

序

当前，全球面临着气候变化、环境污染、资源短缺和生物多样性丧失等严重挑战。如何高效、低碳、经济地处理固体废物与污染土壤，已成为全球环境科技领域亟待突破的重大课题。在此背景下，阴燃技术以其独特的自维持氧化机制和显著的能源与环境效益，展现出广阔的应用前景与发展潜力。

《有机固废与污染土壤阴燃处置技术》一书，系统总结了多个团队在该领域的研究成果与工程实践经验。从基础理论出发，结合大量实验数据与数值模拟，深入剖析了阴燃过程的关键影响因素与反应机制，构建了多物理场耦合模型，为工程设计与优化提供了科学依据。本书不仅覆盖了石油烃、全氟化合物等典型有机污染物的修复实践，还拓展至含油污泥、焚烧飞灰等难处理介质，体现了该技术广泛的适用性与工程转化能力。

书中关于自维持参数空间的建立、污染物降解路径的揭示，以及模块化装备的开发等内容，具有一定的工程指导价值。特别是在二噁英与全氟化合物等持久性有机污染物的阴燃降解机制方面，提出了新的反应路径与动力学模型，为该类难降解污染物的治理提供了思路。

该书内容丰富、数据翔实。该书的出版，可供环境工程、土壤修复、固废资源化等领域的科研人员、工程师与管理者参考，以期共同研讨，促进该领域的发展。

江桂斌

中国科学院生态环境研究中心

2025年11月

前 言

随着工业化和城市化的快速发展，固体废物与污染土壤的处理已成为全球性环境挑战。传统热处置技术如焚烧、热脱附等虽然效果显著，但普遍存在能耗高、二次污染风险大、碳排放严重等问题。在此背景下，阴燃技术作为一种新型、高效、低碳的热处理方式，逐渐受到学术界与工程界的广泛关注。

阴燃技术主要适用于有机污染惰性多孔介质，将有机污染物通过自持燃烧转化为二氧化碳、水和其他一些非完全燃烧产物的过程，仅在启动点燃阶段需要外部能量，显著降低了运行成本与碳排放。该技术不仅适用于含油率或热值满足阈值要求的众多污染介质或场景（如含油污泥、废污泥、石油烃污染土壤、餐厨垃圾等），还能通过工艺调节措施实现对全氟化合物等污染土壤的治理，具有处理效率高、适应性广、安全可控等优势。

然而迄今为止，在采用阴燃技术修复低热值污染土壤、垃圾焚烧飞灰过程中，辅助燃料的选型随机性较高，缺乏系统的实验研究和科学的理论指导；阴燃自维持受燃料类型、物料热值及含水率、达西空气流速等多个变量影响，现有研究对自维持性影响因素的敏感性分析和自维持参数空间的研究几乎为空白；已有阴燃数值模型对广谱的阴燃应用特别是有机废物阴燃系统有较好支撑，但针对土壤修复中多孔介质物性参数、特定辅助燃料的反应动力学机制等的数值模拟研究尚属空白；作为新兴处置技术，对污染土壤、垃圾焚烧飞灰等介质采用阴燃彻底去除有机污染物的影响机制和作用机理的研究还比较缺乏。

本书围绕阴燃技术修复有机污染物，系统性地开展实验与数值模拟研究。在实验研究方面，主要涵盖四大类：①石油烃污染土壤，研究明确了热值、含水率、空气流量和土壤粒径的影响规律。在最优工况下，石油烃去除率达 98%。研究证实脂肪烃和醇类反应释放热量，长链烷烃热解为短链产物，验证了该技术的高效可行性。②全氟辛烷磺酸盐污染土壤，通过实验确定了自维持参数区间，全氟辛烷磺酸盐去除率超 90%。结合理论计算，揭示了其通过 C—S 和 C—C 键断裂生成小分子的降解路径，证实阴燃是一种高效、可控的修复技术。③含油污泥，系统探究了各参数对处理效果的影响。结果表明，阴燃后石油烃去除率超 99%，残渣含油率低于 0.3%，并可回收冷凝油，证实该技术是一种高效、低二次污染的资源化与无害化处置手段。④垃圾焚烧飞灰，在 800~1000℃ 下二噁英去除率显著。分子模拟证实·OH 攻击氯原子是主要脱氯路径，该技术高效、低耗，适用于飞灰无害化处置。在数值模拟方面，通过构建多物理场耦合模型，分析了热值、孔隙率、空气流速及含水率等因素对阴燃自维持性的影响。模拟结果为工程应用提供了关键参数依据，并指出了模型在复杂介质反应描述方面的局限性。

综上所述，阴燃技术是一种以污染物自身为燃料的高效、节能、绿色的治理方法，该技术去除率高，能耗和碳排放远低于传统技术，其应用已成功拓展至多种有机污染场

景, 展现出良好的环境与经济效益。

未来, 该技术将在理论、装备与应用三大方向协同创新, 理论上深化数理建模; 装备上开发模块化、连续化系统; 应用上拓展至更多废物类型, 并通过工艺创新提升适用性, 最终推动该技术向高效、低碳、资源化的可持续发展方向迈进。

全书共 8 章, 第 1 章为绪论, 第 2~5 章分别介绍石油烃污染土壤、全氟化合物污染土壤、含油污泥和生活垃圾焚烧飞灰阴燃处置技术研究成果, 第 6 章介绍各种介质阴燃数值模型及模拟结果, 第 7 章以工程案例介绍阴燃技术的经济环境量化效益, 第 8 章从理论-装备-应用协同创新等方面对阴燃技术进行未来展望。全书由詹明秀教授构思及统稿, 章节作者主要包括付建英、单晖峰、焦文涛、李晓东、蔡鹏涛、刘杉、汪书华、史松伟、徐鹏、徐旭、王进卿、刘鹏、籍龙杰、朱建民、张智翔、程思哲、胡乃文、方剑波、张坛、郑佳琪等。

