

DOI: 10.11779/CJGE20240354

协同固化作用下石油污染土的黏温效应研究

李 敏^{1,2}, 于禾苗¹, 赵末炎¹, 张学超³, 路 通¹, 吴海铭¹

(1. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401; 2. 河北工业大学智慧基础设施研究院, 天津 300401; 3. 中水北方勘测设计研究有限责任公司
勘察院, 天津 300202)

摘要: 温度影响着土中石油污染物的赋存形态, 是引发结构失稳和环境二次污染的关键因素, 石油污染土黏温特性的合理调控是推进其工程再利用过程中需解决的科学问题。提出黏度指数改进剂协同无机材料进行石油污染土固化的处置方法, 依托流变仪及改进的温控直剪蠕变和液塑限联合测定试验平台, 从石油及石油污染土双重角度, 分析黏度指数、黏滞系数和稠度指标随温度的演变规律, 评价黏温效应, 构建黏温特性调控方法。结果表明: 石油及石油污染土的黏性状态均受温度影响显著, 同污染浓度下石油污染土在 20°C 温差下的塑性指数变化率高达 31.83%, 且其在 80°C 下的黏滞系数较 10°C 的平均降低率为 53.82%。黏度指数改进剂有助于增大石油黏度指数, 改善石油温敏性。7% T614 (乙丙共聚物) +7% T602HB (聚甲基丙烯酸酯) 协同无机材料固化石油污染土相邻温度间黏滞系数和稠度指标变化率范围均在 5% 以内, 且 10~80°C 温度下总体变化范围在 10% 以内。协同固化作用下的调控率 (达 85.42%) 均高于单一固化方式的累加, 黏度指数改进剂和无机材料在调控效能方面相辅相成, 改进剂优化土中石油分布, 解决石油对固化反应的干扰, 提升吸附和固化反应充分性; 无机材料固化优化土体结构, 增强了改进剂与石油间的作用效果。黏度指数改进剂与无机材料的协同固化实现了石油污染土宽温域范围的调控, 有助于提升其工程再利用过程中的稳定性。

关键词: 石油污染土; 工程再利用; 黏温效应; 黏滞系数; 调控方法

中图分类号: TU432 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2025)08-1731-10

作者简介: 李 敏(1985—), 女, 博士, 教授, 主要从事污染土处置方面的研究工作。E-mail: limin0409@hebut.edu.cn。

Viscosity-temperature effects of petroleum-contaminated soil under synergistic solidification

LI Min^{1,2}, YU Hemiao¹, ZHAO Moyan¹, ZHANG Xuechao³, LU Tong¹, WU Haiming¹

(1. School of Civil Engineering and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 2. School of Institute for Smart Infrastructure, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 3. Survey Institute of Zhongshui North Survey, Design and Research Co., LTD., Tianjin 300202, China)

Abstract: Temperature affects the occurrence form of petroleum contaminants in the soil, which is a key factor causing the structural instability and secondary environmental contamination. The reasonable control of the viscosity change under temperatures is a scientific problem for the engineering reuse of the petroleum-contaminated soil. The method of viscosity index improvers combined with inorganic materials for solidifying the petroleum-contaminated soil is proposed in this study. The evolution of the viscosity index, viscosity coefficient and consistency index with the temperature is analyzed from the perspective of the petroleum and petroleum-contaminated soil. The viscosity-temperature effects are evaluated, and the relative regulation method is established. The results show that the viscosities of the petroleum and petroleum-contaminated soil are significantly affected by the temperature. The plastic index change rate of the petroleum-contaminated soil at 20°C is as high as 31.83%, and the viscosity coefficient at 80°C is 53.82% lower than that at 10°C. The viscosity index improver is helpful in increasing the viscosity index of the petroleum and improving its occurrence stability. As for the petroleum-contaminated soil solidified by 7% of T614 (ethylene propylene copolymer), 7% of T602HB (polymethyl methacrylate) and inorganic materials, the change rates of the viscosity coefficient and consistency index between adjacent temperatures are within 5%, and the overall change range from 10°C to 80°C is within 10%. The regulation rate under the synergistic solidification (85.42%) is higher than

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52278341, 51978325); 河北省自然科学基金面上项目(E2023202087) This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.52278341, 51978325), and Natural Science Foundation of Hebei Province (Grant No.E2023202087).

收稿日期(Received): 2024-04-15 修回日期(Revised): 2024-11-27 接受日期(Accepted): 2024-12-16 网络出版日期(Online): 2024-12-17

the accumulation of the single solidified method. The viscosity index improvers and inorganic materials complement each other in the regulation efficiency. The improver optimizes the petroleum distribution in the soil, which can improve the sufficiency of adsorption and solidified reaction. Meanwhile, the solidification of inorganic materials enhances the density of soil structure and strengthens the action of the viscosity index improvers and petroleum. The synergistic solidification of the viscosity index improvers and inorganic materials realizes the regulation of the petroleum-contaminated soil in a wide temperature range, which helps to improve the stability of the petroleum-contaminated soil in the process of engineering reuse.

Key words: petroleum-contaminated soil; engineering reuse; viscosity-temperature effect; viscosity coefficient; regulation method

0 引言

石油是化工和能源行业重要的原材料。全世界石油的年均产量约在 40 亿吨左右, 在开采、炼制、储存或使用石油的过程中, 约占其生产总量 20% 的石油以污染物方式进入环境中^[1]。石油具有黏滞性, 土壤中石油污染深度主要集中于 0~40 cm 土层中, 且含油率随深度的增加呈减少趋势^[2]。石油是一种温敏性流体, 具有不稳定性, 易于受到外界环境温度的影响, 发生二次解吸及迁移扩散^[3], 严重危及生态环境和地下水安全。固化/稳定化技术依靠其低成本、二次污染小、适用范围广等优势已经应用于实际污染场地的修复中^[4-5]。随着全球环境问题的日益凸显, “绿色”和“可持续”发展理念已成为各国共识, 修复技术不仅要具备良好的工程性, 更需满足长期稳定性需求。因此, 修后污染土体在工程再利用中的生态环境风险必须解决, 挖掘引发/诱发二次污染根源并探索科学合理的解决措施是突破修复后土体再利用壁垒的关键。

