染物的阴燃处置需要额外添加可燃物作为辅助燃料提供自维持能量,存在最佳峰值温度与最低能耗之间的平衡^[8],当 35 g/kg 活性炭被添加至全氟和多氟烷基污染(PFAs)土壤作为辅助燃料时,阴燃峰值温度可达到 900 °C,修复后土壤中 PFAs 浓度低于检测限(0.000 4 mg/kg)^[12]。污染物去除路径受温度场和流场等因素的协同影响^[13],又因实际土壤的非均质性而更加复杂,对污染物去除路径及其浓度分布研究的缺失不利于土壤修复效果的综合评定^[14]。污染土壤阴燃修复过程中土壤传热传质强耦合,伴随着复杂的物理化学反应,如水汽蒸发、热解氧化等反应。污染土壤热值、含水率等理化特性和空气流量等阴燃条件共同影响阴燃修复过程中土壤的温度场和湿度场^[15],进而影响石油烃在土壤中的降解转化速率及路径。杨子育等^[16]在含油污泥阴燃修复研究中发现,空气流量的增加可以提高完全燃烧的程度,在一定条件下可以达到更好的处理效果,当空气流量过小时,阴燃峰面的传播速率与空气流量之间的线性关系将会被打破,而空气流量过大又会使得过多的热量被迅速带离阴燃反应界面导致阴燃失败,造成过多的能量损耗。杨高玄等^[17]在油泥中添加多孔介质进行阴燃修复,发现污染土壤热值的增加可以加快阴燃峰面的传播速率,但过高的热值意味着土壤中污染物浓度过高,在空气流量不变

的情况下,氧气含量不变,反而导致传播速度会降低,阴燃不完全。现有研究多以石英砂等惰性材料作为基底进行阴燃修复研究^[18-19],简化了阴燃自维持过程;并且多以污染土壤的阴燃修复效果研究为主,对石油烃污染物在阴燃修复过程中的降解路径相关研究较少,难以指导运行参数的优化,制约了阴燃技术在污染土壤修复领域的大规模应用。

综上所述,阴燃技术可高效低碳地去除土壤中有機污染物,探明污染土壤阴燃自维持修复过程中有机物的降解路径,有助于优化阴燃修复运行参数,提质增效。本研究将使用壤土配制石油烃污染土壤进行阴燃修复研究,在接近实际污染土壤的基础上实现对污染土壤理化性质的准确调控,有利于提高实验重复性和准确性,推动阴燃修复技术在有机物污染土壤修复领域的工程化应用和发展。

1 材料与方法

1.1 实验原料

采用壤土与机油(石油烃浓度为 2.45×10^5 mg/kg)为原料进行石油烃污染土壤配制,其中壤土中有机质质量分数为 3.18 g/kg, pH 为 7.80,比表面积为 11.25 m²/g,重量热容量为 0.84 J/(g·°C),粒径分布在 0.5 mm 以下的占 14.37%,在 0.5~2 mm 之间的占 31.95%,在 2~4 mm 之间的占 53.68%。壤土经实验室晾晒、自然风干,去除石子、树枝等杂质后装于桶内密封备用。按照实验工况设定的土壤石油烃浓度要求,计算空白土壤和机油质量,加去离子水调整土壤含水率,利用高雾化气动油漆枪将机油均匀喷洒至壤土中,经搅拌机充分搅拌,得到不同含水率的石油烃污染土壤。

1.2 实验装置

阴燃实验装置示意如图 1 所示,石油烃污染土壤阴燃实验装置由点火加热、空气输送、温度数据记录以及阴燃发生室等部分组成。阴燃发生室为不锈钢材质,内外径分别为 12 cm^[20]和 15 cm,整体高度为 55 cm。阴燃室底部布置风室,内部有多枝状均匀布风结构,污染土壤自维持阴燃修复开始前采用电阻加热,功率为 0.48 kW。选用探针式 K 型热电偶测量阴燃温度,在阴燃室中心位置每隔 3 cm 合计设置 9 处温度采集点,用 TC1~TC9 表示。热电偶 TC1 达到 200 °C 时作为阴燃点火时间^[7],开始通入空气,在第一级热电偶达到峰值温度后关闭加热电源,最后一级热电偶温度降至 200 °C 以下,阴燃实验结束,收集样品。为减少石油烃污染土壤的取样误差,在阴燃室取

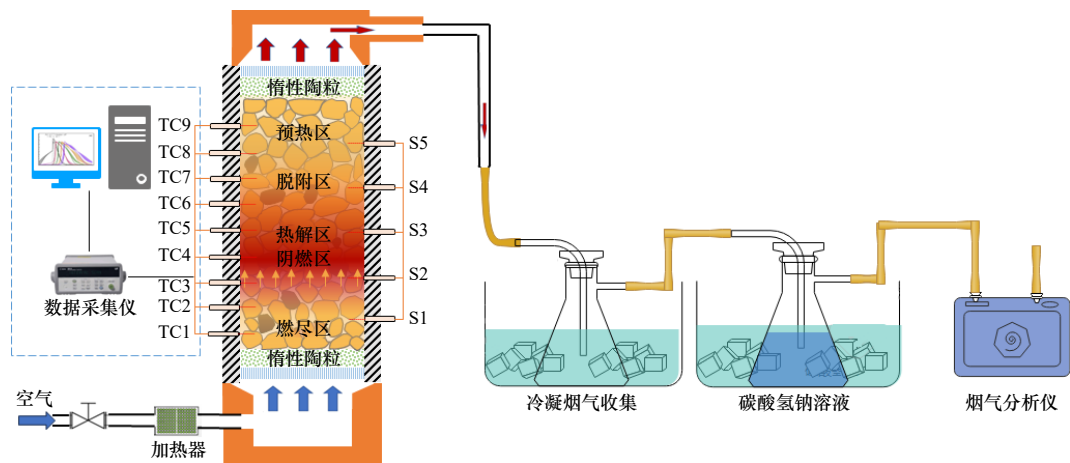


图 1 阴燃实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of smoldering experimental device