本书所涉及的研究工作得到国家自然科学基金项目(编号: 42377013)、浙江省自然科学基金项目(编号: LY23E060002)的资助, 在此深表谢意。

由于本书涉及内容广泛, 著者水平有限, 不当之处恳请同行专家、学者指正。

著 者

2025 年 12 月 17 日

目 录

序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 阴燃应用系统的主要组成要素与关键性能指标	2
1.2.1 阴燃技术应用中 CFIPM 系统三要素	2
1.2.2 阴燃的关键性能指标	4
1.3 污染土壤的阴燃修复	7
1.3.1 土壤性质的影响	8
1.3.2 土壤类型适用性	10
1.3.3 阴燃后土壤的功能性评估	11
1.4 有机废物的阴燃处置	11
1.4.1 阴燃处置效果的影响因素	12
1.4.2 各类有机废物阴燃处置的研究现状	13
1.4.3 阴燃副产物特性	14
1.5 阴燃应用的研究现状	15
1.5.1 阴燃反应器尺寸设计研究	15
1.5.2 典型阴燃应用模式	16
1.6 本书主要内容	18
第 2 章 石油烃污染土壤阴燃修复效果研究	19
2.1 引言	19
2.2 石油烃污染土壤阴燃修复实验设计	20
2.2.1 实验装置	20
2.2.2 实验材料	21
2.2.3 实验设计	21
2.2.4 实验步骤	22
2.2.5 实验样品检测方法	22
2.2.6 实验数据处理要求	23
2.3 石油烃污染土壤阴燃影响因素分析	23
2.3.1 污染土壤热值	23
2.3.2 含水率	25
2.3.3 空气流量	27
2.3.4 孔隙率	29

2.4	石油烃污染土壤阴燃修复效果及产物特性	30
2.4.1	阴燃前后污染土壤石油烃含量变化	30
2.4.2	液相产物分析	31
2.4.3	气相产物分析	31
2.5	污染土壤中石油烃降解分析	33
2.5.1	热重差热分析	33
2.5.2	红外光谱分析	34
2.5.3	石油烃降解转化路径	34
2.6	本章小结	36
第3章	新污染物有机污染土壤阴燃修复实验研究	37
3.1	引言	37
3.2	实验材料与方法	38
3.2.1	实验材料	38
3.2.2	实验装置与方案设计	39
3.2.3	实验样品采集与分析	40
3.3	土壤阴燃自维持特性及影响因素分析	40
3.3.1	物料热值	40
3.3.2	物料含水率	42
3.3.3	达西空气流速	43
3.3.4	阴燃自维持参数空间	45
3.4	土壤阴燃产物及性状分析	46
3.4.1	固相产物	46
3.4.2	气相产物	50
3.5	PFOS 污染土壤阴燃修复效果及降解路径研究	51
3.5.1	PFOS 污染土壤阴燃实验及修复效果	51
3.5.2	中间产物及平衡分析	54
3.5.3	PFOS 降解路径分析	56
3.6	本章小结	59
第4章	含油污泥阴燃处置实验研究	60
4.1	引言	60
4.2	实验材料与方法	61
4.2.1	实验材料	61
4.2.2	实验装置	62
4.2.3	实验设计	62
4.3	含油污泥阴燃自维持特性及影响因素	63
4.3.1	热值	63
4.3.2	孔隙率	65
4.3.3	含水率	66

4.3.4	达西空气流速	67
4.4	含油污泥阴燃产物分析	68
4.4.1	尾气成分	68
4.4.2	液相组成	69
4.4.3	固态残渣	70
4.5	含油污泥降解机制分析	72
4.5.1	阴燃后成分分析	72
4.5.2	降解路径分析	73
4.6	本章小结	77
第 5 章	生活垃圾焚烧飞灰中二噁英阴燃处置实验研究	78
5.1	引言	78
5.2	实验材料与方法	79
5.2.1	实验材料	79
5.2.2	实验方案设计	79
5.2.3	实验步骤	79
5.2.4	实验样品采集与分析	80
5.3	飞灰阴燃自维持特性及影响因素分析	80
5.3.1	阴燃自维持参数空间	80
5.3.2	物料热值	81
5.3.3	含水率	82
5.3.4	达西空气流速	83
5.4	飞灰颗粒阴燃产物及性状分析	84
5.4.1	固相产物	84
5.4.2	气相产物	86
5.5	飞灰颗粒阴燃二噁英去除效果及影响因素分析	87
5.5.1	物料热值	87
5.5.2	含水率	90
5.5.3	达西空气流速	92
5.6	飞灰阴燃处置二噁英去除机制分析	94
5.6.1	二噁英同系物分布及异构体信号演变特征分析	94
5.6.2	飞灰阴燃处置中间及反应产物表征	96
5.7	飞灰颗粒二噁英阴燃去除路径计算	99
5.7.1	路径计算方法	99
5.7.2	OCDD 的羟基脱氯路径研究计算	100
5.8	本章小结	101
第 6 章	阴燃技术数值模拟研究	102
6.1	引言	102
6.2	模型与方法	102

