



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202108168 中图分类号 X53 文献标识码 A

葛传芹, 雷大鹏, 刘杉, 等. 采用异位阴燃修复技术处理含油固废中试实验[J]. 环境工程学报, 2022, 16(2): 601-611. [GE Chuanqin, LEI Dapeng, LIU Shan, et al. Pilot studies on treatment of oily solid waste with *ex situ* smoldering remediation technology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(2): 601-611.]

采用异位阴燃修复技术处理含油固废中试实验

葛传芹, 雷大鹏, 刘杉, 沈诣, 刘志阳, 单晖峰[✉]

江苏大地益源环境修复有限公司, 南京 210012

摘要 工程化异位阴燃修复技术在含油固废处置领域具有较大潜力。采用此技术对 2 个场地的石油烃重度污染土壤及油田含油污泥进行了异位阴燃修复中试, 研究了不同空气流量、掺混介质、掺混比例等对阴燃启动、燃烧锋面推进、含油固废中石油烃去除率的影响, 以及阴燃技术适用的污染物类型和添加辅助燃料植物油维持自持阴燃反应的可行性。结果表明, 工程化异位阴燃技术适用于含水率较低的低挥发性含油固废的自持修复, 对于自身不能自持阴燃的, 通过添加辅助燃料可实现其阴燃自持。当石油烃污染土壤和含油污泥的石油烃质量分数分别为 $2\ 759\sim 4\ 146\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $3\ 360\sim 30\ 600\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 在 $0.18\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的初始达西空气流量下均成功启动阴燃, 平均燃烧锋面自持蔓延速率分别达 1.04 、 $0.60\ \text{m}\cdot\text{d}^{-1}$, 阴燃反应过程最高温度达 $990\ ^\circ\text{C}$, 石油烃去除率达 99.5% 以上; $1:2$ 的油泥与修复土体积比更利于工程化应用。本研究结果可为工程化异位阴燃修复技术在含油固废修复的应用提供参考。

关键词 石油烃; 油泥; 工程化异位阴燃; 自持修复; 植物油; 尾气

石油开采、运输、炼制及含油污水处理过程中会产生大量的含油固废。根据国务院发布的《全国土壤污染状况调查公报》^[1], 在已调查的 13 个采油区的 494 个土壤点位中, 超标点位占 23.6% , 主要污染物为石油烃和多环芳烃。据统计, 我国每年新增含油污泥约 $5\times 10^6\ \text{t}$, 但含油污泥的实际处置率却不到 20% ; 同时, 存量含油污泥规模已超 $1.59\times 10^8\ \text{t}$ ^[2]。大量的含油固体废物未能及时处理而随意堆放或掩埋, 不仅会占用大量土地资源, 而且会对周围的土壤、水体和空气都造成污染。因此, 对含油固废进行无害化处置十分必要和迫切。

传统的含油固废处理技术主要包括溶剂萃取法、调质分离法、热洗涤法、焚烧法、热脱附法以及生物处理法等^[3-7]。其中, 溶剂萃取法萃取剂用量大, 处理成本高, 存在溶剂损耗问题; 调质分离法占地面积大、处理效果受含油固废来源影响大; 热洗涤法主要适用于砂石为主的含油固废处理, 且污水、污泥量大; 焚烧法、热脱附法能耗高、设备投资高; 而生物处理法处理周期长、菌种难以培养, 对石油烃重度污染土壤/油泥适用性差, 实际应用较少。以上技术中, 处理后油泥只能用于油田井场内铺路等用途, 普遍无法将污染介质处置到第一类建设用地标准。因此, 迫切需要一种绿色节能、处理效果彻底的石油烃重度污染土壤/油泥处置技术。

阴燃是自然界中广泛存在的缓慢无焰自持燃烧现象。爱丁堡大学的学者于 2005 年最先提出将

收稿日期: 2021-08-28; 录用日期: 2021-12-28

基金项目: 江苏省重点国别产业技术研发合作项目 (BZ2019022)

第一作者: 葛传芹 (1988—), 女, 硕士, 工程师, gecq@jsddb.com; 通信作者: 单晖峰 (1973—), 男, 博士, 工程师, shanhf@jsddb.com

其工程化应用于有机污染介质的治理^[8]；其技术原理是，利用热值较高的有机污染物为能源，通过向污染物料中注入空气，在低能状态下点燃引起污染物的自持燃烧，然后利用污染物自身的燃烧热能引发周边污染区域的持续燃烧，从而实现污染物的去除。与传统的含油固废处理技术相比，工程化阴燃技术具有处理能耗低、应用范围广、安全高效、处理灵活、可模块化设计等优点。

根据处置场所的不同，工程化阴燃技术可分为原位和异位应用。目前，国外在实验室研究^[9-14]的基础上已就原位和异位^[15-17]阴燃分别开展了中试甚至大规模污染场地修复实验；而国内对工程化阴燃技术的研究大多还处于对技术可行性、影响因素及燃烧过程探究的实验室研究阶段^[18-22]，鲜有中试规模的实验研究报道。本研究采用异位阴燃设备分别对石油烃重度污染土壤和含油污泥进行了中试实验，以研究该技术应用于含油固废处理领域的适用性；同时，探索该技术用于大规模修复工程的运行效果和运行参数。

1 材料与方法

1.1 实验原料

中试实验1在代号为T₁的基础油和润滑油调配厂进行，该厂自2015年起已停止运营。实验对象为场地内3处不同区域的石油烃污染土壤，具体特性见表1。

表1 中试实验1石油烃污染土壤特性

Table 1 Characteristics of petroleum hydrocarbon-contaminated soil of pilot study 1