粉煤灰作为中国当前排量较大的工业废渣之一, 在和石灰共用于固化处理石油污染土时, 可在保证处理后土体力学性能满足工程回用标准的同时减少石灰用量^[6], 符合绿色低碳发展的理念。课题组前期研究已证实: 石灰和粉煤灰固化处理可提高土体对石油污染物的吸附量和吸附稳定速率, 固化后的土体强度满足路基填土规范要求^[7]。但在研究过程中发现, 环境温度变化影响石灰和粉煤灰固化石油污染土的稳定性^[8-9], 当环境温度从 5℃ 上升至 45℃, 固化石油污染土的解吸量高于 35%^[10], 同时, 10℃ 和 30℃ 下抗压强度的波动幅度和最大差值可分别达 40% 和 100 kPa^[11]。可见,

温度决定着土中石油污染物的流态, 是引发其结构失稳和解吸扩散的关键诱因, 土体黏温特性的合理调控对于推进固化石油污染土工程再利用非常重要。

黏度指数改进剂可以提升油类物质的低温流动性或维持高温黏性^[12]。其中 T614 乙丙共聚物黏度指数改进剂具有热稳定性好、稠化能力强、剪切稳定性好等优点, 被广泛应用于润滑油的增黏作用^[13], 同时 T602HB 聚甲基丙烯酸酯可以有效缓解温度降低对油类物质黏度的影响^[14-15]。依托滨海地区石油污染现象, 模拟制备石油污染土, 在已明确石灰和粉煤灰固化处理技术的基础上, 提出黏度指数改进剂协同无机材料固化(协同固化)处置石油污染土的方法。依据黏性是表示介质抵抗变形或阻滞塑性流动能力的原理及《石油产品运动黏度测定法和动力黏度计算法: GB/T 265—1988》^[16], 借助流变仪及改进的温控直剪蠕变和液塑限联合测定试验平台, 分别获取反映石油和石油污染土黏性的代表性指标: 黏度指数、黏滞系数和稠度指标, 分析其随温度的演变规律, 评价黏温效应, 构建黏温特性调控方法。研究成果可丰富污染土处置思路, 推进石油污染土的工程再利用。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验所用石油取自天津市大港油田, 为混合石油, 主要由碳、氢元素组成, 含有少量氧、硫、氮元素, 及微量磷、砷、镍、铁、钒等元素, 具有一定的挥发性和黏滞性, 其物理化学性质指标见表 1, 试验用土性质见表 2。

表 1 石油的基本性质及各组分含量

Table 1 Basic properties and component contents of petroleum

标准密度/ (kg·m ⁻³)	属性	气味	状态	颜色	各组分含量/%			
					饱和烃	芳烃	非烃	沥青质
858	中性基	特殊气味	半流体状态	深棕色	52.21	29.18	8.00	16.62

表 2 试验用土的基本性质

Table 2 Basic properties of soil used in tests

含盐量	稠度指标			击实特性			粒径分布/%				
	Cl ⁻ /%	塑限/%	液限/%	塑性指数	最大干密度/(g·cm ⁻³)	最优含水率/%	<0.005 mm	0.01~0.005 mm	0.05~0.01 mm	0.075~0.05 mm	>0.075 mm
3	21.57	35.38	13.81	1.87	17.7	46.4	12.7	37.2	1.5	2.2	

试验所用的石灰来自天津市风桥化学试剂产品有限公司, 为白色粉末状固体, CaO 含量 95.32%。试验所用的粉煤灰取自天津市杨柳青电厂, 主要由煤灰和炉渣组成 (质量比 7:3), 主要化学成分有 SiO₂ (52.58%)、Al₂O₃ (30.32%) 和 Fe₂O₃ (8.73%)。

综合现有的研究成果^[17-19], 选取在油品行业广泛应用并且性能良好的两种黏度指数改进剂 T614 乙丙共聚物、T602HB 聚甲基丙烯酸酯, 其相关性能参数见表 3, 设计 3 种协同固化方式: T614+无机材料、T602HB+无机材料、T614+T602HB+无机材料。

表 3 黏度指数改进剂的基本性质

Table 3 Properties of viscosity index improvers

黏度指数改进剂种类	密度/(kg·m ⁻³)	运动黏度/(100°C)/(mm ² ·s ⁻¹)	剪切稳定性指数/%	稠化能力/(mm ² ·s ⁻¹)	外观
T614	870	850	17.6	4.20	淡黄色黏稠液体
T602HB	865	2710	20.3	15.76	淡黄色黏稠液体

1.2 试验方案及测试方法

(1) 试样制备

据已有研究结果显示, 土中石油污染浓度最高可达 20%^[1], 固化处理(石灰掺量 10%, 粉煤灰掺量 20%)可有效吸附土中石油污染物^[8], 且固化后土体满足二级公路的抗压强度要求^[9]。因此, 在本研究中, 人工配置以 3% 为阶梯浓度, 污染浓度范围在 6%~21% 的一系列石油污染土, 固化材料采用石灰掺量 10%, 粉煤灰掺量 20%, 并综合油品行业中黏度指数改进剂的使用情况^[17-19], 设计试验变量及参数 (表 4)。

根据《公路土工试验规程: JTG 3430—2020》^[20], 盐渍土风干过 2 mm 筛, 按最优含水率 17.7% 添加蒸馏水, 并在常温下密封恒温恒湿保存 24 h; 按比例均匀添加石油配制石油污染土, 并密封保存 7 d 备用; 按比例分别向污染土中添加黏度指数改进剂或无机固化材料, 充分搅拌均匀后, 采用手动轻型击实仪制样。添加无机固化材料的石油污染土于标准恒温恒湿条件下养护 28 d, 石油污染土或仅添加黏度指数改性剂的石油污染土 (对照组) 可直接进行后续试验。