6.2.1	数值模型基本假设	102
6.2.2	控制方程组与参数设定	105
6.2.3	模型验证方法	107
6.3	含油污泥阴燃模拟结果	108
6.3.1	参数及边界条件设置	108
6.3.2	模型验证	110
6.3.3	不同热值含油污泥阴燃特性	110
6.3.4	不同孔隙率含油污泥阴燃特性	114
6.3.5	不同达西空气流速下含油污泥阴燃特性	116
6.4	土壤掺混木屑阴燃模拟结果	118
6.4.1	参数及边界条件设置	118
6.4.2	模型验证	119
6.4.3	不同物料热值阴燃特性	120
6.4.4	不同物料含水率阴燃特性	123
6.4.5	不同达西空气流速下阴燃特性	125
6.5	飞灰掺混木屑阴燃模拟结果	127
6.5.1	参数及边界条件设置	127
6.5.2	模型验证	129
6.5.3	不同物料热值阴燃特性	129
6.5.4	不同达西物料含水率阴燃特性	131
6.5.5	不同达西空气流速下阴燃特性	133
6.6	本章小结	135
第7章	阴燃工程应用与经济环境量化效益	136
7.1	引言	136
7.2	异位阴燃设备研制	137
7.2.1	移动撬装式装备	137
7.2.2	单元模块化装备	139
7.2.3	大型模块化装备	142
7.3	异位阴燃技术中试研究	145
7.3.1	含油污泥处置中试	145
7.3.2	石油烃污染土壤中试	154
7.3.3	全氟化物污染土壤（海外研究）	156
7.4	国内异位阴燃工程案例——武钢焦化厂存量含油污泥处理项目	157
7.4.1	项目概况	157
7.4.2	处理目标	158
7.4.3	方案设计与施工	158
7.4.4	处理效果	162
7.4.5	项目经济性分析	163

7.4.6 思考与建议	163
7.5 海外原位阴燃工程案例——美国新泽西州某煤焦油污染场地 原位阴燃修复	164
7.6 阴燃技术的经济环境量化效益分析	168
7.6.1 能耗	168
7.6.2 碳排放/碳足迹	169
7.6.3 单位处置成本	170
7.6.4 修复效率	171
第 8 章 阴燃技术未来展望：理论-装备-应用协同创新	172
8.1 引言	172
8.2 理论创新	172
8.2.1 多孔介质分形理论	172
8.2.2 多物理场分形模型	175
8.2.3 跨尺度关联理论	180
8.3 异位阴燃装备形式创新	182
8.3.1 生产线式设备	182
8.3.2 其他连续化生产装备模式	186
8.3.3 自卸车式单元模块	190
8.4 技术工艺创新	191
8.4.1 黏稠物料——制粒	191
8.4.2 低热值/高含水率物料——添加辅助燃料稻壳	193
8.4.3 高燃点物料——木炭间接点燃	194
8.4.4 尾气处置工艺创新	197
8.4.5 阴燃后残渣的资源化利用	200
8.5 应用领域拓展	202
参考文献	204

第1章 绪 论

1.1 引 言

阴燃是一种缓慢、无火焰的非均相氧化放热过程，根据反应系统中多孔介质可燃与否，可将阴燃反应分为两类：一类是多孔介质本身为可燃物，如聚氨酯泡沫，称为多孔固体燃料（porous solid fuels, PSF）阴燃系统，相关研究主要集中在消防安全等传统阴燃领域；另一类则发生在惰性多孔介质内，燃料以液态浸润或固态掺混形式与多孔介质结合，该类系统最先由 Torero 等^[1]命名为 Condensed Fuels in Inert Porous Media，即 CFIPM 系统。阴燃技术的应用研究主要指 CFIPM 系统，也是本书中相关研究内容的重点研究对象。阴燃技术仅在启动阶段需外部能量输入；点火成功后，上游物料阴燃所释放的热量可持续引燃下游未反应区域，从而实现系统内床料阴燃反应的自维持^[1]。其中，惰性多孔介质既为阴燃提供充足的反应表面，又可作为蓄热体，储存反应热。由此，阴燃技术的处理成本与碳排放量显著低于传统废物焚烧及其他热修复技术（如热脱附）。研究表明，阴燃处置污水污泥的单位成本仅为焚烧处理的 64%^[2]；采用原位阴燃技术修复污染土壤的碳足迹仅为低温热脱附技术的 1/10^[3]。

阴燃技术的应用研究最早始于废旧轮胎热解油的回收^[4]。随后，Gerhard 等^[5]将阴燃开创性用于修复受非水相液体（non-aqueous phase liquid, NAPL）污染土壤，该技术的有效性后续得到 Pironi 等^[6]和 Switzer 等^[7]研究的进一步验证。Yermán 等^[8]成功将阴燃技术拓展至高含水率粪便的处理，而 Rashwan 等^[9]和 Solinger 等^[10]则证实了阴燃用于污水污泥处置的可行性。此外，Solinger 等^[11]进一步对含油污泥的阴燃处置开展了实验及数值模拟研究，而 He 等^[12]探索并证实了阴燃技术处理以废纸、木材和塑料为主要成分的城市固体废物的潜质。近年来，该技术进一步拓展应用于复杂餐厨垃圾（food waste, FW）的处理^[13]以及无机污染物如 Cr（VI）重金属污染土壤的修复^[14]；Pan 和 Debenest^[15]开展了利用焦炭自维持阴燃提供热量驱动处置对象热解的反应器设计研究。此外，针对阴燃过程产生的 CO 等非完全燃烧气相产物，Chen 等^[16]研究了将阴燃尾气点燃从而形成自维持式燃烧火炬的烟气净化处理方法，而 Wyn 等^[17]则研究通过添加催化剂调控阴燃反应过程以提高高附加值气体产率。