污染土壤来源	土壤质地	污染土壤与地下水位埋深情况	石油烃质量分数/(mg·kg ⁻¹)	污染的石油类型
基础油厂区	粉砂	污染土壤位于地表以下5.5~6.0 m (地下水位以下)	6 880~12 844	I类基础油
油罐区	砾砂	地面堆土	2 759	成品润滑油
润滑油调配厂区	粉土	污染土壤位于地表以下3.0~3.5 m (地下水位于地表以下3.4 m)	4 146	基础油及成品润滑油

中试实验2在代号为T₂的油田油泥处置场进行。实验对象为场地内4处不同区域的油泥，油泥特性如表2所示。实验中加入介质对油泥进行掺混预处理，介质特性见表3。

表2 中试实验2油泥特性

Table 2 Characteristics of oil sludge of pilot study 2

供试物料	含水率/%	石油烃质量分数/(mg·kg ⁻¹)
#1罐底泥	20.9	159 660
#2罐底泥	21.0	123 583
#1池底泥	35.0	138 500
#2池底泥	32.8	80 340

表3 中试实验2掺混介质特性

Table 3 Characteristics of blending medium of pilot study 2

供试介质	性状	含水率/%	石油烃质量分数/(mg·kg ⁻¹)
石英砂	0.8~2 mm颗粒	0	0
粉土	粉状	20~50	0
修复土	粉状	0~0.2	7~99

1.2 实验装置

阴燃中试装置由预处理系统、阴燃反应器、空气注入系统、尾气处理系统以及电气控制系统5部分组成(图1、图2)。阴燃反应在阴燃反应器中进行，反应器共2台，每台长1.6 m、宽1.6 m、高1.4 m。反应器主要由底部的气室、气室与堆料室之间的支撑格栅、中部的堆料室和顶部的集气罩构成。气室中部设有DN50空气注入管，其两侧分别均布3支U型电加热管。鼓风机连接空气注入管同时给2台反应器供气，同时，2台反应器的集气罩都与气液分离器、活性炭(GAC)罐、引风机、排气筒组成的尾气处理系统相连，以便当其中1套设备装卸料时，另1套设备仍能运行。

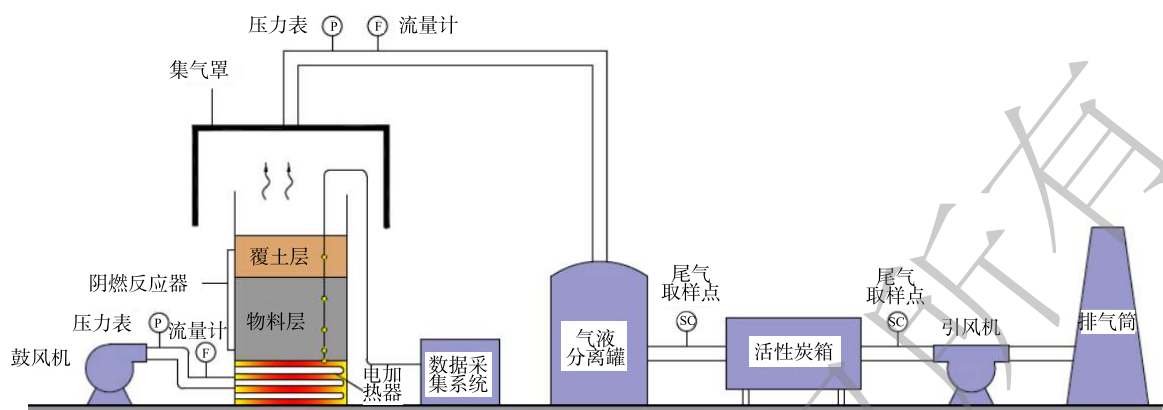


图 1 阴燃中试工艺流程图

Fig. 1 Process diagram of smoldering pilot study

鼓风机和集气罩出气管路上均设置在线流量计、压力表，用于监测每个反应器的进、出气流量和压力。活性炭罐前后设取样口，用于尾气中 CO、VOCs、H₂S 体积分数和尾气成分的检测。阴燃反应前后分别对实验物料采样，送第三方实验室检测石油烃质量分数。

1.3 实验方法

阴燃实验前，先对原料进行预处理，将原料与掺混介质按设计比例在搅拌机中搅拌至目测均匀后，从反应器上部投加到堆料室中，至物料堆高达 40 cm，再在上面覆盖 20 cm 干净土壤用于抑制表面明火。加料完成后，在距离反应器四角 30 cm×30 cm 的 4 点及反应器正中点位(编号 A、B、C、D、E)各安装 1 支集束热电偶(每支对自下而上 0、5、15、30、50 cm 料层处点位进行测温)，将信号接入温场采集器。盖上集气罩，启动鼓、引风机并调节风量，开启电加热器；当数据显示阴燃启动后，关闭电加热器，保持空气持续输入以维持阴燃继续进行，反应过程产生的尾气经尾气处理系统处理后排放；反应结束并冷却后打开集气罩进行卸料。

中试实验 1 以 T₁ 场地内石油烃污染土壤为对象，研究不同来源石油烃污染土壤、达西空气通量对阴燃启动、燃烧锋面推进，以及污染土壤中石油烃去除率的影响。针对部分未能实现自持阴燃的污染土壤添加辅助燃料-芥花油(化学成分主要为不饱和脂肪酸)，以研究添加植物油对于此类物料维持阴燃反应的可行性。具体实验方案见表 4。