(2) 试验测定方法

试验依据的测试方法和具体参数如图 1 和表 5 所示, 图 1 为石油及石油污染土试验操作流程。

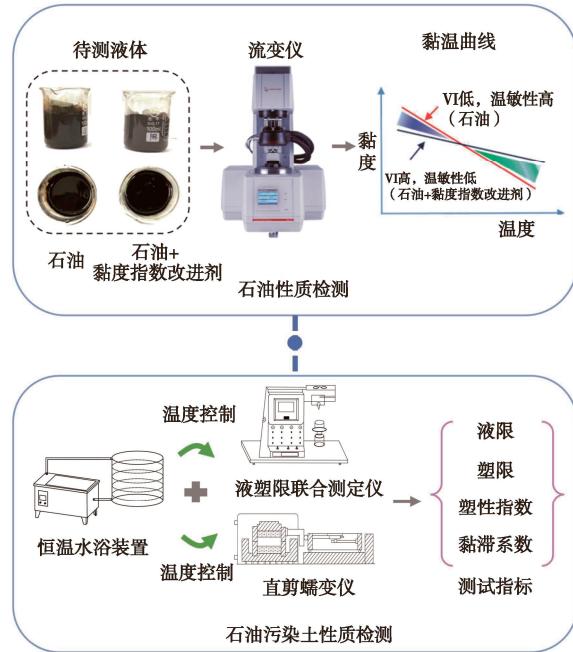


图 1 试验的操作流程

Fig. 1 Testing method of tests

a) 石油及其混合物黏温特性的测定

使用流变仪测试石油及其与黏度指数改进剂混合物 (流体) 的黏度, 整个测试过程所需待测油品体积 2 mL, 剪切速率 50 s⁻¹, 每个试验组进行 3 次平行试验。试验完成后, 通过不同温度条件下得到的黏度, 结合式 (1) 和式 (2) 计算获取待测油品的黏度指数 (VI) [23]。其中, VI 表示流体黏度随温度变化的程度。VI 越高, 表示流体黏度受温度的影响越小, 黏度对温度越不敏感。

$$VI = \frac{10^N - 1}{0.00715} + 100 \quad , \quad (1)$$

$$N = \frac{\lg H - \lg U}{\lg Y} \quad . \quad (2)$$

式中: VI 为待测油品的黏度指数; N 为常数; H 为 40°C 下已知油品 (黏度指数为 100) 的黏度; U 为待测油品 40°C 时的黏度; Y 为待测油品 100°C 时的黏度。其中, H 的数值可在《石油产品黏度指数计算法: GB/T1995—1998》^[23] 中查表获得。

b) 石油污染土及固化石油污染土稠度指标的测定

表 4 试验参数设计

Table 4 Design parameters of tests

石油污染浓度/%	无机材料掺量/%		黏度指数改进剂掺量		温度/°C
	石灰	粉煤灰	T614	T602HB	
6, 9, 12, 15, 18, 21	10	20	4, 5, 6, 7, 8, 9, 10	4, 5, 6, 7, 8, 9, 10	10, 25, 40, 60, 80

注: (1) 石油污染浓度、固化材料和黏度指数改进剂的掺量均为风干土质量百分比计算; (2) 为保证试验过程中的石油实际浓度与目标浓度保持一致, 将不同温度下石油的挥发量作为修订值并进行测定, 在污染土的制备时加入修正后的相应石油浓度。

表 5 各试验的参考标准及使用的仪器和相应参数

Table 5 Reference standards, used instruments and corresponding parameters for each test

试验名称	参考标准	测试仪器				
		名称	厂家	型号	参数	
石油及其混合物黏度指数的测定	《石油产品运动黏度测定法和动力黏度计算法: GB/T 265—1988》 ^[16]	流变仪	Anton Paar	MCR 102	黏度: 0.1~50000 mPa·s 温度: -100°C~300°C, 精度: ±1%	
石油污染土及固化石油污染土稠度指标的测定	《土工试验标准方法: GB/T 50123—2019》 ^[21]	数显液塑限联合测定仪	南京土壤仪器厂	LP-100 D	锥质量: 100 g±0.1 g, 锥角: 30°±2° 最大量程: 22 mm, 分辨率: 0.1 mm	
石油污染土及固化石油污染土黏滞系数的测定	《岩土直剪流变特性试验方法: MT/T 795—1998》 ^[22]	改装的直剪蠕变仪	南京宁曦土壤仪器有限公司	ZLB-1	最大剪切力: 1.8 kN 最大法向力: 1.8 kN, 精度: ±0.1%	

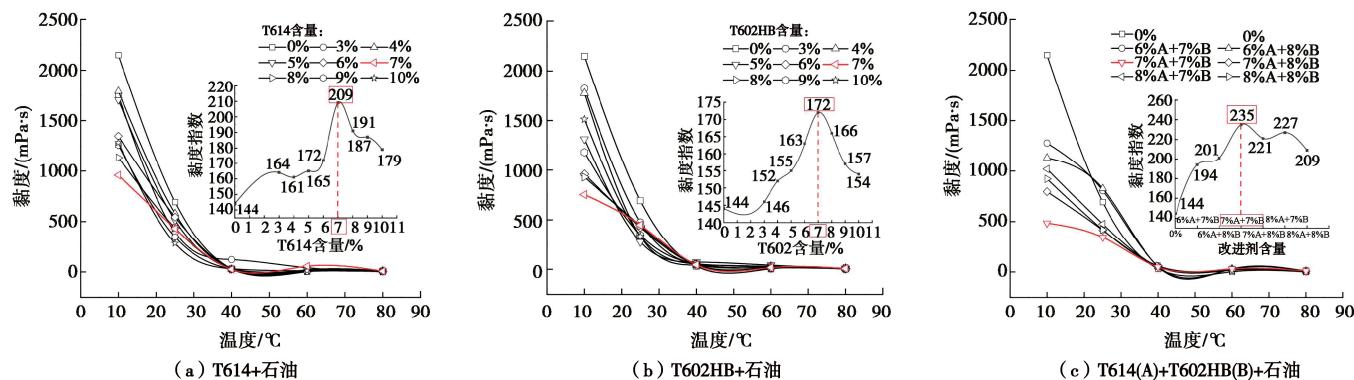


图 2 石油及其与黏度指数改进剂混合物的黏温曲线分布图

Fig. 2 Viscosity-temperature curves of petroleum untreated and treated with viscosity index improver

结合温度需求, 在液塑限联合测定仪的外围覆盖保温罩, 保温罩内设连接恒温水浴的盘绕水管, 保障试样及测试环境的温度稳定。待测试样预先在恒温恒湿培养箱中密封稳定 8 h, 然后借助数显液塑限联合测定仪进行测定, 分析不同工况下的锥入深度, 获取液限、塑限和塑性指数指标。所有测试均在 30 s 之内完成, 每个试验组进行 3 次平行试验。

c) 石油污染土及固化石油污染土黏滞系数的测定

黏滞系数为剪应力与剪切线应变速率的比值(式 3), 结合《岩土直剪流变特性试验方法: MT/T 795—1998》^[22]和温度需求, 同样对直剪蠕变仪试验区外围覆盖保温罩。待恒温及固结完成后采用分级加载的方式施加剪应力, 剪切位移不超过 0.01 mm/d 为剪切变形稳定, 施加下一级剪应力, 实时记录剪切位移, 直至试样破坏。试验过程中试样的尺寸均为 61.8 mm×20.0 mm, 干密度 1.65 g/cm³, 每个试验组进行 3 次平行试验。

