

化学氧化和热脱附技术对石油烃污染土壤修复作用的研究

华明亮 李文君 王凯 张焱

中国有色金属工业昆明勘察设计研究院有限公司

DOI:10.32629/pe.v4i2.20010

[摘要] 针对石油烃污染土壤修复需求,本文以高浓度石油烃污染土壤为研究对象,通过试验对比异位化学氧化与低温热脱附技术的修复效能和工程适配性。结果显示,化学氧化最优工况TPH去除率89.2%,成本低但有小幅土壤酸化;热脱附最优工况TPH去除率95.7%,对土壤扰动小但成本高。研究明确了两种技术适配场景,为同类污染土壤修复工程技术选型提供实用参考。

[关键词] 石油烃污染土壤;化学氧化;热脱附

中图分类号: P618.13 **文献标识码:** A

Study on Remediation Effects of Chemical Oxidation and Thermal Desorption Technology on Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soil

Mingliang Hua Wenjun Li Kai Wang Yao Zhang

China Nonferrous Metals Industry Kunming Survey and Design Research Institute Co., Ltd.

[Abstract] To address the remediation needs of petroleum hydrocarbon-contaminated soils, this study focuses on high-concentration petroleum hydrocarbon-contaminated soils and compares the remediation efficacy and engineering suitability of ex situ chemical oxidation versus low-temperature thermal desorption technologies through experimental comparisons. Results demonstrate that chemical oxidation achieves an optimal TPH removal rate of 89.2% under optimal conditions, with low costs but causing minor soil acidification; thermal desorption achieves a TPH removal rate of 95.7% under optimal conditions, exhibiting minimal soil disturbance but higher costs. The study clarifies the applicable scenarios for both technologies, providing practical references for engineering technology selection in similar contaminated soil remediation projects.

[Key words] Petroleum hydrocarbon-contaminated soil; Chemical oxidation; Thermal desorption

近几年,在土壤修复工程中,最常见的石油烃污染土壤修复技术是化学氧化技术与热脱附技术^[1]。化学氧化技术具有良好的修复效果、修复周期短、成本低等优点,因而被广泛用于石油烃污染场地^[2]。而热脱附技术在修复速度快、污染物去除率高等方面有着明显的优越性^[3]。本文以实际污染土壤为介质,设定符合工程标准的工艺参数梯度,开展全流程修复试验,量化分析技术核心控制因素与修复效果,对比工艺经济性与环境扰动性,明确不同污染负荷下的技术优选方案。

1 试验材料与方法

1.1 供试土壤样品

供试土壤取自华东地区某退役炼油厂污染场地0~50cm表层土壤,土壤类型为壤质黏土,剔除石块、植物残体等杂质后自然风干,研磨过2mm筛备用。依据HJ1051-2019标准检测土壤基础理化性质与污染指标,初始TPH浓度为8260mg/kg,属于高浓度石油烃污染土壤,具体基础指标如表1所示,数据均为3组平行样平均值,检测相对标准偏差≤5%。

1.2 试验试剂与仪器设备

1.2.1 试验试剂

化学氧化体系选用工业级过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$,纯度≥98%)为氧化剂,氢氧化钠(NaOH,分析纯)为活化剂,试验用水为去离子水;热脱附预处理采用工业级生石灰,无其他化学药剂添加;样品检测所用四氯乙烯、正己烷均为红外测油专用试剂,硅酸镁吸附剂为色谱纯。

1.2.2 仪器设备

化学氧化试验采用恒温养护箱、电动搅拌器、土壤筛分装置;热脱附试验采用小型间接式低温热脱附设备,配套预热干燥段、高温解吸段、尾气冷凝处理系统;检测仪器包括红外分光测油仪、pH计、有机质测定仪、电子天平、高速离心机,所有仪器均经计量校准,符合检测标准要求。

1.3 试验设计

试验设置空白对照组、化学氧化试验组、热脱附试验组,每组设置3组平行样,试验条件均参照国内土壤修复工程常规参

数设定,无超标极端工况。

1.3.1 化学氧化试验

采用异位搅拌氧化工艺,控制土壤含水率40%,设置过硫酸钠投加量梯度为2%、4%、6%(质量比,药剂/干土),活化剂NaOH投加量为氧化剂的10%;药剂与土壤充分搅拌均匀后,置于25℃恒温养护箱静置养护,设置养护时间梯度为3d、7d、14d、21d,定期取样检测TPH残留浓度与土壤理化指标。

1.3.2 热脱附试验

采用异位低温热脱附工艺,预处理阶段添加1.2%生石灰搅拌均匀,降低土壤含水率至15%以下,筛分去除大粒径杂质;设置热脱附温度梯度为150℃、200℃、250℃、300℃,物料停留时间梯度为5min、10min、15min、20min,处理后土壤喷水降温至室温,取样检测相关指标,尾气经冷凝吸附处理后达标排放。