图 2 阴燃中试设备图

Fig. 2 Pilot smoldering equipment

表 4 中试实验 1 实验方案

Table 4 Experimental plan of pilot study 1

编号	污染土来源	土壤质地	污染土添加量/m ³	芥花油添加量/L	预热阶段达西空气通量*/(cm·s ⁻¹)	阴燃阶段达西空气通量/(cm·s ⁻¹)
T1 ₁	基础油厂区	粉砂	1.02	0	0.87~1.09	0.98~1.09
T1 ₂	基础油厂区	粉砂	1.02	0	0.18~0.22	0.43~1.09
T1 ₃	基础油厂区	粉砂	1.02	20	0.18~0.22	0.33~0.65
T1 ₄	油罐区	砾砂	1.02	0	0.18~0.22	0.38~0.43
T1 ₅	润滑油调配厂区	粉土	1.02	0	0.18~0.37	0.18~0.65

注：*达西空气通量是指垂直于气流方向的单位横截面积上的空气量，cm·s⁻¹。

中试实验2以T₂场地内不同来源油泥为对象,研究不同掺混介质(石英砂、粉土、修复土)、掺混比,以及达西空气通量对阴燃启动、燃烧锋面推进速度,以及油泥中石油烃去除率的影响。具体实验方案见表5。

表5 中试实验2实验方案
Table 5 Experimental plan of pilot study 2

编号	油泥来源	掺混介质	油泥:掺混介质 (体积比)	预热阶段达西空气 通量/(cm·s ⁻¹)	阴燃阶段达西空气 通量*/(cm·s ⁻¹)
T2 ₁	#1池底泥	石英砂	1:13	0.18~0.54	0.54~0.98
T2 ₂	#1池底泥	粉土	1:13	0.18~0.33	0.65
T2 ₃	#1池底泥	修复土**	1:6	0.18~0.27	0.22~0.43
T2 ₄	#1罐底泥	修复土	1:8	0.18	0.49~0.81
T2 ₅	#2池底泥	修复土	1:4	0.18	0.22~1.09
T2 ₆	#2罐底泥	修复土	3:4	0.18~0.33	0.43~1.30
T2 ₇	#2池底泥	修复土	1:2	0.18~0.38	0.45~1.30

注:*达西空气通量是指垂直于气流方向的单位横截面积上的空气量(单位:cm·s⁻¹);**修复土是指阴燃治理后的实验物料(掺混石英砂批次的除外),用于后一批次阴燃反应掺料。

1.4 分析方法

1) 尾气分析。CO体积分数监测采用便携式CO检测仪(DX80,南京百世安安全设备有限公司);VOCs体积分数监测采用Mini RAE3000 VOC检测仪(PGM-7320,南京凯辉荣电子科技有限公司);H₂S体积分数监测采用便携式四合一气体检测仪(PGM-2400,南京硕控自动化科技有限公司)。

2) 含油固废中石油烃质量分数分析。中试实验1依据《土壤中总石油烃碳氢化合物检测方法-气相色谱仪/火焰离子化检测器法》(NIEA S703.62B)^[23];中试实验2依据《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221-2005)^[24]。

3) 阴燃推进速度表征。阴燃推进速度的快慢采用燃烧锋面自持蔓延速率表征,计算方法见式(1);含油固废中石油烃去除率计算方法见式(2)。

$$\text{燃烧锋面自持蔓延速率}(\text{m}\cdot\text{d}^{-1}) = \frac{\text{相邻热电偶间距}}{\text{相邻热电偶到达燃烧封面所用时间差}} \quad (1)$$

$$\text{石油烃去除率}(\%) = \frac{(\text{阴燃处理前物料石油烃质量分数} - \text{阴燃处理后物料石油烃质量分数})}{\text{阴燃处理前石油烃质量分数}} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 阴燃启动与燃烧锋面自持推进

以处理含油污泥的中试2第1批次实验T2₁为例,对阴燃启动的界定及燃烧锋面自持推进过程进行了分析。阴燃启动与否可结合料层温升及尾气浓度两方面综合判断,而判断燃烧锋面是否自持推进,则应观察外部供能停止后,沿阴燃推进方向的后续料层的温度是否相继出现相近的峰值。由实验T2₁阴燃温度曲线(图3)可看出,当电加热300 min时,热电偶数据显示,0 cm料层越过峰值温度,5 cm料层温度快速上升至400 ℃^[25]。结合尾气中CO、CO₂浓度增加,判断阴燃已启动,此时关闭电加热器。在继续通入空气情况下,观察到3、4层阴燃峰值温度相继出现,反应最高温度达520 ℃,证明此时阴燃反应已实现自持推进。经计算,T2₁的燃烧锋面自持蔓延速率为2.67 m·d⁻¹。

为直观体现燃烧锋面的推进过程，对实验 T2₁ 阴燃过程中集束热电偶 A、B、C、D、E 的温度场分别进行了表征。由图 4 可看出，各热电偶自 0 cm 推进至最高料层的过程中均经历了预热升温、阴燃反应和降温 3 个阶段，但各点位的阴燃时长和燃烧锋面自持蔓延速率不一。这主要应与各热电偶处的污染物种类、浓度、空气流量和压力以及渗透性等因素有关^[10,12]。此外，可观察到，阴燃反应主要发生在 0~40 cm 料层，50 cm 料层并未发生阴燃 (<400 ℃)。这是因为，50 cm 料层为覆盖净土，无有机污染物，当燃烧锋面从 40 cm 扩散至 50 cm 时，阴燃反应逐渐终止。50 cm 料层温升主要是由下部料层阴燃放热通过热传导、热辐射和热对流作用导致的。