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad . \quad (3)$$

式中: η 为黏滞系数 (Pa·s); τ 为剪应力 (Pa); γ 为剪切速率 (s⁻¹)。

2 试验结果与讨论

2.1 黏度指数改进剂对石油黏温特性的影响

添加黏度指数改进剂后石油黏温曲线(黏度随温度的变化)的波动平缓, 黏度指数增大。T614、T602HB、T614+T602HB 作用下石油黏度指数的最大值分别为 209, 172, 235, 较石油自身分别提高了 45.14%, 19.44%, 63.19% (图 2)。黏度指数改进剂可在一定程度上缓解石油对温度的敏感性。

对比单一添加 7%T602HB 和 7%T614 的石油, 其黏度随温度的变化率在 10°C~25°C 分别为 55.03% 和 40.59%, 在 40°C~80°C 分别为 69.64% 和 82.17%。可以看出, T602HB 在低于室温条件下的调控性能优于 T614, 而高于室温条件下 T614 的调控性能更佳。这主要是由于 T614 和 T602HB 均是高分子有机物, T602HB 可调控蜡晶的尺寸和形状, 阻止蜡晶在低温条件下形成三维空间网状结构^[14], 增强其低温下的流动性; T614 高分子链随温度升高逐渐伸展, 增加对油品分子的摩擦阻碍, 降低其高温下的流动性^[24]。7%T614+7%T602HB 组合方式可兼取两种改进剂的性能优点, 使得石油获得更高的黏度指数, 实现宽温域范围的稳定。

2.2 协同固化作用下石油污染土稠度指标随温度的演变规律

(1) 液限随温度的演变规律

土体的稠度指标可反映土体内石油污染物的黏性, 污染浓度9%~21%的石油污染土在10~40℃和40~80℃间的液限波动率(不同温度下的液限相比于常温(25℃)下液限的变化率)变化范围分别为5.19%~19.69%和1.69%~14.51%, 石油污染土液限受温度影响显著, 且低温环境下的波动性大于高温环境(图3)。这与石油与黏度指数改进剂混合物的黏温曲线分布规律一致。10℃到40℃阶段, 石油的黏度呈指数型下降, 40℃至80℃阶段, 这个温度阶段石油的黏度值变化不超过一个数量级(图2)。

石灰粉煤灰固化作用缓解了石油污染土液限随温度的波动, 在10~40℃和40~80℃间液限波动率分别降低至5.35%~9.49%和2.12%~5.48%(图3)。石灰和粉煤灰固化作用下, 石油污染物被石灰、粉煤灰及固化产物包裹吸附在土体内部, 石油赋存形态以稳定吸附态为主。同时, 依据土体扩散双电层理论(式4), 在其他条件保持不变的情况下, 随温度T的升高, 扩散双电层厚度增加, 液限增大^[25]。石灰粉煤灰中的CaO和MgO与孔隙水存在化学反应^[26], 随温度升高, 孔隙液中Ca²⁺和Mg²⁺溶解含量增加, 浓度增大, 孔隙液离子价(ν)升高, 扩散双电层厚度减小(式4)。两因素共同作用改善了石油污染土液限的温敏性。

$$\frac{1}{\kappa} = \left[\frac{DKT}{2N_A \eta_0 e^2 \nu^2} \right]^{0.5} \quad (4)$$

式中: k^1 为扩散双电层厚度(m); D 为土中孔隙液介电常数(F/m); K 为玻尔兹曼常数(J/K); T 为热力学温度(K); N_A 为阿伏伽德罗常数(mol⁻¹); η_0 为摩尔浓度(mol/L); e 为电子电荷量(C); ν 为离子价。

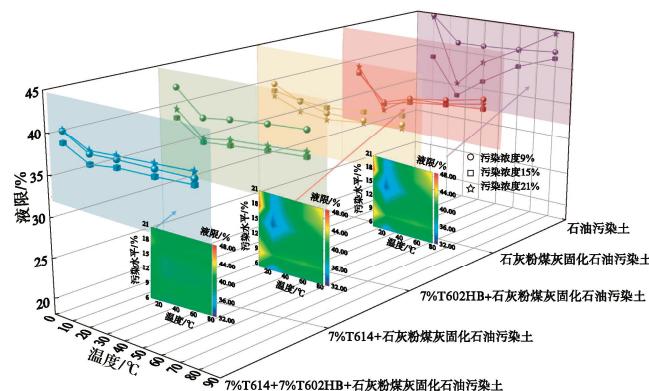


图3 不同处理方式下石油污染土液限随温度分布趋势

Fig. 3 Distribution of liquid limit versus temperature of petroleum-contaminated soil under different treatments

(2) 塑限及塑性指数随温度的演变规律

在10~40℃和40~80℃下, 石灰粉煤灰固化污染土塑限的波动率(不同温度下的塑限相比于常温(25℃)下塑限的变化率)分别为0.76%~3.23%和1.30%~3.95%, 明显低于石油污染土(2.98%~7.15%和2.77%~12.69%)(图4)。同时, 石灰粉煤灰固化污染土的塑性指数在10~80℃下为14.88~25.34, 邻温度间塑性指数最大变化率为16.57%, 小于石油污染土的31.83%(图5)。石油具有黏滞性, 石油包裹在土颗粒表面会引起“假性黏度”^[27], 随温度升高, 石油黏性降低, 流动性增强^[13], 润滑作用凸显, 导致石油污染土塑限随温度发生波动。固化处理石油污染土生成的C-S-H(水化硅酸钙)和C-A-H(水化铝酸钙)固化产物凝结在土颗粒间, 增强了土体结构的密实性, 同时石灰和粉煤灰可以增强土颗粒及固化产物与石油污染物之间的吸附接触面积, 增强了对石油的吸附稳定性, 进而弱化了温度的影响。