1.3.3 空白对照组

土壤样品无药剂添加、无热处理,置于与试验组相同环境条件下静置,同步取样检测,排除自然挥发对试验数据的干扰。

1.4 检测指标与方法

所有检测均严格执行国家现行标准,无自定义检测方法,数据具备工程溯源性。总石油烃(TPH)检测依据HJ1051-2019《土壤石油类的测定红外分光光度法》;土壤pH采用电位法检测,水土比2.5:1;有机质检测采用重铬酸钾容量法;含水率检测采用烘干称重法;每组样品平行检测3次,取平均值作为最终数据,剔除异常值。

1.5 数据处理

采用Excel2019进行数据统计与计算,TPH去除率计算公式为:去除率=(初始浓度-残留浓度)/初始浓度×100%;采用相对标准偏差表征数据稳定性,绘制参数-去除率关联曲线,量化工艺参数对修复效果的影响规律。

2 化学氧化技术修复效果分析

2.1 氧化剂投加量对TPH去除效率的影响

氧化剂投加量是决定化学氧化修复效能的核心参数,直接影响硫酸根自由基生成量与污染物降解程度。固定养护时间14d、土壤含水率40%,不同投加量下TPH去除率呈梯度变化。投加量2%时,TPH去除率67.5%,残留浓度2680mg/kg,未达标;投加量提升至4%,自由基产量满足降解需求,去除率升至89.2%,残留浓度892mg/kg,达标;投加量增至6%,去除率仅提升至90.1%,增幅不足1%,药剂利用率显著下降。这种变化规律符合工程应用特征,低投加量时氧化剂不足,污染物降解不完全;达到临界值后,过量氧化剂无法参与反应,仅增加成本与风险,无实际修复增益^[4]。因此,4%是该污染土壤化学氧化修复的最优投加量,兼顾修复效果与经济性。

2.2 养护时间对TPH降解进程的影响

化学氧化反应有时间依赖性,自由基与石油烃的接触、降解需持续进行。固定氧化剂投加量4%,不同养护时间下TPH浓度持续下降,降解速率先快后慢。养护3d,快速反应阶段完成,去除率达58.3%,主要降解轻质烷烃;养护7d,去除率升至76.9%,重质芳

烃开始降解;养护14d,反应趋于平衡,去除率达89.2%;养护21d,去除率无显著提升,残留浓度稳定在880mg/kg左右。空白对照组21d内TPH自然挥发率仅3.2%,可忽略不计,证明污染物浓度下降由氧化降解导致。工程应用中,14d为最优养护周期,可在保证修复达标前提下缩短工期,避免场地占用问题。

2.3 化学氧化对土壤理化性质的影响

化学氧化反应会改变土壤酸碱环境和有机质含量,引发小幅理化性质扰动。最优工况下,修复前土壤pH为7.8,修复后降至6.2呈弱酸性,是因过硫酸钠分解产生硫酸根离子;土壤有机质含量从28.6g/kg降至25.1g/kg,降幅12.2%,是少量有机质与自由基发生氧化反应;含水率维持在35%-40%无显著变化。该扰动为可逆性变化,无持续性土壤结构破坏,添加少量生石灰可快速调节pH至中性,满足土壤后续利用要求,证明化学氧化技术环境友好性符合工程标准,无不可逆生态损伤。

3 热脱附技术修复效果分析

3.1 处理温度对TPH去除效率的影响

温度是热脱附技术核心控制参数,直接决定污染物饱和蒸气压与挥发速率。固定停留时间15min,不同温度下TPH去除率差异显著。150℃时,仅轻质石油烃组分挥发,去除率52.8%,重质组分残留多;200℃时,去除率升至78.3%,中分子量烃类逐步脱附;250℃时,去除率达95.7%,TPH残留浓度355mg/kg,远低于修复标准;300℃时,去除率达96.2%,与250℃工况无显著差异,但能耗大幅提升。低温热脱附(150~300℃)可高效分离石油烃,无需高温热处理,250℃为最优处理温度,兼顾修复效率与能耗控制,符合国内工程节能降耗要求,可避免高温引发的土壤烧结问题。

3.2 停留时间对TPH脱附效果的影响

物料停留时间决定土壤受热均匀性与污染物脱附完全程度。固定处理温度250℃时,停留时间与去除率正相关。停留5min,土壤受热不充分,去除率仅71.5%;10min时,去除率升至89.6%,大部分污染物完成脱附;15min时,土壤内外温度均匀,去除率达95.7%;20min时,去除率无明显提升,设备处理效率下降。工程应用中,15min为最优停留时间,可平衡设备处理量与修复效果,避免产能降低,适配规模化土壤处置需求。空白对照组无热处理,污染物无显著挥发,证明热脱附是污染物去除的唯一途径。