综上，基于处置对象与目的差异，当前阴燃技术的应用研究可主要归纳为两大领域：一是有机污染土壤修复，二是高含水率、低热值有机废浆或残渣（统称浆状有机废物）的处理。图 1-1 为阴燃技术在上述两大应用领域中的处置流程以及现有研究中涉及的主要处置对象、常用多孔介质及辅助燃料。本章将系统综述阴燃技术当前的研究进展与应用现状，总结阐述阴燃系统的关键构成要素与主要性能评价指标，重点概述阴燃技术在污染土壤修复和浆状有机废物处置两大典型领域的应用研究进展。

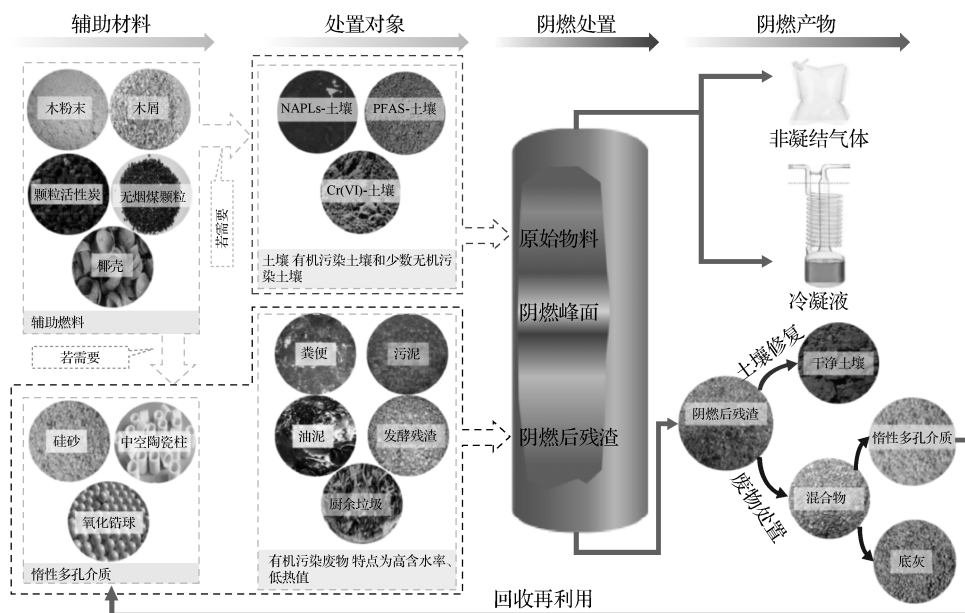


图 1-1 阴燃修复污染土壤和处置高含水率、低热值浆状有机废物的流程图

然而，鉴于阴燃技术应用研究处于起步阶段和阴燃反应过程复杂，仍有较多研究内容有待开展，研究空白有待填补，如不同阴燃应用体系中影响因素与控制参数的共性及特性的系统性比较与讨论。

1.2 阴燃应用系统的主要组成要素与关键性能指标

1.2.1 阴燃技术应用中 CFIPM 系统三要素

对于已启动阴燃反应的 CFIPM 系统而言，该系统能稳定阴燃的物质三要素分别为惰性多孔介质、可燃物料以及氧化剂。

1. 惰性多孔介质

惰性多孔介质在 CFIPM 系统阴燃中的主要功能包括：①提供充足的比表面积，为非均相氧化反应提供反应位点^[18]；②具备孔隙通道结构及良好渗透性，为氧化剂经由对流/扩散等方式输运至反应活化区提供通道，同时因其化学反应惰性为系统内物料反应提供床料支撑；③蓄积系统反应热，增加系统正向热平衡，为下游燃料的阴燃启动提供能量以实现系统阴燃处置的自维持^[6, 19]。

在能源环境领域的阴燃应用研究中常用惰性多孔介质为石英砂（主要成分为 SiO_2 ，又称硅砂），少数研究中也采用模拟土壤^[20]、氧化锆或锆石^[21]以及微空心圆柱形陶瓷^[22]等材料。石英砂因价格低廉、易于获取且具有良好的热稳定性，成为污泥、油泥等浆状有机废物阴燃处置研究中选用的多孔介质。然而，目前污染土壤的阴燃修复研究仍以石英砂替代土壤开展，石英砂与土壤在矿物组分、渗透性、粒径分布、保水性等方面的差异直接

或间接影响阴燃反应性能。因此,开展以实际土壤为多孔介质的土壤阴燃修复研究,明晰 CFIPM 系统内影响阴燃性能指标的关键因素是本书相关研究内容中一项重要研究课题。相应研究成果可为阴燃技术修复污染土壤的实际应用和规模化放大提供理论依据和技术支持。

2. 可燃物料

CFIPM 系统中可燃物料即在阴燃启动后实际参与氧化放热反应的物质。具体到能源环境领域的阴燃应用研究中,涉及的可燃物料主要指污染土壤中的有机污染物、污泥/食物残渣/油泥等有机废物中的有机质以及在上述可燃物料热值不足以支撑系统能量正平衡时添加的辅助燃料(如木屑、松针、稻壳等)。根据相态和含量不同,可燃物料在多孔介质中主要以三种形式分布^[1]:①NAPL 低含量下,凝聚形成惰性介质颗粒上的可燃薄层;②NAPL 高含量下,浸润在颗粒表面并填充在多孔介质孔隙通道中;③固态可燃颗粒与惰性多孔介质混合,形成具有高孔隙率和渗透性的复合多孔介质。