样孔 (编号从下至上记为 S1~S5) 进行样品收集, 每个采样孔收集 200 g 修复后的土壤样品, 均匀混合后采用四分法再次取样 100 g, 检测结果作为阴燃修复后土壤中石油烃污染物浓度数据。

1.3 实验设计

污染土壤阴燃修复受含水率、土壤热值、空气流量等因素影响, 为确保阴燃反应顺利进行, 利用木屑作为辅助燃料开展土壤阴燃实验工况参数的探索, 从而拟定模拟石油烃污染土壤阴燃实验工况 (见表 1)。阴燃每级热电偶相距 3 cm, 根据相邻两级热电偶峰值温度出现的时间差, 二者相比可得相邻两级热电偶之间阴燃峰面的传播速率如式 (1) 所示。

$$v_i = \frac{3}{t_i - t_{i-1}} \tag{1}$$

式中: t_i 为第 i 级热电偶测得峰值温度的时间, min, 其中 $1 < i \leq 9$; v_i 为第 i 级热电偶的阴燃传播速率, cm/min。

阴燃峰面平均传播速率如式 (2) 所示:

$$\bar{v} = \sum_{i=2}^9 \frac{v_i}{i-1} \tag{2}$$

表 1 实验工况

Table 1 Experimental conditions

因素	含水率/%	土壤粒径/mm	机油含量/%	空气流量/(L/min)
A-1	3	0.5	3	15
A-2	3	2.0	5	20
A-3	3	4.0	7	25
B-1	5	0.5	5	25
B-2	5	2.0	7	15
B-3	5	4.0	3	20
C-1	8	0.5	7	20
C-2	8	2.0	3	25
C-3	8	4.0	5	15

1.4 检测方法

参考 HJ 1021—2019《土壤和沉积物 石油烃 (C₁₀~C₄₀) 的测定 气相色谱法》使用气相色谱仪 (Nexis GC-2030, 日本 Shimadzu 公司) 进行石油烃 (C₁₀~C₄₀) 浓度的测定^[21]。利用气相色谱法对挥发性有机物 VOCs 进行组分确定^[22]。参考 JY/T 0589.4—2020《热分析方法通则第 4 部分: 热重法》对配制石油烃污染土壤进行热重分析 (Q500, 美国 TA 公司), 空气气氛, 从 40 ℃ 开始升温, 升温速率为 20 ℃/min, 升温 38 min; 依据 JY/T 001—1996《傅里叶变换红外光谱方法通则》标准对阴燃前后石油烃污染土壤进行红外光谱 (Thermo Scientific Nicolet IS10, 美国赛默飞世尔科技公司) 测试。参考 GB/T 9722—2023《化学试剂 气相色谱法通则》使用气相色谱质谱联用仪 (7890A-5975C 型气质联用仪, 美国安捷伦科技有限公司) 对阴燃尾气中收集冷凝油分进行组分分析, GC-MS 采用顶空进样检测方式 (顶空进样器为 DANI HSS86.50 全自动顶空进样器), 色谱柱为 HP-5MS(30.0 m×250 μm, 0.25 μm), 色谱柱起始温度 40 ℃ 保持 5 min, 以 5 ℃/min 的速度升至 100 ℃, 以 10 ℃/min 的速度升至 300 ℃ 保持 5 min, 气化室温度 300 ℃, 传输线温度 300 ℃, 载气为 He, 载气流量 0.6 mL/min。EI 源为质谱条件, 电子能量为 70 eV, 离子源温度 230 ℃, 四极杆 150 ℃, 扫描模式为 Scan, 扫描质量范围为 35~500 amu。

2 结果与讨论

2.1 石油烃污染土壤阴燃反应特性

2.1.1 含水率

石油烃污染土壤含水率 3% 和 8% 时阴燃温度变化曲线如图 2(a)(b) 所示, 土壤含水率对阴燃点火时间以及阴燃峰面传播速率的影响如图 2(c) 所示, 其

中 TC1~TC6 为第 1 级~第 6 级热电偶测得温度曲线。结果表明,随着土壤含水率的升高,热电偶 TC1 阴燃峰值温度出现时间延后,温度有所降低,阴燃峰面传播速率下降。在机油占比 3%、空气流量 20 L/min、土壤粒径 2 mm 的实验工况下,土壤含水率分别为 3%、5% 和 8% 时阴燃峰值温度出现时间分别为 50、82、120 min,阴燃峰面传播速率分别为 0.136、0.121、

0.072 cm/min。可见,当污染土壤含水率较低时,阴燃前期水分蒸发所需的热量较少,能够较快地到达点火温度,阴燃燃烧速度就较快;而高含水率的污染土壤阴燃需要更多的额外热量用以补偿水分的蒸发以及上层物料的预热过程,水分蒸发过程吸收了过多的热量,阴燃点火时间和峰值温度出现时间较晚而且会有所降低,造成额外的能量损耗。