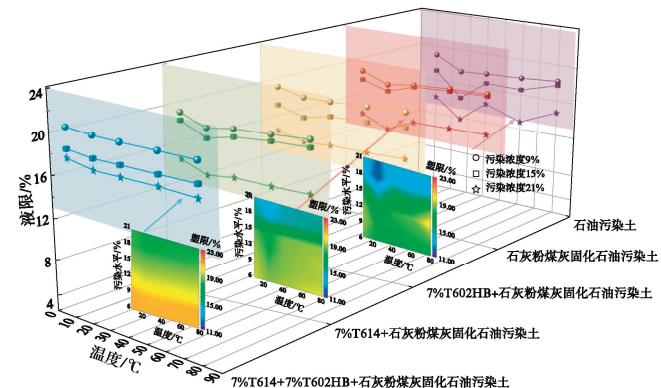


图4 不同处理方式下石油污染土塑限随温度分布趋势

Fig. 4 Distribution of plastic limit versus temperature of petroleum-contaminated soil under different treatments

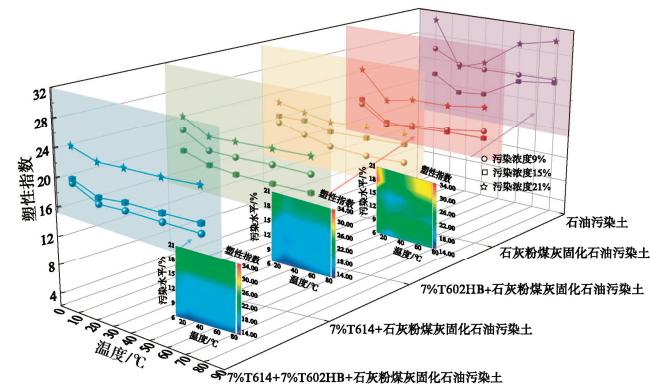


图5 不同处理方式下石油污染土塑性指数随温度变化趋势

Fig. 5 Variation of plastic index versus temperature of petroleum-contaminated soil under different treatments

结合图3~5, 10~80℃温度范围下7%T614、7%T602HB及7%T614+7%T602HB协同固化石油污染土相邻温度间: 塑限值波动率分别仅为1.12%~3.37%, 0.76%~3.58%和0.19%~2.47%; 塑性指数最

大变化率分别为 12.23%, 7.76%, 8.66%, 低于石油污染土和无机材料固化石油污染土。改进剂对孔隙液黏度及石油流态的调控有助于稳定石油与土颗粒的吸附位数量及吸附水层厚度, 改进剂协同作用下石油污染土稠度指标的温敏性得到进一步改善。

2.3 协同固化作用下石油污染土黏滞系数随温度的演变规律

随温度升高, 石油流动性增强, 污染土的黏滞系数不断降低。石油污染土的黏滞系数为 105.2~534.8 GPa·s, 不同污染水平下相邻温度间变化率为 2.53%~14.22% (图 6 (a))。无机材料固化后黏滞系数增长到 690.3~1280.9 GPa·s, 不同污染水平下相邻温度间变化率为 0.81%~12.91% (图 6 (b))。石灰粉煤灰水化反应生成水凝胶性化合物在土颗粒间发挥胶结作用^[28], 提高了石油污染土的黏滞系数, 但对于相邻温度间波动性的改善效果不佳, 土体的黏滞系数随温度升高依旧会发生一定幅度的降低。单一无机材料固化作用对黏滞系数稳定性的调控具有有限性。

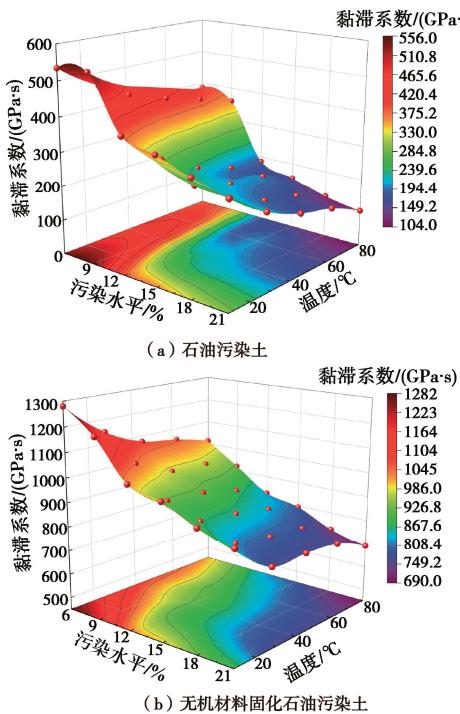


图 6 石油污染土与固化石油污染土黏滞系数随温度变化趋势

Fig. 6 Viscosity coefficients versus temperature of petroleum-contaminated soil and solidified petroleum-contaminated soil

7%T614、7%T602HB 和 7%T614+7%T602HB 协同固化作用下石油污染土相邻温度间的黏滞系数变化率分别为 0.50%~7.58%, 0.72%~7.43%, 0.22%~5.81% (图 7)。黏度指数改进剂协同作用有助于解决无机材料固化的局限, T602HB 在低于室温条件发挥其良好的油品降凝性能; T614 在高于室温条件下发挥其良好的热稳定性和剪切稳定性^[29]; 7%T614+7%

T602HB 组合作用下, 实现了“天平式”调控, 在提升石油污染物低温流动性的同时维持高温黏性在协同作用有效维持了石油污染土黏滞系数在宽温域范围内的稳定性。

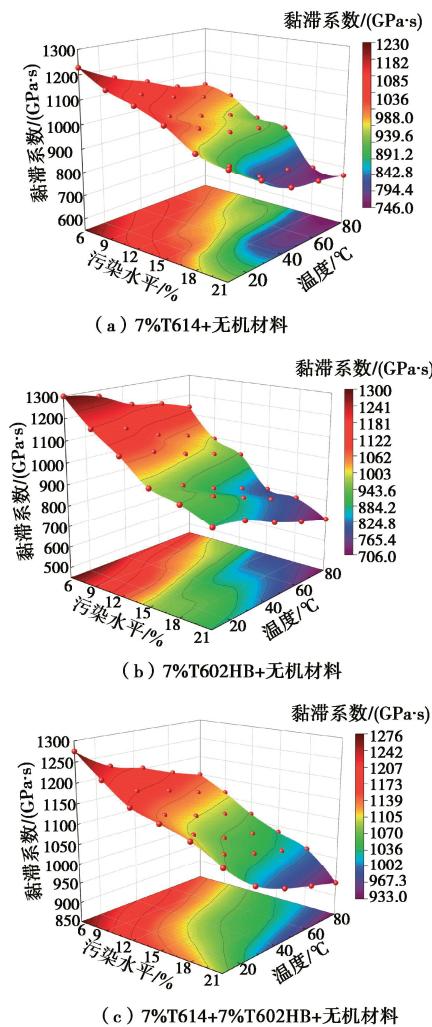


图 7 黏度指数改进剂协同无机材料固化石油污染土黏滞系数随温度变化趋势

Fig. 7 Viscosity coefficients versus temperature of petroleum-contaminated soil synergistic solidified with viscosity index improver and inorganic materials