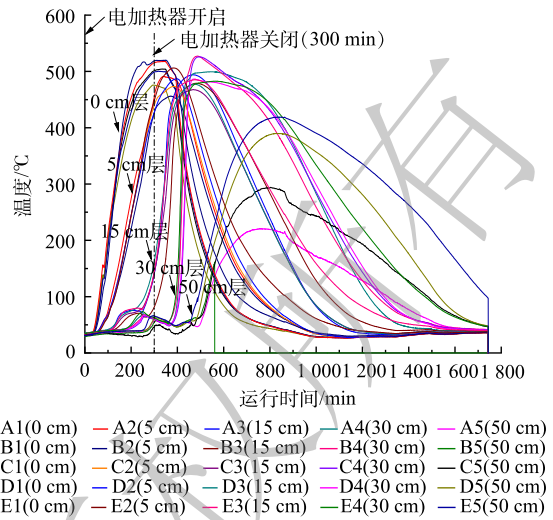


图 3 T2₁ 实验阴燃温度曲线图

Fig. 3 Temperature profile of T2₁

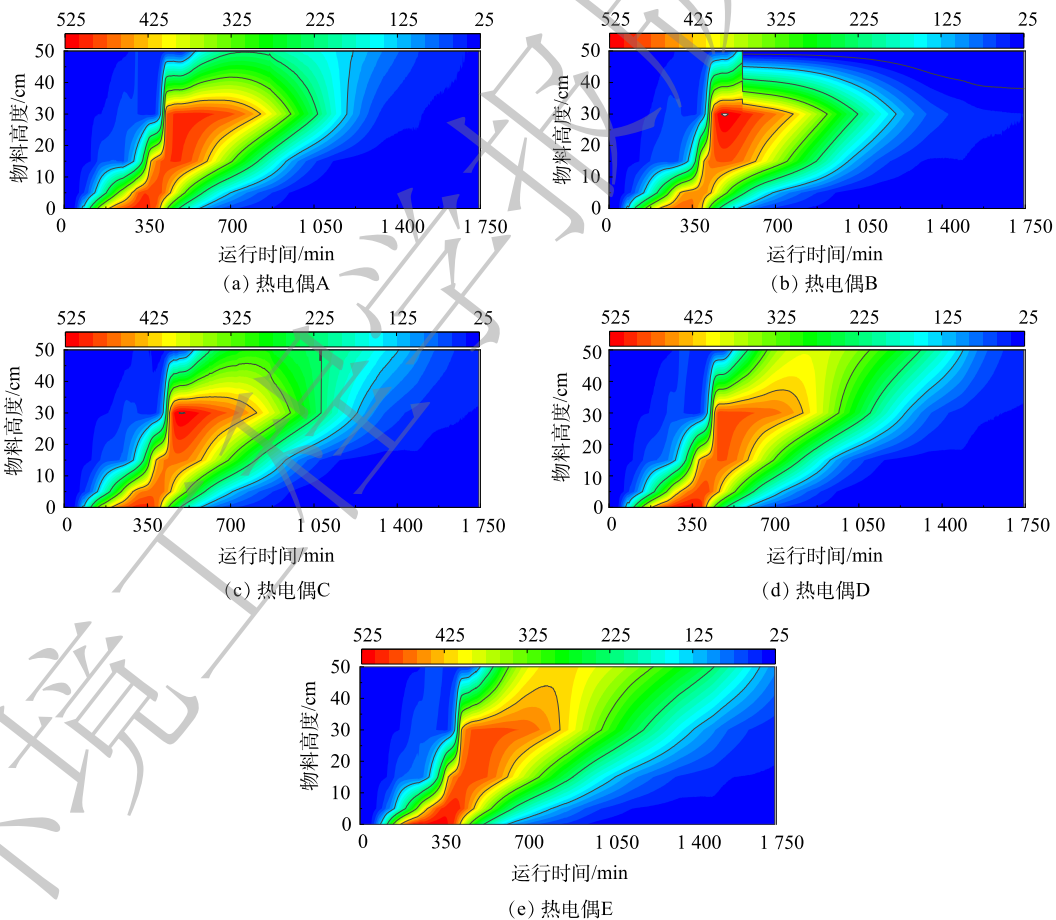


图 4 T2₁ 实验各热电偶温场分布图

Fig. 4 Temperature distribution of thermometers of T2₁

表 6 为中试实验 2 的阴燃结果。7 次实验均成功启动及自持推进。其中，阴燃启动用时最短为 3 h，峰值温度最高达 990 ℃，石英砂预处理组阴燃自持蔓延速率最高，为 2.67 m·d⁻¹，掺料为土的其余各批次阴燃平均自持蔓延速率为 0.60 m·d⁻¹。

表6 中试实验2阴燃结果
Table 6 Smoldering results of pilot study 2

编号	油泥	掺混介质	油泥:掺混介质 (体积比)	阴燃前(混合后) 石油烃质量分数/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	阴燃残渣中 石油烃质量 分数/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	启动/自持 时长/h	峰值 温度/ $^{\circ}\text{C}$	燃烧锋面自 持蔓延速率/ ($\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$)
T2 ₋₁	#1池底泥	石英砂	1:13	3 360	7	5/21	520	2.67
T2 ₋₂	#1池底泥	粉土	1:13	7 830	7	7/26	549	0.99
T2 ₋₃	#1池底泥	修复土	1:6	13 000	32	7/72	814	0.51
T2 ₋₄	#1罐底泥	修复土	1:8	5 510	22	11/43	520	0.68
T2 ₋₅	#2池底泥	修复土	1:4	16 800	11	3/61	726	0.24
T2 ₋₆	#2罐底泥	修复土	3:4	30 600	93	4/86	858	0.6
T2 ₋₇	#2池底泥	修复土	1:2	25 300	99	6/60	900	0.64