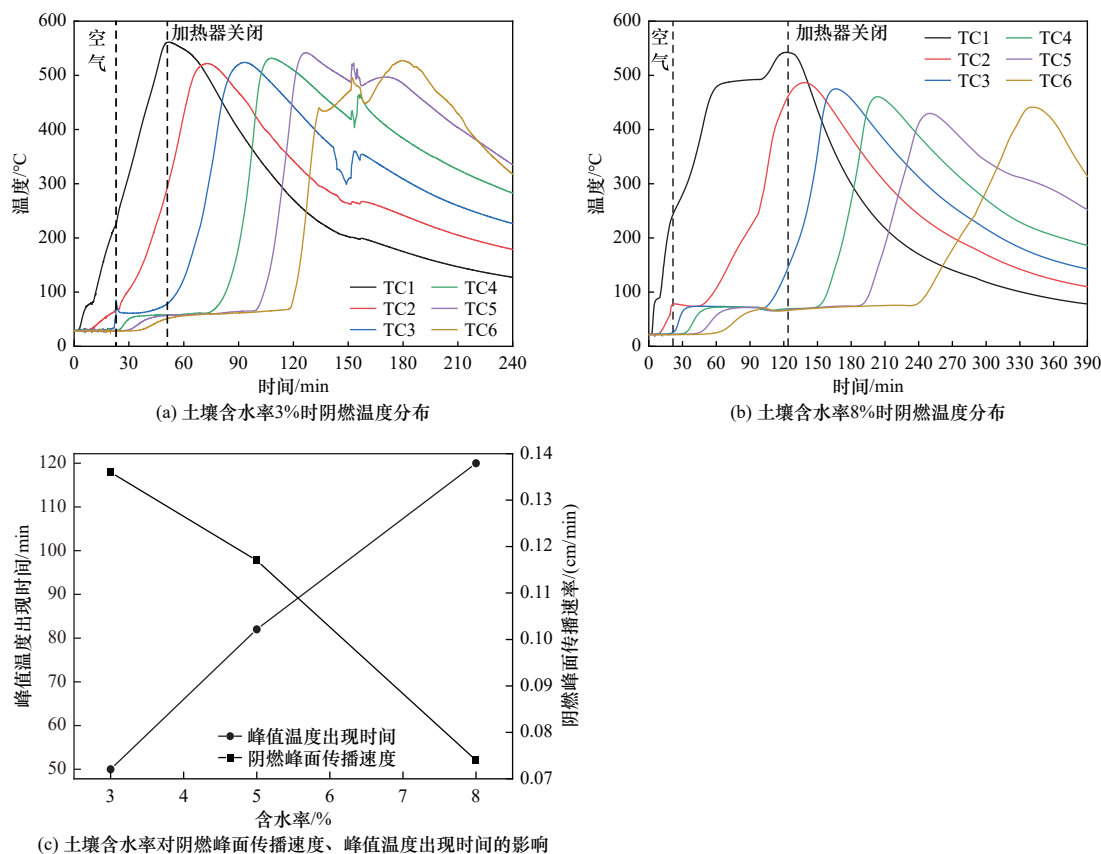


图 2 土壤含水率对阴燃特性的影响

Fig.2 The influence of soil moisture content on smoldering characteristics

2.1.2 空气流量

在含水率 5%、机油占比 5%、土壤粒径为 2 mm 的实验工况下,空气流量分别为 15 和 25 L/min 的阴燃温度曲线分别如图 3(a)(b) 所示,不同空气流量与阴燃峰面传播速率关系如图 3(c) 所示。由图 3(a)(b) 可知,当空气流量分别为 15、20、25 L/min 时,阴燃峰面传播速率分别为 0.085、0.126、0.231 cm/min,阴燃平均峰值温度分别为 627、664、547 °C。由图 3(c) 可知,随着空气流量的增加,阴燃峰面的传播速率增加。空气流量大意味相同时间间隔下更多的氧气被输送到阴燃峰面,使阴燃峰面附近的石油烃污染物更加剧烈地参与氧化反应,进而加快阴燃峰面向前传播。根据阴燃修复过程设置,当第一级热电偶到达峰值温度

后将关闭加热器,如果输入系统的空气流量过大,意味着空气与土壤的对流换热将带走过多热量^[23],导致阴燃峰面区域温度降低^[24]。一旦总热量低于上层污染土壤中有机物点燃所需最低活化能时^[25],阴燃峰面则无法继续推进,阴燃不再自维持。因此,需根据污染土壤理化性质和土壤中主要污染物选定合适的空气流量(一般不高于 30 cm/s)^[7]输入,保证阴燃峰面区域有足够的热量促使阴燃峰面的传播以及污染土壤充分修复。

2.1.3 污染土壤热值

在含水率为 5%、空气流量 20 L/min、土壤粒径为 2 mm 的工况下,污染土壤热值分别为 1.39、3.20 MJ/kg 时的阴燃温度曲线如图 4(a)(b) 所示,不同土壤