3.3 热脱附对土壤理化性质的影响

热脱附通过热能分离污染物,对土壤理化性质的扰动主要在含水率与有机质。最优工况下,土壤含水率从22.3%降至8.6%,水分完全蒸发;有机质含量从28.6g/kg降至26.8g/kg,降幅6.3%,少量轻质有机质热分解;土壤pH维持在7.5-7.8,无酸碱变化,土壤颗粒结构完整,无烧结、板结现象。与化学氧化技术相比,热脱附对土壤酸碱环境无影响,有机质损耗更低,对理化性质扰动更小,修复后土壤无需额外调节可直接回用,环境适配性更强。

4 两种修复技术综合对比与工程适用性

4.1 技术指标量化对比

基于最优工况试验数据,从修复效率、运行成本、处理周期、

环境影响等核心维度进行量化对比,数据均参照国内中小型修复工程实际核算标准,无理想化数值设定,具体对比结果见表1。

表1 化学氧化与热脱附技术经济技术指标对比表

对比指标	化学氧化技术(4%投加量,14d)	热脱附技术(250°C,1.5min)
TPH初始浓度(mg/kg)	8260	8260
TPH残留浓度(mg/kg)	892	355
去除率(%)	89.2	95.7
单位处理成本(元/吨)	520~650	780~920
单批次处理周期	14d	30min
土壤pH变化	7.8~6.2(酸化)	无显著变化
有机质损耗率(%)	12.2	6.3
二次污染风险	药剂残留,低风险	尾气挥发,可控
设备投入	低	中高

由表1可知,热脱附技术修复效率高、污染物残留低、理化性质扰动小,但设备投入与运行成本显著高于化学氧化;化学氧化技术成本低、设备简易,但处理周期长,存在小幅土壤酸化问题,二者各有技术优势与应用短板。

4.2 工艺流程对比

两种技术均采用异位修复模式,工艺流程简洁成熟,无复杂工序,适配工程规模化应用,化学氧化工艺流程短,无需大型专用设备,可现场就地处置,适合分散式小方量土壤修复;热脱附工艺需配套预处理、加热、尾气处理系统,工序完整,适合集中式大方量污染土壤规模化处置,尾气处理系统可完全控制污染物挥发,无大气污染风险。

4.3 工程场地适配性

结合试验数据与工程应用特征,明确两种技术精准适配场景。化学氧化技术适配中低浓度石油烃污染土壤($TPH \leq 5000$ mg/kg)、工期宽松、预算有限的场地,尤其适合壤质黏土、含水率高的土壤,药剂渗透效果好;但不适用于重质石油烃重度污染场地,降解效率难达标。热脱附技术适配高浓度污染土壤($TPH \geq 5000$ mg/kg)、工期紧张、修复标准严苛的场地,对各类土壤适配性好,可高效脱附重质芳烃组分;不过不适用于小方量、分散式污染场地,设备运行成本高,经济性不足。

5 修复后土壤环境稳定性验证

5.1 污染物残留稳定性

对最优工况修复后的土壤进行28d静置稳定性试验,定期检测TPH残留浓度。化学氧化修复土壤TPH浓度稳定在880~900mg/kg,无反弹,氧化降解产物为小分子无害物,无二次降解风险;热脱附修复土壤TPH浓度稳定在350~360mg/kg,污染物完全分离,无残留组分复溶、挥发问题,两种技术修复后土壤污染物稳定性均符合长期堆放要求。

5.2 二次污染风险评估

修复后土壤浸出毒性检测显示,石油类浸出浓度低于GB5085.3-2007标准限值,无地下水污染风险;化学氧化土壤药剂残留量低于0.05%,无土壤盐渍化风险;热脱附尾气经活性炭吸附处理后,非甲烷总烃排放浓度符合标准,无大气污染问题。两种技术均满足场地修复环保要求,无持续性二次污染风险,符合绿色修复理念。

6 结语

综上所述,本研究通过试验明确了化学氧化与热脱附技术修复石油烃污染土壤的最优参数与核心特征:化学氧化适用于中低浓度、预算有限场地,热脱附适用于高浓度、高标准场地,二者均符合环保要求且无明显二次污染。研究成果贴合工程实际,可为同类修复工程提供参考。后续可进一步探索两技术联合应用及多土壤类型适配研究,提升成果推广价值。

[参考文献]

- [1]刘辉,马磊.化学氧化和热脱附技术对石油烃污染土壤修复作用的研究[J].化纤与纺织技术,2025,54(11):87-89.
- [2]田平,郑静芬,杜耀,等.基于环境足迹分析方法的石油烃污染场地土壤绿色修复技术评价应用研究[J].环境污染与防治,2024,46(8):1149-1155.
- [3]严志楼,王昶童.碱活化过硫酸钠和热脱附技术对TPH和PAHs污染土壤修复的试验研究[J].化工管理,2022(12):49-53.
- [4]臧常娟,郭都,曾跃春,等.长三角地区土壤污染场地修复案例分析[J].环境科技,2025,38(4):47-51.

作者简介:

华明亮(1982--),男,汉族,云南昆明人,本科,职称:高级工程师;研究方向:工程地质、水文地质、环保工程勘察及治理工程。