注:为排除电加热及上部干净土层传热影响,燃烧锋面自持蔓延速率按5~30 cm料层温度数据计算。

2.2 达西空气流量对阴燃启动及燃烧锋面推进的影响

在中试1中, T1₋₁ 实验比对了不同达西空气流量对石油烃污染土壤阴燃反应的影响。如图5(a)所示, 当初始达西空气流量维持在 $0.87\sim 1.09\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 阴燃一直未启动; 而将达西空气流量降低至 $0.25\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 后, 反应温度短时快速上升达到峰值温度, 阴燃迅速启动。由此可见, 在阴燃启动阶段, 空气流量不宜过高, 否则会导致污染物燃烧所产生的热量被迅速带走, 阴燃反应所释放的热量与热损失传热之间难以实现能量平衡^[26-27]。在 T1₋₁ 实验基础上, 中试实验1后续批次及中试实验2各批次实验将初始达西空气流量维持在 $0.18\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 适用的石油烃土壤及油泥均成功启动阴燃。与文献[16, 26]中提出的阴燃所需最低达西空气流量 $0.5\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 相比, 本实验验证在更低的初始达西空气流量 ($0.18\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) 条件下也可成功启动阴燃。

T2₋₁ 实验中, 当阴燃成功启动后, 提高达西空气流量至 $0.97\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 15、30 cm 料层温升速率陡增, 快速达到阴燃峰值温度(图5(b))。这说明, 在一定污染物浓度下, 阴燃启动后的燃烧锋面自持蔓延速率随达西空气流量的增大而增大。在该阶段, 氧气的传输速率成为反应的决速步骤, 增大达西空气流量将使氧含量增加, 继而加快氧化反应, 提升阴燃锋面的推进速率^[26]。因此, 通过调节空气流量可对反应进程进行有效控制。

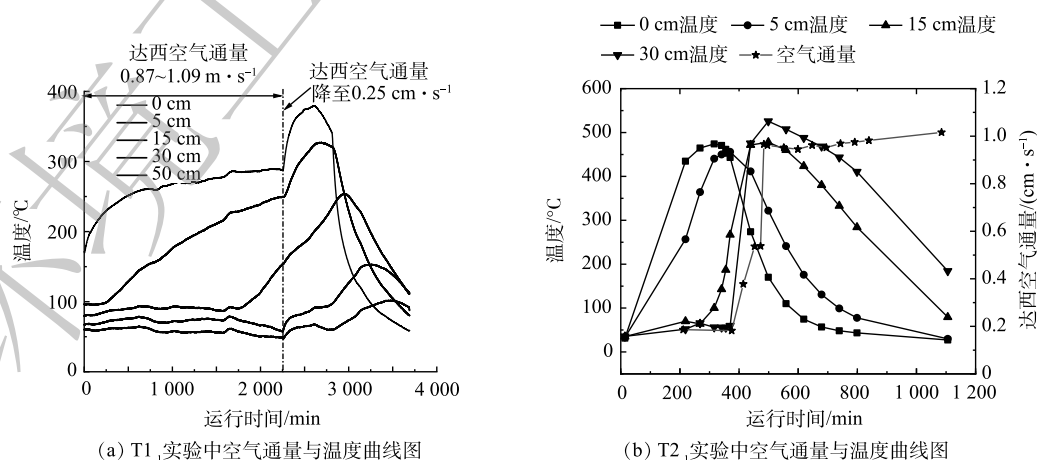


图5 达西空气流量与阴燃反应温度曲线图

Fig. 5 Temperature profile under different Darcy air flux

2.3 掺混介质对阴燃处理油泥的影响

1) 掺混介质物性对阴燃处理油泥的影响。中试2的T2₁、T2₂实验以#1池底泥为原料,在油泥与介质的体积比为1:13、初始达西空气流量0.18 cm·s⁻¹的条件下,分别对比了石英砂、粉土作为掺混介质的阴燃处理效果。根据表6中所列T2₁、T2₂实验结果,采用石英砂作为掺混介质比采用粉土作为掺混介质阴燃启动用时更短(5 h<7 h),燃烧锋面自持蔓延速率更快(2.67 m·d⁻¹>0.99 m·d⁻¹)。这可能与石英砂2个方面的性质有关:1)石英砂的导热性能更好(石英砂导热率10 W·m⁻¹·K⁻¹>粉土导热率1.67 W·m⁻¹·K⁻¹),有利于在阴燃自持蔓延方向混合物的传热;2)石英砂的加入有利于分散油泥,改善混合物的渗透性,有利于阴燃反应所需氧气与油泥的更好接触。此外,添加的粉土具有一定含水率,预热阶段粉土中的水分蒸发,可带走阴燃反应部分能量,导致掺混粉土的T2₂实验温升较慢,达到阴燃启动所需温度用时更长,阴燃速率更慢^[28]。

值得注意的是,T2₁实验物料的石油烃质量分数和阴燃峰值温度均较T2₂实验低,但仍能实现阴燃更快启动和推进。在对阴燃启动和推进的影响上,掺混介质本身的导热性及对物料渗透性的改善作用似乎比石油烃质量分数更重要。

2) 介质掺混比例对阴燃处理油泥的影响。中试2的T2₅、T2₇实验分别以#2池底泥为实验对象,以修复土为掺混介质,考察了油泥与介质不同掺混比下的阴燃处理效果。根据表6,实验T2₇(油泥与介质的体积比为1:2)比T2₅(油泥与介质的体积比为1:4)阴燃自持蔓延速率更快(0.64 m·d⁻¹>0.24 m·d⁻¹)。这是因为,对于修复土这类自身渗透性一般的掺混介质,随着掺混比例的提高,混合物中石油烃质量分数下降,阴燃自持蔓延速率也随之降低。

以石英砂为掺混介质的阴燃启动和燃烧锋面自持蔓延速率最快,但石英砂成本相对较高。综合上述各实验结果,从降低运行成本和提高阴燃处理效率的角度考虑,1:2的油泥与修复土体积比更适于工程化应用。