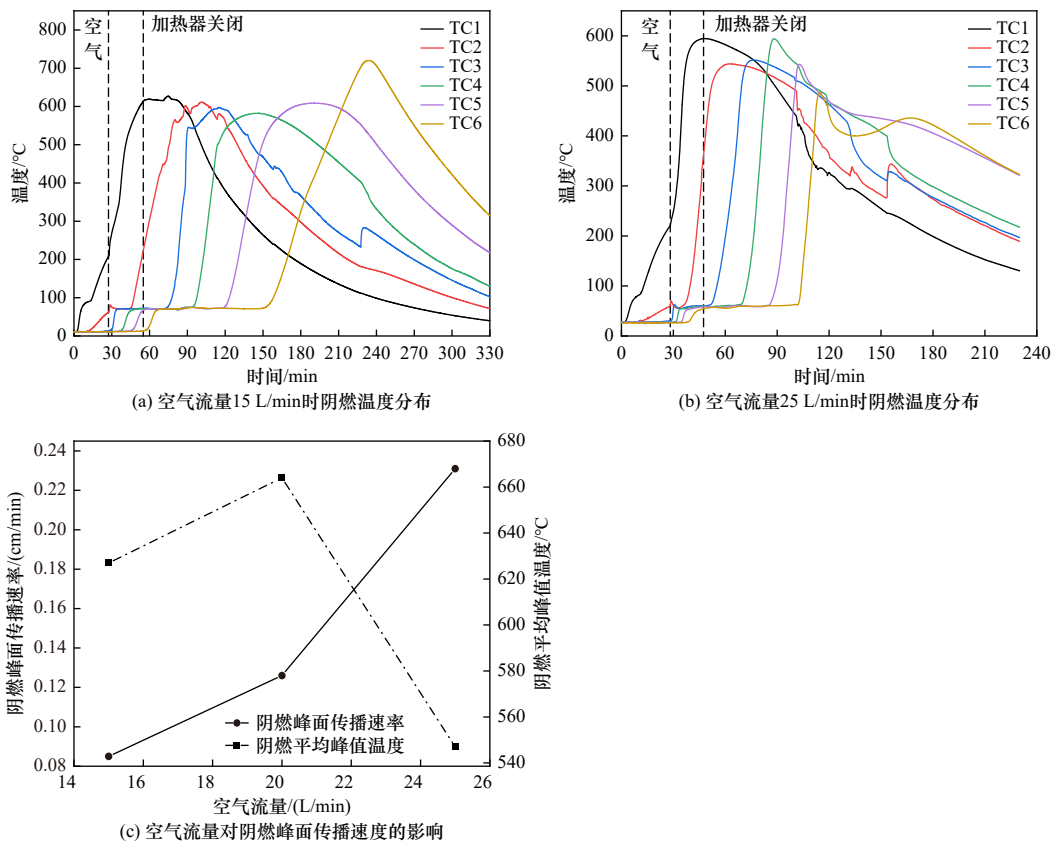


图 3 空气流量对阴燃特性的影响
Fig.3 The influence of air flow on smoldering characteristics

热值与阴燃峰值温度变化关系如图 4(c) 所示。由图 4(a)(b) 可知, 当污染土壤热值为 3.20 MJ/kg 时阴燃修复过程峰值温度达到近 750 °C, 热值为 1.39 MJ/kg 的实验工况平均峰值温度为 450 °C。由图 4(c) 可知, 随着土壤热值提高, 阴燃平均峰值温度也相应增加。随着石油烃污染土壤热值的升高, 单位体积内石油烃污染物燃烧产生的热量增加, 阴燃过程具有更高的峰值温度, 土壤中的石油烃进行充分的燃烧放热, 对土壤中污染物的修复更加彻底。石油烃浓度高的污染土壤具有更高的峰值温度, 土壤中的石油烃能够进行充分的燃烧放热, 对土壤中污染物的修复更加彻底。阴燃技术实际工程应用中需要根据污染土壤石油烃浓度检测数据对阴燃修复温度进行预测, 与实际阴燃温度进行对比, 调控影响因素使得阴燃修复具有合适的温度, 确保土壤中石油烃具有充分的燃烧过程。根据实验结果, 土壤热值需不少于 1.39 MJ/kg 以保证阴燃自维持过程的实现, 同时具有一定的阴燃温度去除污染物组分。

2.2 石油烃污染土壤阴燃修复效果

在含水率 3%、空气流量 20 L/min、土壤粒径 2 mm 的工况下对石油烃浓度分别为 21 400、25 400、

28 700 mg/kg 的污染土壤进行阴燃修复实验, 3 组实验依次记作实验 1、实验 2、实验 3。经收集土壤样品检测, 实验 1、实验 2 和实验 3 的污染土壤经阴燃修复后土壤中的石油烃总量分别降至 231、365 和 285 mg/kg(见图 5), 阴燃对石油烃污染土壤的修复率分别为 98.92%、98.60% 和 99.01%, 修复后土壤的石油烃含量少于 826 mg/kg, 低于第一类建设用地标准 (GB 36600—2018《建设用地土壤污染风险管控标准》), 说明阴燃技术可运用于石油烃污染土壤修复。阴燃技术对石油烃污染土壤的修复率普遍在 98.5% 以上, 与相关研究报道的阴燃修复后目标污染物修复率可达 97%~99.5% 的结果^[26] 相近, 表明阴燃修复技术可用于修复石油烃污染土壤。

对机油含量 5%、含水率 5%、空气流量为 20 L/min 实验工况阴燃前后污染土壤质量进行分析, 2.63 kg 石油烃污染土壤经阴燃修复后质量为 2.37 kg, 收集冷凝液 103 g, 采用 Na₂CO₃ 碱性溶液和活性炭吸附阴燃烟气的有机污染物。阴燃烟气中的 VOCs 组分如图 6(a) 所示。烟气中的 VOCs 主要为烷烃和苯系物挥发性有机物, 浓度为 72.30 mg/m³, 其中正己烷浓度为 41.90 mg/m³(占 VOCs 总浓度的 57.90%), 苯系物