3 讨 论

为量化黏度指数改进剂和无机材料的调控度, 厘清协同固化机制, 引入调控率指标进行探讨:

$$P = \frac{N_0 - N_i}{N_0} \times 100\% \quad . \quad (5)$$

式中: P 为不同处理方式下对石油污染土黏性指标的调控率 (%), N_i 为不同处理方式的石油污染土黏性指标波动值, N_0 为未固化石油污染土黏性指标波动值。在石油黏度调控方面, T614+T602HB 的调控率 (63.19%) 近似为单一添加 T614 和 T602HB 组的调

表 6 不同处理方式的调控率

Table 6 Regulation rates under different treatments

固化方式	石油 黏度/%	土体塑性指数/%			土体黏滞系数/%		
		9	15	21	9	15	21
石灰粉煤灰	—	14.96	18.03	21.75	33.28	34.09	34.83
T614	45.14	17.32	7.48	16.37	19.93	13.19	21.63
T602HB	19.44	18.69	8.84	33.29	17.21	27.32	22.54
T614+T602HB	63.19	31.88	13.61	57.42	30.18	43.14	45.62
T614+无机材料	—	22.05	48.63	71.43	61.82	59.50	66.59
T602HB+无机材料	—	23.22	36.39	63.11	53.15	66.28	69.26
T614+T602HB+无机材料	—	46.85	50.68	83.77	83.68	85.42	78.22

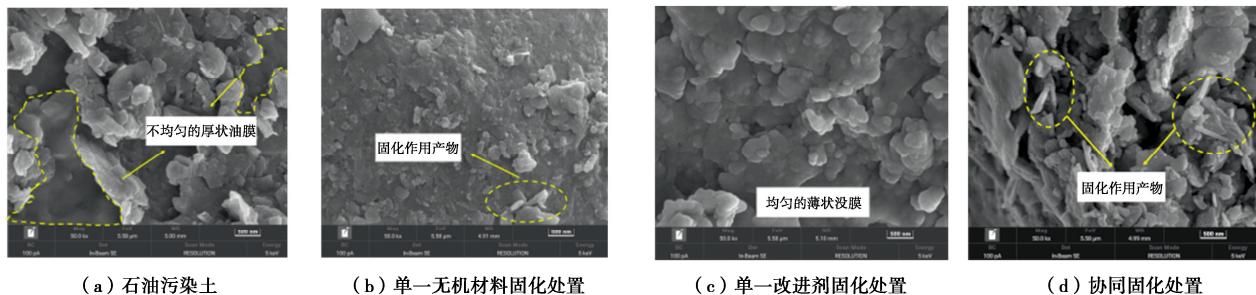


图 8 不同处理方式下石油污染土 SEM 图

Fig. 8 Scanning electron microscopy (SEM) images of petroleum-contaminated soil under different treatments

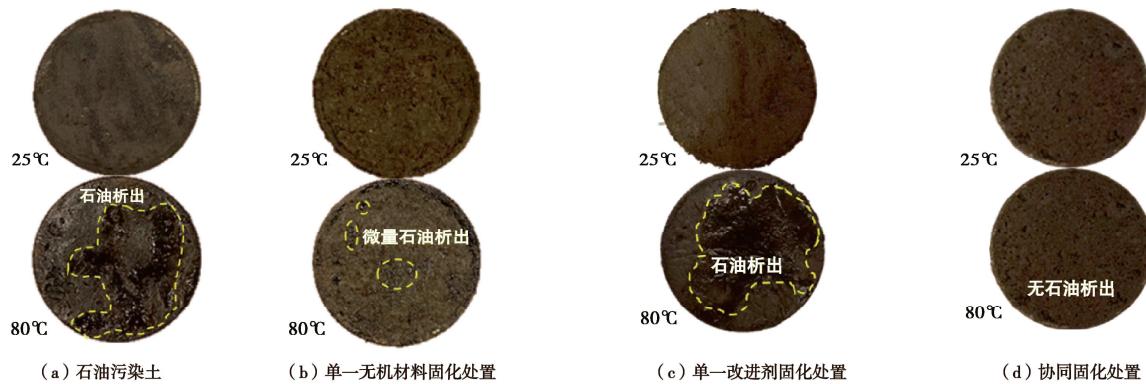


图 9 不同温度下石油污染土表观性状分布图

Fig. 9 Apparent properties of petroleum-contaminated soil under different temperatures

控率 (45.14% 和 19.44%) 之和 (表 6), 证实两种改进剂在石油黏温特性调控中共同发挥性能, 联合使用具有必要性。

在污染土塑性指数调控方面, 黏度指数改进剂与无机材料协同固化组调控率为 46.85%, 50.68%, 83.77%, 近似甚至大于相同污染水平下单一石灰粉煤灰固化组调控率 (14.96%, 18.03%, 21.75%) 与单一复合改进剂组调控率 (31.88%, 13.61%, 51.42%) 之和; 在黏滞系数调控方面, 协同固化组调控率为 83.68%, 85.42%, 78.22%, 同样呈现大于相同污染水平下单一石灰粉煤灰固化组调控率 (33.28%, 34.09%, 34.83%) 与单一复合改进剂组调控率 (30.18%, 43.14%, 45.62%) 之和。证实无机固化材料和黏度指数改进剂之间呈现相辅相成的作用机制, 协同固化更

有助于石油污染土黏温特性改善。

微观结构和试验现象也证实了这一点 (图 8, 9)。石油污染土中石油污染物多以自由态方式不均匀地赋存于土颗粒表面或孔隙中, 且由于油膜较厚, 土颗粒的轮廓已被遮盖 (图 8 (a))。在此赋存状态下, 石油具有不稳定性, 高温条件下存在明显大面积析出现象, 流动性随温度升高增强, 稳定性较差 (图 9 (a))。

在石灰粉煤灰的固化作用下, 石油污染土内部生成了大量的棒状针状产物, 这些胶结产物在土颗粒间搭建了网状的骨架式结构体, 不仅增强了土体的密实性, 而且发挥着对石油的良好吸附包裹性, 厚重的油膜现象消失 (图 8 (b))。在此赋存状态下, 不仅土样整体的颜色由石油引发的黑褐色转变为正常的土体颜色, 而且高温下石油污染物的析出现象得到有效缓解,