NAPL 即液态燃料在多孔介质中的含量通常用饱和度即液态组分填充孔隙的体积占比表示。过高饱和度可能因堵塞多孔介质孔隙,影响氧化剂输运,进而影响阴燃反应稳定性;高含量的固态可燃物料则可能导致床料骨架支撑的稳定性随着阴燃反应进行而逐渐削弱,甚至导致床料层的塌陷。因此,可燃物料的热值、化学组分等均是影响阴燃反应稳健性的重要因素,对低热值污染/废弃物料的阴燃处置中辅助燃料的选型也是重要研究内容。可燃物料的化学组分不仅影响阴燃性能,而且直接关系到阴燃产物组分及特性^[17]。以工业分析表征的四种组分中,挥发分与固定碳是阴燃中的主要反应热源,尤其后者因热值高和固相赋存形态成为阴燃中热量的主要来源。现有研究多选用固定碳含量为 91.4% 的颗粒活性炭(granular activated carbon, GAC)作为辅助燃料^[23, 24],以高位发热量 31 MJ/kg 的 GAC 掺混硅砂/土壤的研究为例,3.1% 的 GAC 即可实现阴燃的自维持^[25]。挥发分含量过高则使得可燃物料的热量主要以可燃气体的形式进入尾气,从而难以在阴燃系统床料层提供阴燃反应所需的足够热量,这是以三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)作为辅助燃料无法实现污染土壤阴燃自维持的主要原因^[26]。水分和灰分作为热汇,对阴燃性能指标的影响几乎均为负面^[17]。受限于反应器尺寸、保温等导致的蓄热散热能力差异以及多孔介质热物性的不同,现有研究尚未建立基于可燃物料工业分析或元素分析的阴燃自维持定量评价指标。

3. 氧化剂

在 CFIPM 系统中,多孔介质间的孔隙尺寸通常小于火焰传播的临界尺度,从而有效抑制了无焰阴燃向有焰燃烧的转变^[1, 27]。因此,阴燃应用即 CFIPM 系统中氧气含量高低只影响阴燃反应性能而不会导致氧化反应形式的剧烈转变(如有焰燃烧)。阴燃通常是一个缺氧的氧化放热反应过程^[26, 28, 29],当氧气含量为 10%~30% 时,阴燃峰值温度(peak temperature, PT)和阴燃峰面蔓延速率(smoldering front propagation velocity, FPV)受氧气含量的影响可忽略不计^[30]。过低的氧气含量会导致阴燃的非自维持,但该氧气含量阈值从低于 1% 到接近 10% 不等,具体取决于可燃物料^[31]。现有研究一致表明,当氧气含量高于 10% 时,其对阴燃的自维持性不再有实质性影响。阴燃应用研究中通常以空气作为阴燃反应的氧化剂,所以相较于氧气含量,达西空气流速是阴燃应用研究中的重要研究内

容,也是影响阴燃反应的重要/可控因素。

阴燃是一种非完全燃烧,其完整反应过程复杂,包含燃料水分蒸发、热解及多步氧化反应等多个环节。因此,不同于有焰燃烧可以通过确定的化学反应计算燃烧所需理论空气量并根据过量空气系数确定实际所需空气量。阴燃研究中达西空气流速通常作为实验可变因素进行调节,最适达西空气流速与可燃物料化学性质有关,并受 CFIPM 系统中多孔介质粒径、孔隙率、渗透性等物性影响。最适达西空气流速范围通常根据阴燃反应性能指标反馈确定。现有研究中,土壤阴燃修复的达西空气流速范围为 1.25~16.2 cm/s,其中多数在 10 cm/s 以内^[6,32,33]。受浆状有机废物类型多样和成分复杂的影响,该类研究中达西空气流速范围呈现宽阈值性。在阴燃处置污水污泥、粪便、食物残渣、厌氧消化沼渣及含油污泥的研究中,实验选用达西空气流速范围分别为 1.6~6.5 cm/s^[9,34]、3~46.7 cm/s^[35]、2.87~4.78 cm/s^[13]、10~50 cm/s^[36]和 0.796~6.37 cm/s^[37]。

达西空气流速过高,则增大了烟气量和提高了与系统内热多孔介质的热交换,导致峰值温度降低甚至阴燃终止;反之,达西空气流速过低,则无法为阴燃反应提供所需氧量。达西空气流速的影响体现了阴燃系统中氧消耗与热传递之间的平衡性^[6]。阴燃应用中雷诺数通常在 1~40 之间,显著高于森林消防安全领域中泥炭、腐败有机质导致的阴燃野火研究中雷诺数范围(0.01~0.1),同时远低于流化床研究中雷诺数区间(15~8500,粒径范围为 30~171 mm)^[38]。因此,阴燃应用的数值模拟研究中需根据实验建立新的对流换热关系式,从而准确解析阴燃过程的热量交换过程。

1.2.2 阴燃的关键性能指标

表征阴燃稳健性的关键性能指标主要包括峰值温度、阴燃峰面蔓延速率以及阴燃自维持性。峰值温度不仅直接反映阴燃峰面反应强劲性,而且直接影响废物/污染物的处理效率及降解机制。峰面蔓延速率直接关系到阴燃处置时长,而自维持性则是判定阴燃处置成功与否的决定性指标。

1. 峰值温度

以阴燃应用研究中常见的阴燃装置及典型阴燃处置为例,经系统外提供热量完成底层阴燃床料的点火后,阴燃反应峰面依次向下游蔓延。床料中每个区域的可燃物料依次经历阴燃反应并以温度逐渐升高而后降低的形式呈现。各区域在阴燃处置过程中的温度由嵌入物料中的热电偶全程监测记录,其中最高温度即为该区域阴燃反应的峰值温度。峰值温度通常为 450~700℃,在高能量密度下可高达约 1100℃^[39,40]。阴燃峰值温度取决于阴燃系统内可燃物料的热值、含量^[41]、惰性多孔介质的热物性(如比热容等)以及阴燃装置与外界的热交换。峰值温度是判定阴燃反应自维持性的直观指标,对于非自维持阴燃,阴燃峰值温度窗口通常在 250~400℃之间,具体数值受达西空气流速、装置蓄热能力以及燃料着火点等因素影响^[13,36,42,43]。反之,阴燃自维持对应的峰值温度也非定值,以煤焦油和原油的阴燃为例,其反应自维持对应的峰值温度分别为>700℃和 550℃。有研究表明,当峰值温度高于 500℃时,物料中水分沸腾蒸发界面能稳定地在阴燃反应峰面之前蔓延,从而确保了阴燃反应峰面局部热平衡的正向和阴燃反应的自维持性^[43]。