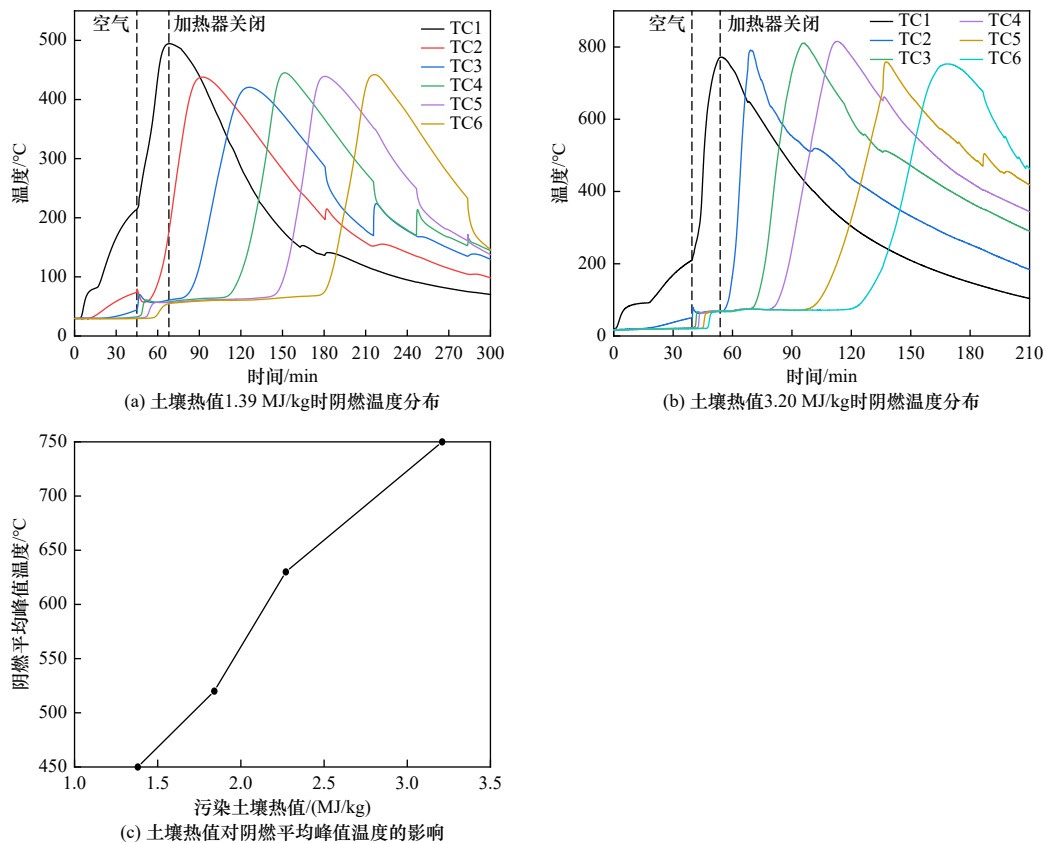


图 4 土壤热值对阴燃特性的影响

Fig.4 The influence of soil calorific value on smoldering characteristics

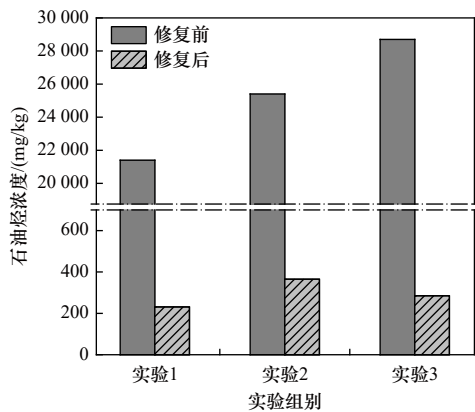


图 5 阴燃修复前后石油烃浓度变化

Fig.5 Changes in petroleum hydrocarbon concentration before and after smoldering remediation

总浓度为 18.35 mg/m^3 , 正庚烷浓度为 3.82 mg/m^3 , 酯类物质浓度为 5.96 mg/m^3 , 酮类物质浓度为 1.26 mg/m^3 , 其他挥发性有机物总浓度为 1.01 mg/m^3 , 表明石油烃污染土壤阴燃修复过程中仍会产生挥发性有机性气体。

阴燃烟气中 CO 、 CO_2 和 O_2 的气体体积分数随时间的变化情况如图 6(b) 所示。由图 6(b) 可见, CO 和 CO_2 体积分数的变化规律大致相同, 在 90~100 min

和 140~160 min 出现两个明显的峰值, 此后随时间的增加其气体体积分数逐渐下降, 而 O_2 的体积分数变化规律与 CO 和 CO_2 相反, 符合阴燃燃烧的反应规律。尾气中的 CO_2 的体积分数远低于 O_2 , 根据烟气中 CO 体积分数数值可以看出阴燃的不完全燃烧特性明显。

2.3 石油烃污染土壤阴燃修复机理

石油烃污染土壤热重差热分析结果如图 7 所示, 结果表明, 阶段 1 从 50°C 开始, 石油烃污染土壤出现第 1 个失重峰, 主要为水分蒸发过程; 阶段 2 处于 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 之间, 短碳链低脂肪烃有机物挥发, 失重明显; 阶段 3 温度范围为 $300\sim 650^\circ\text{C}$, 阴燃自维持过程开始, 芳香烃发生高温氧化并挥发, 阴燃温度不断升高; 阶段 4 从 650°C 开始, 碳酸盐类物质开始分解, 失重明显, 750°C 时失重过程基本结束, 表明采用阴燃方法修复土壤中石油烃等有机物是可行的^[27]。采用一级反应机制的化学动力学模型函数 $f(a) = (1-a)$ 相应的积分函数 $g(a) = -\ln(1-a)$ 计算石油烃污染土壤不同温度阶段的活化能 (a 为污染物氧化分解过程中的转化率)^[28], 根据阶段 2 失重峰的热重曲线分析计算得出活化能 $E=41.2 \text{ kJ/mol}$, 频率因子 $A=1.2\times 10^4 \text{ kmol/(m}^3\cdot\text{s)}$, 反