2.4 含油固废阴燃处理效果分析

采用石油烃去除率对含油固废的阴燃处理效果进行了表征。由表7可看出,中试实验1中成功阴燃的各批次实验(含添加芥花油批次),阴燃前污染土壤石油烃质量分数在2 759~8 301 mg·kg⁻¹,阴燃后残渣石油烃质量分数均未检出;以检出限32.7 mg·kg⁻¹计算,阴燃处理后石油烃去除率大于99.6%。由图6(石油烃质量分数以对数形式表示)可看出,中试实验2中,不同污染来源、反应前石油烃质量分数在3 360~30 600 mg·kg⁻¹的油泥,阴燃后石油烃去除率均在99.5%以上。阴燃残渣的石油烃质量分数最低达7 mg·kg⁻¹,远低于《含油污泥处理利用控制限值》(DB61/T 1025-2016)^[29]中的利用控制限值(≤10 000 mg·kg⁻¹)及《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600-2018)^[30]中第一类用地筛选值(826 mg·kg⁻¹)。图7是T1₃实验阴燃处理前后物料图,可看出,阴燃处理后实验物料明显比实验前干燥和分散。

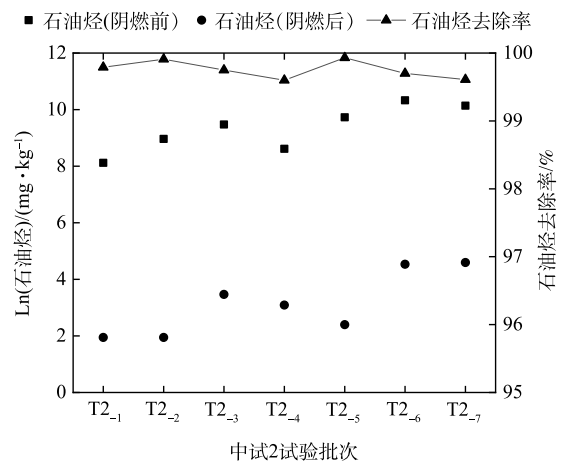


图6 中试2阴燃前后物料石油烃质量分数及去除率图
Fig. 6 Petroleum hydrocarbon concentration and removal rate of pilot study 2 before and after smoldering

图7是T1₃实验阴燃处理前后物料图,可看出,阴燃处理后实验物料明显比实验前干燥和分散。

表7 中试实验1阴燃结果
Table 7 Smoldering results of pilot study 1

编号	污染土来源	污染土壤与地下水位埋深情况	芥花油添加量/L	阴燃前石油烃质量分数(掺混后)/(mg·kg ⁻¹)	阴燃残渣中石油烃质量分数/(mg·kg ⁻¹)	启动/自持时长/h	峰值温度/℃	自持阴燃
T1 ₋₁	基础油厂区	污染土壤位于地表以下5.5~6.0 m (地下水位以下)	0	12 844	—	56.8/0	—	否
T1 ₋₂	基础油厂区	污染土壤位于地表以下5.5~6.0 m (地下水位以下)	0	9 621	—	25.2/0	—	否
T1 ₋₃	基础油厂区	污染土壤位于地表以下5.5~6.0 m (地下水位以下)	20	8 301	ND*	22.5/10.7	665	是
T1 ₋₄	油罐区	地面堆土	0	2 759	ND	7.9/23.5	528	是
T1 ₋₅	润滑油调配厂区	污染土壤位于地表以下3.0~3.5 m (地下水位位于地表以下3.4 m)	0	4 146	ND	15.8/10.7	551	是

注: *ND表示未检出。

2.5 阴燃尾气分析

尾气监测及分析结果显示, 阴燃尾气中主要存在 CO₂、H₂O 等典型氧化反应气体, NO_x、VOCs、SO₂、H₂S 等有害气体组分以及 CO、CH₄ 等轻烃组分。尾气中 CO、VOCs 组分浓度随阴燃反应进程存在较大波动性, 但总体表现出随阴燃反应温度升高而浓度增大的特性。由图 8 可看出, 在前期料层接近阴燃峰值温度时, CO、VOCs 组分浓度也达到最大值, CO 组分甚至会短时超出《危险废物焚烧污染控制标准》(GB 18484-2020)^[31] 排放限值。这是因为, 在阴燃启动初期, 物料整体渗透性较低, 且进风量较小, 导致局部燃烧不完全^[28], 生成这类气体。尽管如此, 峰值温度时 CO/CO₂ 比值普遍在 0.10~0.35, 这表明阴燃仍然以燃烧更为彻底的氧化反应为主。

对比活性炭(GAC)罐吸附前后的 CO、VOCs 体积分数可知, GAC 对 CO 无明显处理效果, 对 VOCs 的处理效果则不尽相同, 中试实验 1 中 VOCs 经吸附处理后体积分数降低, 但中试实验 2 中 VOCs 经吸附后体积分数降幅不明显。这应与尾气中的 VOCs 组分差异及 GAC 的吸附特性有关。一般来说, 分子量较大的非极性或低极性分子能更容易被 GAC 吸附。因此, 基于阴燃尾气特性, 尾气处理措施还有待完善。