此外,峰值温度会通过影响流体黏度、密度等物性进而影响床压。有研究表明,床层材料温度的升高导致单位长度的气体压降(dP/dx)增加显著,基于环境温度下的达西定律等表达式联立推演可得^[25, 44]。阴燃床料中 dP/dx 可由方程式(1-1)描述:

$$-\frac{\Delta P_{g,T}}{L} = \frac{\mu_{g,T}}{\rho_{g,T}} \frac{u_{g,amb} \rho_{g,amb}}{k_p} \quad (1-1)$$

式中, $\frac{\Delta P_{g,T}}{L}$ 是特定温度下的局部压降; $u_{g,amb}$ 和 $\rho_{g,amb}$ 分别是环境温度下的达西空气流速和空气密度; $\mu_{g,T}$ 和 $\rho_{g,T}$ 分别是特定温度下的达西空气流速和空气密度; k_p 是多孔介质的固有渗透率。 $\mu_{g,T}$ 的增加以及 $\rho_{g,T}$ 和温度的降低导致 $\frac{\Delta P_{g,T}}{L}$ 大幅增加。以基础平均温度 300℃ 为例,峰值温度每增加 30% 会引起局部压降增加^[24]。

2. 阴燃峰面传播速率

阴燃峰面是指床料中正在发生化学反应的物理区域,其厚度通常在 1~10 mm,温度通常在 450~1100℃。随着反应进行,阴燃峰面在空间中稳定地向下游蔓延,即床料中可燃物料依次发生阴燃的过程^[6, 27, 45]。阴燃峰面通常以爬行方式蔓延,移动速率约为 1 mm/min 量级^[46]。阴燃峰面蔓延速率的理论计算通过嵌入床层中的热电偶间距除以热电偶依次达到峰值温度的时间间隔获得。

除点火和熄灭阶段外,峰面蔓延速率对达西空气流速的敏感性明显高于可燃物料的化学性质^[6, 41]。如图 1-2 所示^[9, 35, 47, 48],峰面蔓延速率随达西空气流速的增加几乎呈线性

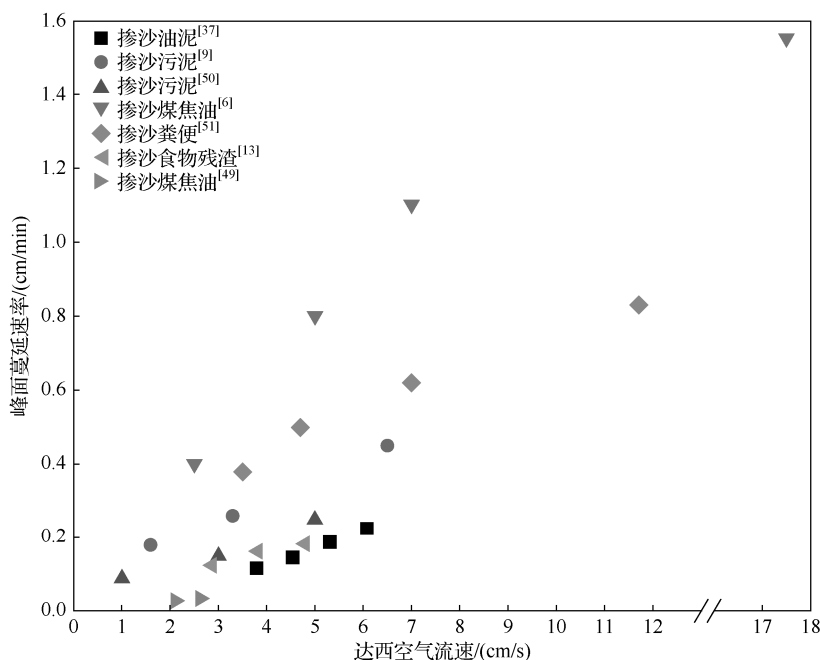


图 1-2 应用阴燃研究中阴燃峰面蔓延速率与达西空气流速的关系图

增长。上述结果证明, 稳健的阴燃是一个氧气受限的氧化反应过程。峰面蔓延速率反映了阴燃处置的时间效率, 对于有机污染土壤等本身既包含阴燃处置所需可燃物料又能作为多孔介质的处置对象而言, 峰面蔓延速率等同于阴燃处置速率; 而对于浆状有机废物等需要添加惰性多孔介质或辅助燃料提供热值的阴燃处置体系, 阴燃处置速率则等于峰面蔓延速率与混合床料中根据处置对象占比等折算所得的线质量密度 (g/cm) 的乘积^[52]。