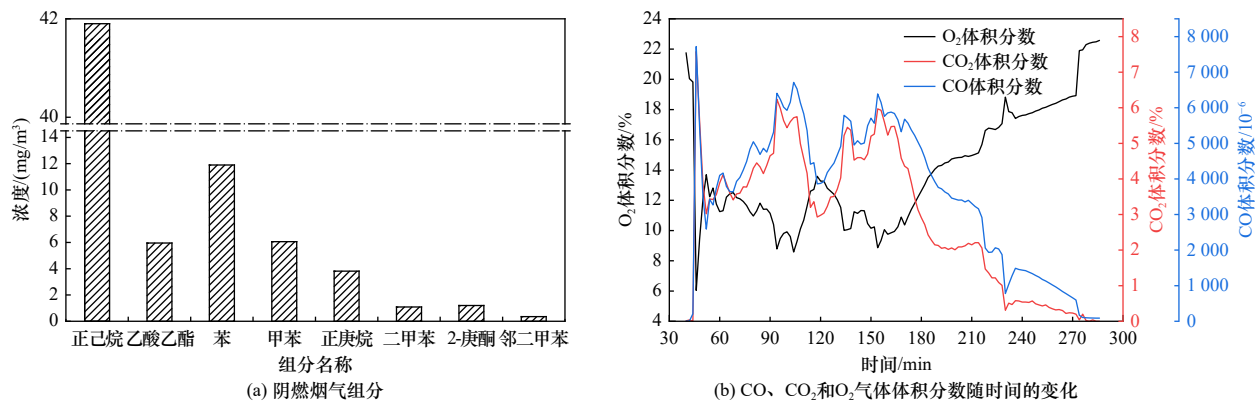


图 6 阴燃反应尾气组分以及 CO、CO₂ 和 O₂ 气体体积分数随时间的变化

Fig.6 Components of smoldering reaction exhaust gas, and curves of time versus gas volume fractions of CO, CO₂ and O₂ in exhaust gas

应动力学公式为 $k=1.2 \times 10^4 \exp\left(-\frac{41.2}{8.314 \times T}\right)$ (T 为某时刻温度, K)。根据阶段 4 失重峰热重曲线分析计算出活化能 $E=178.6$ kJ/mol, 频率因子 $A=4.5 \times 10^8$ kmol/(m³·s), 反应动力学公式为 $k=4.5 \times 10^8 \exp\left(-\frac{178.6}{0.385 \times T}\right)$ 。由于阶段 4 的活化能数值大于阶段 2, 说明需要更多的热量来促使污染物开始反应, 在阴燃过程中表现为碳酸盐类物质需要更高的温度进行降解反应。

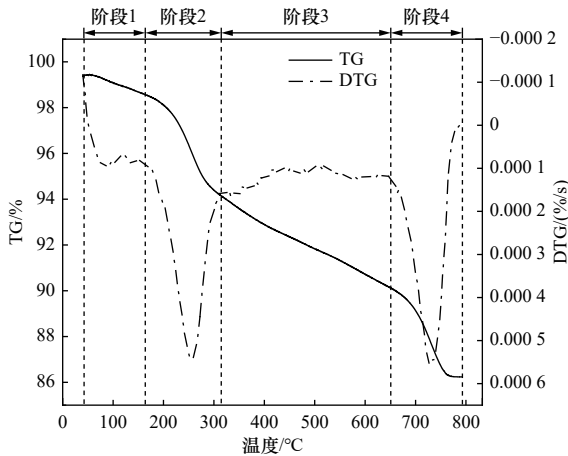


图 7 石油烃污染土壤热重差热分析结果 (TG/DTG 曲线)

Fig.7 Results of thermogravimetric differential thermal analysis of petroleum hydrocarbon-contaminated soil (TG/DTG curves)

对阴燃修复前后石油烃污染土壤进行傅里叶红外光谱 (FTIR) 分析, 结果如图 8 所示。根据谱图分析、出峰频率、峰强度等指标特征^[29] 进行分析, 由图 8 可知, 阴燃前后在波数 600~1 700 cm⁻¹ 范围内红外光谱的谱形相似, 具有基本一致的结构, 阴燃前有 7 个官能团吸收峰, 阴燃后主要有 5 个官能团吸收峰与阴

燃前相同, 阴燃前的两个吸收峰在阴燃后消失。相同波数下, 同一物质在阴燃后的透射率增大, 则说明此物质在阴燃后数量有所减少。阴燃后透射率有所增加的波数对应的官能团为芳香族类、酯类、碳酸根离子、醛类、烯烃, 阴燃后吸收峰消失对应的波数位于 2 853、2 922 cm⁻¹ 处, 对应的官能团分别为脂肪烃、醇类。以此推断出阴燃修复石油烃污染土壤的过程主要是部分脂肪烃、醇类发生化学反应, 产生热量使含碳有机污染物质被去除。

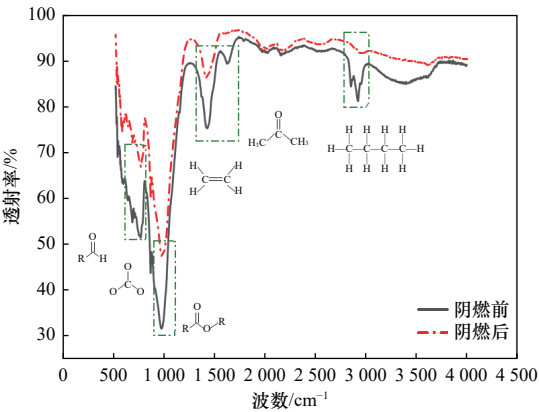


图 8 阴燃反应前后污染土壤红外光谱特征图

Fig.8 Infrared spectral characteristics of contaminated soil before and after smoldering reaction

对石油烃污染土壤以及阴燃过程中收集冷凝液油分进行 GC-MS 分析, 结果 (见表 2 和表 3) 显示, 石油烃污染土壤中以烷烃类和烯烃类物质组分为主, 这与 Adebiyi 等^[30] 的相关研究结果相一致, 其中具有长链的烷烃类物质以三十四烷 (C₃₄H₇₄) 和二十四烷 (C₂₄H₅₀) 为主。除烷烃和少数烯烃类物质组分外, 阴燃冷凝液组分中还有胺类、酮类以及醛类, 其中烷烃类物质主要为十一烷~十八烷 (C₁₁~C₁₈)。依据石油烃