2.6 阴燃技术适用范围及补充植物油对阴燃过程的影响

中试 1 研究了阴燃技术对于 T₁ 场地内 3 类不同来源 (基础油厂区、油罐区、润滑油调配厂



图7 T1₋₃ 实验阴燃反应前(左)、后(右)物料图
Fig. 7 Material of T1₋₃ before and after smoldering

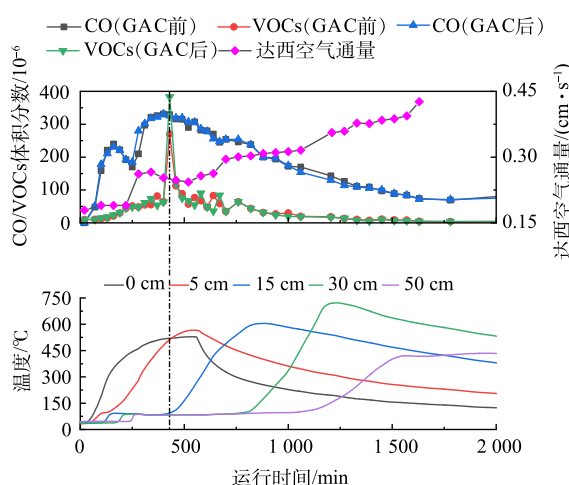


图8 T2₋₃ 实验中 CO、VOCs 浓度与达西空气流量、反应温度对照图
Fig. 8 CO & VOCs concentrations versus air flux & reaction temperature of T2₋₃

区)石油烃污染土壤的适用性。由表7可看出, T1₁、T1₂实验均以基础油厂区石油烃污染土壤实验对象, 物料石油烃质量分数较高, 分别为12 844、9 621 mg·kg⁻¹, 但阴燃均未自持进行; 而T1₄和T1₅实验分别以油罐区、润滑油调配厂区污染土壤为实验对象, 物料石油烃质量分数较低, 分别为2 759、4 146 mg·kg⁻¹, 却均成功自持阴燃, 峰值温度分别达528、551 ℃, 平均燃烧锋面自持蔓延速率分别为0.98、1.07 m·d⁻¹。这是因为, 基础油厂区污染土壤位于地下水位以下, 含水率较高, 因此, 在阴燃最初的点火预热阶段水分蒸发用时较长, 污染物I类基础油的蒸发损失大, 在燃烧锋面到达之前挥发比例高^[26], 最终导致无法支持阴燃启动和/或自持蔓延。而油罐区污染土壤为地面堆土, 润滑油调配厂区污染土壤大部分位于地下水位之上, 两者含水率均不高, 且污染组分主要为成品润滑油, 挥发性较低, 因此, 阴燃能够启动及自持。

对于未能阴燃自持的基础油区厂区污染土壤, T1₃实验添加辅助燃料-芥花油对阴燃过程进行了重新考察。加入20 L芥花油后, 石油烃质量分数为8 301 mg·kg⁻¹, 低于未添加芥花油的T1₁、T1₂实验, 但阴燃却得以自持, 自持蔓延速率为1.07 m·d⁻¹。这是因为, 加入芥花油后, 芥花油燃烧产热成为主要热源, 可支持阴燃反应的自持推进^[26]。使用辅助燃料的目的就是使工程化阴燃技术也可以应用到自身无法自持阴燃的固废物料上, 使物料中的目标污染物得到协同去除。有研究者指出, 自持阴燃反应适用于如煤焦油、木馏油等低挥发性污染物的处理^[32]; 对于汽油类有机物和氯代溶剂类挥发性污染物, 也有加入植物油成功维持阴燃的报道^[33]。这些与本实验观测到的现象都是一致的。

3 结论

1) 含油固废的含水率及挥发性可影响阴燃启动及自持推进。高含水率、挥发性高的含油固废难以启动及维持自持阴燃修复, 但通过添加辅助燃料可实现工程化阴燃技术的成功应用。阴燃启动阶段宜采用较低空气通量, 启动后增大达西空气通量有助于提升燃烧锋面推进速度。

2) 工程化阴燃技术治理含油固废, 石油烃去除率可达99.5%以上, 含油量最低为7 mg·kg⁻¹或未检出, 远低于第一类建设用地标准。

3) 不同的掺混介质及掺混比例对阴燃反应的启动用时和阴燃自持蔓延速率有较大影响。以石英砂为掺料, 阴燃启动用时最短, 阴燃蔓延速率最快; 1:2的油泥/修复土掺比更利于工程化应用需求。

参考文献

- [1] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. [2014-04-17]. https://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417_270670_wh.htm, 2014.
- [2] 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.
- [3] 孙景欣, 刘晓艳, 毛国成, 等. 油田含油污泥处理技术研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2006, 24(6): 18-22.
- [4] 王万福, 何银花, 谢陈鑫, 等. 含油污泥资源化技术综述[J]. 油气田环境保护, 2006, 16(3): 47-49.
- [5] 王天宇, 蒋文明, 刘杨. 含油污泥阴燃处理技术与进展[J]. 化工学报, 2020, 71(4): 1411-1423.
- [6] 周立松, 吴越, 刘丽莎, 等. 油田含油污泥产生途径及处理方法[J]. 当代化工研究, 2021(9): 100-101.
- [7] VASUDEUAN N, RAJARAM P. Bioremediation of oil sludge-contaminated soil[J]. *Environment International*, 2001, 26(5/6): 409-411.
- [8] HORST J, MUNHOLLAND J, HEGELE P, et al. In situ thermal remediation for source areas: Technology advances and a review of the market from 1988-2020[J]. *Groundwater Monitoring and Remediation*, 2021, 41(1): 17-31.
- [9] PIRONI P, SWITZER C, REIN G, et al. Small-scale forward smouldering experiments for remediation of coal tar in inert media[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(2): 1957-1964.
- [10] PIRONI P, SWITZER C, GERHARD J I, et al. Self-sustaining smoldering combustion for NAPL remediation: Laboratory evaluation of process sensitivity to key parameters[J]. *Environmental Science and*