3. 阴燃自维持性

应用阴燃的低碳足迹和节能优势在于其反应的自维持性^[53]。有研究指出, 稳健的自维持式阴燃表现为阴燃峰面和水分蒸发峰面始终保持固定间距, 同步向下游蔓延且后者在前者之前; 下游物料阴燃峰值温度不低于上游物料阴燃峰值温度^[33, 47], 且任意相邻两级热电偶所示峰值温度及计算所得峰面蔓延速率的差值与平均值相差都在 10% 以内^[52]。然而, 阴燃能否自维持的根本取决于阴燃系统中以阴燃峰面为局部和整个床料层为全局的热量平衡, 当局部及全局能量平衡为正向时, 阴燃反应可以自维持; 反之, 阴燃熄灭。嵌入阴燃床料中的各级热电偶示数不足以全然表征阴燃系统的能量平衡状态。如随着阴燃反应进行, 有些阴燃系统中会发生床料沉降, 该现象会引起阴燃峰面的物理移动并直接影响热电偶示数变化, 导致多级热电偶出现双峰值温度及尾部几级热电偶峰值温度显著低于上游热电偶 (热电偶因物料沉降而暴露于反应尾气中) 等现象发生。因此, 在床料层发生明显变动的阴燃系统中, 热电偶示数仅能作为判定阴燃自维持的辅助依据, 实际自维持情况需结合阴燃处置结束后物料状态、阴燃过程尾气成分组成等多维度判别。

如前所述, 阴燃峰面和阴燃床料整体的净热量越高, 反应越稳健^[45]。根据阴燃系统能量输入和输出的组成不同, 可将阴燃处置分为预热、点火和反应自维持三个时段。预热阶段包括从点火到床料中第一级热电偶 (TC1) 达到点火温度 ($250\sim 400^\circ\text{C}$)。该阶段的能量组成为点火器输入的能量 (E_{in}) 和散热损失 (E_{loss})。点火阶段从 TC1 达到点火温度起, 到 TC1 达到峰值温度为止。除 E_{in} 和 E_{loss} 外, 该阶段含有底部物料发生阴燃的反应热 (E_{rxn}), E_{rxn} 则可进一步分为热解吸热 (E_{pyr}) 和氧化放热 (E_{ox})。反应自维持阶段自点火终止至阴燃峰面蔓延至床料末端即阴燃处置结束为止。该阶段的能量包括 E_{in} 、 E_{loss} 、 E_{rec} 以及 E_{out} (排烟热损失)。图 1-3 综合展示了基于能量平衡的自维持性典型理论研究模型^[45]。有研究表明, 全局径向热损失是阴燃峰面热损失的 10~20 倍, 所以前者是预测阴燃自维持性的重要依据^[30]。

阴燃系统中局部和全局的能量平衡受多种因素影响, 根据上述热量组成分析可知, 化学反应热是局部及全局能量平衡中共有的关键组成部分。在阴燃自维持时段, 化学反应热是阴燃系统的唯一热源。该反应过程通常包括燃料热解和缓慢氧化等多个反应环节, 受可燃物料含量、反应动力学特性及反应区氧含量等多因素影响。其中, 氧气含量不仅与达西空气流速有关, 还受到床料渗透性及多孔介质内传热传质机制影响。因此, 建立基于具体可燃物料的阴燃反应动力学模型和明晰多孔介质中热质传递机制是准确建立解析阴燃中能量平衡的关键。同时, 被烟气带走的能量、径向热损失及外部能量输入也是全局能量平衡中的主要热源/汇。阴燃后高温烟气在加热下游物料的过程中被冷却至

200℃以下,外界能量输入主要用于阴燃系统的点火启动;而径向热损失存在于阴燃从启动到结束的整个处置过程,占系统能量的 28%~52%^[45],是影响全局能量平衡的主要热汇。此外,径向热损失会加剧反应器横截面中气流分布和反应的不均匀性,导致阴燃峰面呈凹形或凸形的非直线型^[54]。因此,反应器设计中减小阴燃室表面积与体积比的结构设计可有利于提高全局能量平衡的正向性。

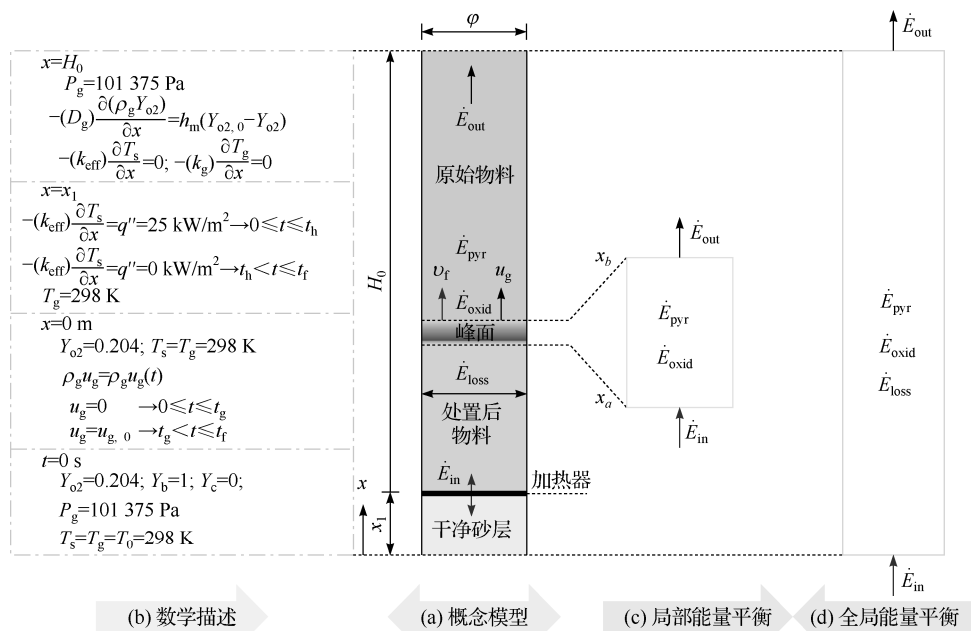


图 1-3 应用阴燃中关于局部与全局能量平衡的理论解析(整合自文献[30]、[45])