表面仅有零散状石油污染物析出(图9(b))。

对比图8(a), (c), 黏度指数改进剂作用主要体现在石油赋存态的调控, 改性后石油污染物以薄膜方式均匀地分布在土颗粒表面, 土体轮廓清晰, 石油分子与土颗粒间的吸附性增强。黏度指数改进剂作用下土体表观性状分布更加均匀, 但因未改变土体结构^[30], 因此在高温下依然存在明显的析出现象(图9(c))。

对比图9(b), (d), 协同固化作用下, 固化产物明显增多, 石灰粉煤灰水化反应和火山灰反应生成的C-S-H和C-A-H产物填充了石油污染土的孔隙, 石灰发生水化反应生成Ca(OH)₂晶体, 经过逐渐与CO₂发生化学反应, 使得石油污染土内部生成了大量的棒状针状CaCO₃晶体, 土体结构更加密实^[11], 吸附点位及吸附性能的增强实现了对石油污染物的稳定包裹, 在高温条件下无石油液体析出现象, 且各温度条件下土样表面性状接近(图9(d))。

统筹考虑宏观现象、黏性指标调控率和微观结构, 黏度指数改进剂与无机材料(石灰和粉煤灰)之间相辅相成, 其关键点在于黏度指数改进剂对石油污染物黏性的调控优化了石油在土体中分布的均匀化和薄膜化, 缓解了石油在固化反应方面干扰性和阻碍性, 提升了吸附反应和固化反应的充分性, 强化了吸附性能; 同时, 无机材料固化作用优化土体结构, 增强吸附点位, 反向增强了黏度指数改进剂与石油间的作用力。黏度指数改进剂与无机材料的协同固化解决了单一处置方式下存在问题, 实现了量化指标和表观现象的统筹调控, 科学利用将有助于提升其固化工程再利用过程中的稳定性, 解决环境二次污染风险。

4 结 论

(1)石油及石油污染土的黏性参数均受温度影响显著。石油污染土的塑性指数随温度改变呈现波动变化, 相邻温度间最大变化率达31.83%; 黏滞系数随温度升高逐渐降低, 80℃下的黏滞系数(105.2~384.8GPa·s)是10℃下的50%左右。

(2)石灰粉煤灰固化作用可在一定程度上缓解石油污染土黏性指标对温度的敏感性, 但平均调控率仅为26.16%, 在黏温特性调控方面具有局限性。

(3)黏度指数改进剂可在一定程度上改善石油对温度的敏感性。T614+T602HB组合方式可兼取两种改进剂的性能优点, 使得石油获得更高的黏度指数, 实现宽温域范围的稳定。但因其无法改变与土体吸附结构, 处理后的石油污染土在高温下依然存在明显析出现象。

(4)7%T614+7%T602HB协同石灰粉煤灰固化作用下石油污染土相邻温度间各项黏性指标变化率均在5%以内, 且10~80℃下总的变化范围均在10%以内。黏度指数改进剂和无机材料的协同固化作用的调控率为46.85%~85.42%, 远高于单一无机材料或黏度指数改进剂的调控率(14.96%~34.83%和13.61%~57.42%)。无机材料和黏度指数改进剂间的相辅相成固化作用实现了石油污染土黏温特性的有效控制, 解决了未固化/单一固化污染土在表观现象、宏观指标、微观结构方面存在的问题, 为工程中石油污染土再利用提供了发展动力和现实依据。

利益冲突声明/Conflict of Interests: 所有作者声明不存在利益冲突。All authors disclose no relevant conflict of interest.

作者贡献/Authors' Contributions: 李敏和于禾苗参与实验设计; 李敏、于禾苗、赵末炎参与论文的写作和修改; 赵末炎、张学超、路通、吴海铭完成实验操作。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。The study was designed by LI Min and YU Hemiao. The manuscript was drafted and revised by LI Min, YU Hemiao and ZHAO Moyan. The experimental operation was completed by ZHAO Moyan, ZHANG Xuechao, LU Tong and WU Haiming. All authors have read the last version of paper and consented for submission.

参 考 文 献:

- [1] 王大鹏, 孔祥宇, 田琨, 等. 2023 全球重大油气发现及2024 勘探展望[J/OL]. 世界石油工业, 2024: 1-10. (2024-07-29).
- [2] 中华人民共和国生态环境部, 2023 年中国生态环境状况公报[R]. 2024, 51-53. (Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, China's Eco-environmental Status Bulletin 2023[R]. 2024, 51-53. (in Chinese))
- [3] 冯亚松, 姜建强, 杜延军, 等. 原位高压旋喷化学氧化对石油烃污染粉质黏土工程特性的影响[J]. 岩土工程学报, 2023, 45(1): 153-161. (FENG Yasong, GU Jianqiang, DU Yanjun, et al. Effects of in situ jet grouting-aided chemical oxidation on geotechnical properties of petroleum hydrocarbon-contaminated silty clay[J]. Chinese Journal of