- Technology, 2011, 45: 2980-2986.
- [11] RAIENDIRAN T, VIJAYAKUMAR R, GANAKUMAR G. Experimental analysis of smouldering combustion as a remediation technology for treating petroleum products contaminated soil[J]. Middle-East Journal of Scientific Research, 2016, 24(S1): 240-244.
- [12] SWITZER C, PIRONI P, GERHARD J I, et al. Self-sustaining smoldering combustion: A novel remediation process for non-aqueous-phase liquids in porous media[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(15): 5871-5877.
- [13] SCHOLES G C, GERHARD J I, GRANT G P, et al. Smoldering remediation of coal-tar-contaminated soil: Pilot field tests of STAR[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49(24): 14334-14342.
- [14] YERMAN L, WALL H, TORERO J L. Experimental investigation on the destruction rates of organic waste with high moisture content by means of self-sustained smoldering combustion[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2017, 36(3): 4419-4426.
- [15] WANG J H, GRANT G P, GERHARD J I. The influence of porous media heterogeneity on smoldering remediation[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2021, 237: 1-14.
- [16] SOLINGER R, GRANT G P, SCHOLES G C, et al. STARx Hotpad for smoldering treatment of waste oil sludge: Proof of concept and sensitivity to key design parameters[J]. Waste Management and Research, 2020, 38(5): 554-566.
- [17] SWITZER C., PIRONI P., GERHARD J I, et al. Volumetric scale-up of smoldering remediation of contaminated materials[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268: 51-60.
- [18] 成明镨, 李琛, 付建红, 等. 污泥阴燃过程及残渣特性分析研究[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(5): 166-172.
- [19] 贾甜丽, 洪梅, 贾艾媛, 等. 高浓度有机污染土壤自燃修复技术的影响因素[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(25): 379-385.
- [20] 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.
- [21] 何天澄, 朱学良, 范浩然, 等. 城市固废自维持阴燃处理的调控因素实(责任编辑: 金曙光)
- 验研究[J]. 工程热物理学报, 2020, 41(9): 2333-2344.
- [22] 田丽, 杨晓丹. 阴燃过程及其传播机理的分析与研究[J]. 火灾科学, 2000, 9(4): 51-57.
- [23] 行政院环保署环境检验所. 土壤中总石油烃碳氢化合物检测方法—气相层析仪/火焰离子化侦测器法: NIEA S703.2B[S].
- [24] 中华人民共和国建设部. 城市污水处理厂污水检验方法: CJ/T221-2005[S].北京: 中国标准出版社, 2006.
- [25] EBRAHIMZADEH M, TSOURLOS P, GERHARD J I. Self-potential for monitoring soil remediation by smoldering: a proof of concept[J]. Near Surface Geophysics, 2017, 15(5): 475-485.
- [26] TORERO J L, GERHARD J I, MARTINS M F, et al. Process defining smoldering combustion: Integrated review and synthesis[J]. *Process in Energy and Combustion Science*, 2020, 81: 100869.
- [27] ZANONI M A, TORERO J L, GERHARD J L. Delineating and explaining the limits of self-sustained smoldering combustion[J]. Combustion and Flame, 2019, 201: 78-92.
- [28] WYN H K, KONAROVA M, BELTRAMINI J, et al. Self-sustaining smoldering combustion of waste: A review on applications, key parameters and potential resource recovery[J]. Fuel Processing Technology, 2020, 205: 1-19.
- [29] 陕西省质量技术监督局. 含油污泥处置利用控制限值: DB61/T 1025-2016[S].
- [30] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准(试行): GB36600-2018[S].北京: 中国标准出版社.
- [31] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 危险废物焚烧污染控制标准: GB18484-2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
- [32] GRANT G P, MAJOR D, SCHOLES G C, et al. Smoldering combustion (STAR) for the treatment of contaminated soils: Examining limitations and defining success[J]. Remediation, 2016, 26(3): 27-51.
- [33] SALMAN M, GERHARD J I, MAJOR D W, et al. Remediation of trichloroethylene-contaminated soils by star technology using vegetable oil smoldering[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 346-355.

Pilot studies on treatment of oily solid waste with *ex situ* smoldering remediation technology

GE Chuanqin, LEI Dapeng, LIU Shan, SHEN Yi, LIU Zhiyang, SHAN Huifeng*

Jiangsu DDBS Environmental Remediation Co. Ltd., Nanjing 210012, China

*Corresponding author, E-mail: shanhf@jsdbs.com

Abstract Engineered *ex situ* smoldering remediation technology has great potential in the field of oily solid waste treatment. Two pilot studies were conducted to treat a site heavily contaminated by petroleum hydrocarbons and oil sludge at an oil field, respectively, using this technology in this research. Impact of different air fluxes, blending medium, mixing ratios on smoldering ignition and smoldering front propagation, petroleum hydrocarbon degradation rate of the oily solid waste, applicable types of contaminants, and feasibility of adding auxiliary fuel-vegetable oil to sustain smoldering reaction were explored. Results demonstrated that engineered smoldering technology was applicable to self-sustaining remediation of low water content and low volatile oily solid waste, and vegetable oil could be added into solid waste unable to self-sustain smoldering to realize self-sustaining smoldering. Smoldering was initiated successfully for both oily solid waste with oil content from 2 759 to 4 146 mg·kg⁻¹ and oil sludge with oil content from 3 360 to 30 600 mg·kg⁻¹ with initial Darcy air flux of 0.18 cm·s⁻¹, smoldering combustion front propagation average velocities, 1.04 m·d⁻¹ and 0.60 m·d⁻¹, were achieved respectively, peak combustion temperature reached 990 °C, and petroleum hydrocarbon removal rates exceeded 99.5%. Volume ratio of 1:2 (sludge: remediated soil) was more suitable for engineering application. The pilot studies provide a reference for the application of *ex situ* smoldering technology in treatment of oily solid waste.

Keywords petroleum hydrocarbon; oil sludge; engineered *ex situ* smoldering; self-sustaining remediation; vegetable oil; offgas