污染土壤和冷凝油液中具体物质可以推测,阴燃过程中烯烃类物质(戊烯等)不够稳定,双键基团氧化发生断裂生成醛类物质(庚醛等)。根据烷烃类组分阴燃修复前后变化可以推测,在阴燃高温修复下长链烷烃自由基链发生反应,烷烃分子中的C—C键和C—H键发生断裂,由较大分子转变成较小分子的烷烃类物质,在此过程中生成二氧化碳和水分,并产生热量推进阴燃的自维持过程。

表 2 石油烃污染土壤主要有机物组分及占比

Table 2 Composition and proportion of petroleum hydrocarbon-contaminated soil

分子式	组分	占比/%
C ₂ H ₄ O	环氧乙烷	22.35
SiH ₄	硅烷	0.18
Si(CH ₃) ₂ O ₃	甲基环五硅氧烷	1.26
C ₃₆ H ₇₄	三十六烷	0.73
C ₂₄ H ₅₀	二十四烷	0.48
C ₄ H ₈	2-丁烯	14.33
C ₅ H ₁₀	戊烯	1.07
C ₆ H ₁₂	1-己烯	2.08
C ₇ H ₁₀	环庚三烯	0.53
C ₉ H ₁₈	壬烯	0.18
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	辛烷	0.50
C ₇ H ₈	甲苯	0.20

表 3 阴燃反应冷凝液组分及占比

Table 3 Composition and proportion of condensate after smoldering reaction

分子式	组分	占比/%
C ₂ H ₄ O	环氧乙烷	11.09
C ₇ H ₁₆	庚烷	0.32
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	辛烷	0.25
C ₁₀ H ₂₂	癸烷	2.40
C ₁₁ H ₂₄	十一烷	3.01
C ₁₂ H ₂₆	十二烷	1.78
C ₁₃ H ₂₈	十三烷	1.34
C ₁₄ H ₃₀	十四烷	2.70
C ₁₅ H ₃₂	十五烷	0.64
C ₁₆ H ₃₄	十六烷	1.60
C ₁₈ H ₃₈	十八烷	1.25
C ₃ H ₆ O	丙酮	5.89
C ₇ H ₁₄ O	庚酮	1.66
C ₄ H ₈ O	丁醛	0.75
C ₇ H ₁₄ O	庚醛	1.12
C ₂ H ₇ N	乙胺	0.54
C ₁₀ H ₂₀	癸烯	0.92
C ₇ H ₈	甲苯	3.14

3 结论

a) 石油烃污染土壤阴燃修复实验设计工况均能实现阴燃自维持,当空气流量为 15~20 L/min、热值为 1.39~3.20 MJ/kg、含水率为 3%~8% 时,阴燃峰值温度为 500~750 ℃,土壤石油烃去除率为 98.6%~99.01%,其中当土壤含水率为 3%、土壤热值为 2.32 MJ/kg、空气流量为 20 L/min 时,修复率为 99.01%,达到最佳。

b) 石油烃污染土壤阴燃修复受物料热值、含水率以及空气流量等因素影响。当空气流量为 15~25 L/min 时,阴燃峰面的传播速率随空气流量的增大而增加;土壤含水率越高,阴燃峰面平均传播速率越小,当含水率增加 5% 时,阴燃峰面传播速率约减小 46.3%。

c) 石油烃污染物在阴燃修复过程中以烯烃和烷烃类组分反应为主,其中石油烃污染土壤阴燃过程中烯烃类物质不够稳定,双键基团氧化发生断裂生成醛类物质。根据烷烃类组分分析,长链烷烃类物质在阴燃高温修复下发生热裂解,碳键化学键断裂形成短链的烷烃类物质。

参考文献 (References):

[1] 葛锋,张转霞,扶恒,等.我国有机污染场地现状分析及展望 [J]. 土壤,2021,53(6):1132-1141.
GE F,ZHANG Z X,FU H,et al.Distribution of organic contaminated sites in China:statu quo and prospect[J].Soils,2021, 53(6):1132-1141.

[2] 魏祥.土壤石油污染的危害及现状分析 [J].中国资源综合利用, 2020,38(4):120-122.
WEI Y.The harm and present situation of soil oil pollution[J]. China Resources Comprehensive Utilization,2020,38(4):120-122.

[3] 梁宏宝,张全娟,陈洪涛,等.含油污泥联合处理技术的应用现状与展望 [J].环境工程技术学报,2020,10(1):118-125.
LIANG H B,ZHANG Q J,CHEN H T,et al.Application status and prospect of combined treatment technology for oily sludge[J]. Journal of Environmental Engineering Technology,2020,10(1): 118-125.

[4] 陈忠喜.含油污泥处理工艺技术现状及其展望 [J].油气田地面工程,2020,39(10):1-7.
CHEN Z X.Present situation and prospect of oily sludge treatment technology[J].Oil-GasFieldSurfaceEngineering,2020,39(10):1-7.

[5] 骆永明,滕应.中国土壤污染与修复科技研究进展和展望 [J].土壤学报,2020,57(5):1137-1142.
LUO Y M,TENG Y.Research progresses and prospects on soil pollution and remediation in China[J].Acta Pedologica Sinica, 2020,57(5):1137-1142.