- Geotechnical Engineering, 2023, **45**(1): 153-161. (in Chinese))
- [4] 宋云, 李培中, 郝润琴. 我国土壤固化/稳定化技术应用现状及建议[J]. 环境保护, 2015, **43**(15): 28-33. (SONG Yun, LI Peizhong, HAO Runqin. Analysis on the application status and advice of solidification/stabilization in China[J]. Environmental Protection, 2015, **43**(15): 28-33. (in Chinese))
- [5] 王菲, 沈征涛, 王海玲. 水泥固化/稳定化场地污染土的效果分析[J]. 岩土工程学报, 2018, **40**(3): 540-545. (WANG Fei, SHEN Zhengtao, WANG Hailing. Performances of cement-stabilised/solidified contaminated site soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2018, **40**(3): 540-545. (in Chinese))
- [6] 李敏, 王宸, 杜红普, 等. 石灰粉煤灰联合固化石油污染滨海盐渍土的力学特性[J]. 岩石力学与工程学报, 2017, **36**(增刊1): 3578-3586. (LI Min, WANG Chen, DU Hongpu, et al. Mechanical properties of lime-fly ash combined solidification of petroleum-contaminated coastal saline soil[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2017, **36**(S1): 3578-3586. (in Chinese))
- [7] 李敏, 于禾苗, 马国伟, 等. 石灰粉煤灰固化对盐渍土中石油污染物迁移的控制性研究[J]. 岩土力学, 2022, **43**(增刊2): 337-344. (LI Min, YU Hemiao, MA Guowei, et al. Study on controlling effect of lime and fly ash solidification on migration of petroleum pollutants in saline soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2022, **43**(S2): 337-344. (in Chinese))
- [8] LI M, MA C, SUN Z M, et al. Mechanical properties distribution of lime-fly ash solidified oil contaminated soil in a coastal environment[J]. European Journal of Environmental and Civil Engineering, 2022, **26**(7): 3027-3042.
- [9] 谢首斌, 李敏, 杜红普, 等. 环境温度对石油污染滨海盐渍土强度及变形特性的影响[J]. 工程地质学报, 2016, **24**(4): 616-621. (XIE Shoubin, LI Min, DU Hongpu, et al. Influence of environment temperature on strength and deformation of saline soil in inshore contaminated by petroleum[J]. Journal of Engineering Geology, 2016, **24**(4): 616-621. (in Chinese))
- [10] 曹保宇. 无机材料改性盐渍土对石油污染物的吸附—解吸性能及稳定性评价[D]. 天津: 河北工业大学, 2021. (CAO Baoyu. Adsorption-desorption Performance and Stability Evaluation of Inorganic Material Modified Saline Soil for Petroleum Pollutants[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2021. (in Chinese))
- [11] 李敏, 孟德骄, 姚昕妤. 基于温度效应下二灰固化石油污染滨海盐渍土力学特性优化固化需求[J]. 岩土力学, 2020, **41**(4): 1203-1210. (LI Min, MENG Dejiao, YAO Xinyu. Optimization of requirement for two kinds of ash solidified materials used in oil contaminated saline soil considering temperature sensitivity[J]. Rock and Soil Mechanics, 2020, **41**(4): 1203-1210. (in Chinese))
- [12] LI Z, HAN T K, LI J W, et al. Pathway of oil-soluble additives to reduce heavy crude oil viscosity depends on the molecular characteristics of asphaltene[J]. Energy & Fuels, 2024, **38**(6): 4990-4997.
- [13] BAHAR M K, MAZHAR H, KHAN W U, et al. Thermal behaviour and crystallization analysis of ethylene-propylene (EP) copolymer and EP-styrene terpolymer[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2023, **101**(9): 5291-5299.
- [14] ZHU C, JIANG W P, LIU C H, et al. Synthesis and pyrolysis of polyacrylate-supported flavor precursors[J]. Thermochimica Acta, 2024, **736**: 179759.
- [15] COSIMBESCU L, VELLORE A, RAMASAMY U S, et al. Low molecular weight polymethacrylates as multi-functional lubricant additives[J]. European Polymer Journal, 2018, **104**: 39-44.
- [16] 国家标准局. 石油产品运动黏度测定法和动力黏度计算法: GB/T 265—1988[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989. (Petroleum products-Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity: GB/T 265—1988[S]. Beijing: Standards Press of China, 1989. (in Chinese))
- [17] MARTINI A, RAMASAMY U S, LEN M. Review of viscosity modifier lubricant additives[J]. Tribology Letters, 2018, **66**(2): 58.
- [18] KARMAKAR G, DEY K, GHOSH P, et al. A short review on polymeric biomaterials as additives for lubricants[J]. Polymers (Basel), 2021, **13**(8): 1333.
- [19] 安文杰, 钱昱亨, 王波, 等. 聚甲基丙烯酸酯黏度指数改进剂的结构解析[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2023, **59**(1): 107-111, 117. (AN Wenjie, QIAN Yuheng, WANG Bo, et al. Structural analysis of a polymethacrylate viscosity index improver[J]. Journal of Northwest Normal University (Natural Science), 2023, **59**(1): 107-111, 117. (in Chinese))
- [20] 公路土工试验规程[M]. 北京: 人民交通出版社, 2020. (Test Methods of Soils for Highway Engineering[S]. Beijing: China Communications Press, 2020. (in Chinese))

- [21] 土工试验方法标准: GB/T 50123—2019[S]. 北京: 中国计划出版社, 2019. (Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for geotechnical testing method: GB/T 50123—2019[S]. Beijing: China Planning Press, 2019. (in Chinese))
- [22] 岩土直剪流变特性试验方法: MT/T 795—1998[S]. 北京: 中国煤炭工业出版社, 1999. (Testing Method of Rheologic Characteristic for Direct Shear of Rock and Soil: MT/T 795—1998[S]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 1999. (in Chinese))
- [23] 石油产品黏度指数计算法: GB/T 1995—1998[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998. (Petroleum Products-Calculation of Viscosity Index: GB/T 1995—1998[S]. Beijing: China Standard Publishing House, 1998. (in Chinese))
- [24] 丁 娅, 陈炳耀, 杨善杰. 黏度指数改进剂对润滑油低温性能的影响[J]. 轻工科技, 2020, 36(5): 21-22. (DING Ya, CHEN Bingyao, YANG Shanjie. Effect of viscosity index improver on low temperature performance of lubricating oil[J]. Light Industry Science and Technology, 2020, 36(5): 21-22. (in Chinese))
- [25] HE L L, SU S, ZHAO Y, et al. Intrinsic relationship between viscosity, viscosity index, and molecular structure of isoalkanes[J]. Journal of Molecular Modeling, 2023, 29(4): 101.
- [26] SONG Y, ZHANG M Z, GAN X H, et al. Experimental study on mechanical strength of diesel-contaminated red clay solidified with lime and fly ash[J]. Geofluids, 2022, 2022: 3891030.
- [27] TONG L, CHEN W S, ZHENG X L, et al. Effect of oil contamination on atterberg limits of soil[J]. Advanced Materials Research, 2011, 374/375/376/377: 336-338.
- [28] 李 敏, 王 宸, 谢首斌. 二灰固化石油污染盐渍土的力学增强演变机制[J]. 深圳大学学报(理工版), 2018, 35(2): 119-127. (LI Min, WANG Chen, XIE Shoubin. Formation and development of oil contaminated saline soil solidified with lime and fly ash[J]. Journal of Shenzhen University (Science and Engineering), 2018, 35(2): 119-127. (in Chinese))
- [29] AHMED N S, NASSAR A M, NASSER R M, et al. Synthesis and evaluation of some polymers as lubricating oil additives[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2012, 33(5): 668-675.
- [30] AL-MUKHTAR M, KHATTAB S, ALCOVER J F. Microstructure and geotechnical properties of lime-treated expansive clayey soil[J]. Engineering Geology, 2012, 139: 17-27.