[6] 杨丽,付可,张静茹,等.含油污泥处理技术及发展综述 [J].辽宁化工,2022,51(6):769-772.
YANG L,FU K,ZHANG J R,et al.Review of oily sludge treatment

- technology and its development[J]. Liaoning Chemical Industry, 2022,51(6):769-772.
- [7] GERHARD J I, GRANT G P, TORERO J L. Star: a uniquely sustainable in situ and ex situ remediation process[M]. Amsterdam: Elsevier, 2020: 221-246.
- [8] DUCHESNE A L, BROWN J K, PATCH D J, et al. Remediation of PFAS-contaminated soil and granular activated carbon by smoldering combustion[J]. Environmental Science & Technology, 2020,54(19):12631-12640.
- [9] FENG C, CHENG M K, GAO X P, et al. Occurrence forms and leachability of inorganic species in ash residues from self-sustaining smoldering combustion of sewage sludge[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021,38(3):4327-4334.
- [10] TORERO J L, GERHARD J I, MARTINS M F, et al. Processes defining smoldering combustion: integrated review and synthesis[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020,81:100869.
- [11] DING D, SONG X, WEI C L, et al. A review on the sustainability of thermal treatment for contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2019,253:449-463.
- [12] WATANABE N, TAKEMINE S, YAMAMOTO K, et al. Residual organic fluorinated compounds from thermal treatment of PFOA, PFHxA and PFOS adsorbed onto granular activated carbon (GAC)[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2016,18(4):625-630.
- [13] 李书鹏, 焦文涛, 李鸿炫, 等. 燃气热脱附技术修复有机污染场地研究与应用进展[J]. 环境工程学报, 2019,13(9):2037-2048.
- LI S P, JIAO W T, LI H X, et al. Research and application progress of gas thermal desorption technology for the remediation of organic contaminated sites[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019,13(9):2037-2048.
- [14] CHRISTENSEN E G, FERNANDEZ-ANEZ N, REIN G. Influence of soil conditions on the multidimensional spread of smoldering combustion in shallow layers[J]. *Combustion and Flame*, 2020,214:361-370.
- [15] 陈晓丽, 李龙, 雷大鹏, 等. 阴燃技术在土壤修复中应用的中试[J]. 化工设计通讯, 2019,45(10):37-38.
- CHEN X L, LI L, LEI D P, et al. Pilot test of smoldering technology applied in soil remediation[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019,45(10):37-38.
- [16] 杨子育, 朱玲, 王文龙, 等. 阴燃法处理含油污泥的研究及应用进展[J]. 化工进展, 2023,42(7):3760-3769.
- YANG Z Y, ZHU L, WANG W L, et al. Research and application progress of smoldering combustion technology for oily sludge[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023,42(7):3760-3769.
- [17] 杨高玄, 占敬敬. 阴燃处理华北油田含油污泥的研究[J]. 应用化工, 2022,51(2):317-321.
- YANG G X, ZHAN J J. Study on the treatment of oily sludge in North China oilfield by smoldering[J]. Applied Chemical Industry, 2022,51(2):317-321.
- [18] HASAN T, GERHARD J I, HADDEN R, et al. Self-sustaining smoldering combustion of coal tar for the remediation of contaminated sand: two-dimensional experiments and computational simulations[J]. *Fuel*, 2015,150:288-297.
- [19] 赵成. 阴燃方法治理含油污泥的可行性探究及评价[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- [20] LIN S R, HUANG X Y. Quenching of smoldering: effect of wall cooling on extinction[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021,38(3):5015-5022.
- [21] 文要. 土壤中石油烃(C₁₀-C₄₀)的提取检测方法研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2022.
- [22] HUO Y Q, GUO Z H, LIU Y Z, et al. Addressing unresolved complex mixture of I/SVOCs emitted from incomplete combustion of solid fuels by nontarget analysis[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2021,126(23):e2021jd035835.
- [23] HUANG X Y, RESTUCCIA F, GRAMOLA M, et al. Experimental study of the formation and collapse of an overhang in the lateral spread of smoldering peat fires[J]. *Combustion and Flame*, 2016,168:393-402.
- [24] ZANONI M A B, TORERO J L, GERHARD J I. Delineating and explaining the limits of self-sustained smoldering combustion[J]. *Combustion and Flame*, 2019,201:78-92.
- [25] JORAID A A. Estimating the activation energy for the non-isothermal crystallization of an amorphous Sb_{9.1}Te_{20.1}Se_{70.8} alloy[J]. *Thermochimica Acta*, 2007,456(1):1-6.
- [26] OSSAI I C, AHMED A, HASSAN A, et al. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: a review[J]. Environmental Technology & Innovation, 2020,17:100526.
- [27] CHENG S, ZHANG H T, CHANG F M, et al. Combustion behavior and thermochemical treatment scheme analysis of oil sludges and oil sludge semicokes[J]. *Energy*, 2019,167:575-587.
- [28] 陈文胜, 吴强. 利用热重法(TG)确定煤的活化能[J]. 黑龙江科技学院学报, 2005,15(5):269-271.
- CHEN W S, WU Q. Determination of activation energy of coal based on thermogravimetry (TG)[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science, 2005,15(5):269-271.
- [29] 赵隽宇, 黄小芮, 石媛媛, 等. 南亚热带多代连栽桉树人工林根际土壤 FTIR 特征分析[J]. 生态环境学报, 2022,31(4):688-694.
- ZHAO J Y, HUANG X R, SHI Y Y, et al. FTIR characteristics of rhizosphere soil of multi-generation continuous *Eucalyptus* plantation in south subtropical region[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2022,31(4):688-694.
- [30] ADEBIYI F M, ADEYEMI A F. Characterisation of the petroleum hydrocarbons-contaminated soils around a petroleum products depot[J]. *Chemistry and Ecology*, 2010,26(2):137-146.

(责任编辑:周巧富)