- (a) 概念模型, 示意阴燃峰面自床料底部依次向上蔓延过程中的任一瞬时状态; (b) 描述初始及边界条件的控制方程;
(c) 局部能量平衡热量组成项; (d) 全局能量平衡热量组成项; 单位时间内进入/离开系统的能量分别用
红色/黑色(E)表示

1.3 污染土壤的阴燃修复

2009 年, Pironi 等^[6]和 Switzer 等^[7, 49]首次完成阴燃修复各类 NAPL 污染土壤的实验验证。土壤阴燃修复受污染物类型、污染物含量、含水率(MC)及土壤粒径^[47]等各种场地条件影响。

根据是否需要添加辅助燃料, 可将阴燃修复的污染土壤分为两类: 一是高热值有机污染物污染的土壤; 二是低含量甚至微/痕量污染物^[25]、高挥发分含量^[26]或无机污染物^[55]污染的土壤。前者仅依靠污染土壤内污染物提供反应热即可完成阴燃处置。根据土壤是否被挖掘, 可将阴燃处置分为异位阴燃修复(self-sustaining treatment for active remediation *ex-situ*, STARx)和原位阴燃修复(self-sustaining treatment for active remediation, STAR)两类^[9, 10]。

1.3.1 土壤性质的影响

由于阴燃处置的高温性,应用阴燃修复对象通常围绕工业污染场地开展研究。影响阴燃的土壤性质主要是土壤粒径/质地、孔隙率/渗透性以及土壤类型。除少数阴燃研究^[14, 25]外,绝大多数实验室规模的阴燃研究均使用硅砂而非土壤开展研究。目前,以实际土壤物性表征的阴燃性能影响因素数据缺乏,且相关结论无法准确反映实际土壤中的阴燃性状态。Zihms 等^[56]虽采用 ≥ 72 wt%砂^①和 ≤ 28 wt%表土配制模拟土壤以弥补因硅砂替代土壤开展阴燃研究带来的不足,但过高的硅砂含量仍无法体现实际土壤物性的影响。基于上述研究现状,本节关于粒径和渗透性对阴燃过程的影响包含以硅砂为多孔介质及浆状有机废物处置中有关粒径和渗透性的研究。

1. 粒径

粒径通过影响多孔介质的渗透性和比表面积进而影响可燃物料的阴燃反应动力学。颗粒过小,多孔介质渗透性差,氧气到反应表面的输运过程受阻;颗粒过大,多孔介质提供的有效反应位点少,降低单位体积的反应热^[17]。现有应用阴燃研究中,粒径对阴燃自维持性的影响如图 1-4 所示,与有机废物阴燃自维持对应的粒径范围^[35]相比,土壤阴燃修复研究中支持反应自维持的粒径范围更大^[47]。该现象可能与处置物料的状态有关^[35],粒径过大会降低多孔介质持水能力并出现更多的自由水^[37];自由水的凝聚及积重下移会导致阴燃反应终止。因此,相较于土壤阴燃,含水率高的有机废物对砂粒径的适应性要求更高。现有研究中,土壤阴燃修复常用平均粒径为 1.34 mm 的砂^[47, 49],而有机废物阴燃处置研究中用平均粒径为 0.88 mm (< 1 mm) 的砂^[2, 9, 35, 48]。

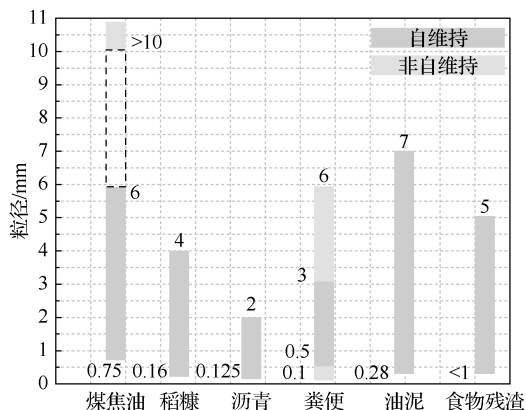


图 1-4 粒径对阴燃自维持性的影响^[13, 14, 35, 37, 38, 47]

粒径对峰值温度和峰面蔓延速率的影响基本一致,在阴燃自维持的粒径范围内,随着粒径的增大,峰值温度和峰面蔓延速率先增大后减小^[7, 14, 37, 47]。起初的粒径增大提高了多孔介质的渗透性,进而提高了阴燃过程的氧气传输和反应动力学;超过最适粒径后,粒径的增大使得反应面积减小,并提高了气体流经多孔介质时的换热能力和热损失。同时,研究

① wt%表示质量分数。

表明^[11], 粒径分布的均匀性比粒径大小对阴燃性能的影响更显著, 宽泛的粒径范围会导致床料均质性差, 渗透性差异大, 进而引起空气流经床料的非均匀性和反应的非均质性。

2. 渗透性

Wang 等^[56]将三种不同粒径范围的硅砂按不同比例混合配制成不同渗透性的多孔介质并开展系列串联/并联铺设的阴燃研究。在多种渗透性床料层的串联工况下, 料层之间渗透性相差 1000 倍仍不影响阴燃的自维持性; 而在同层床料渗透性差异 3 倍的并联工况下, 阴燃不能实现反应自维持。类比电流电阻分布, 将气流阻力表征为渗透性的倒数, 可以获得不同渗透性床层中的气流通量分布。当径向渗透性分布不均匀时, 空气会优先通过高渗透层, 低渗透层中阴燃优先熄灭。这主要因为通过低渗透层的达西空气通量低于最小阈值, 不均匀的空气分布导致反应不均匀, 从而导致同层径向之间发生热交换, 增加了系统热内耗。

3. 土壤类型

根据文献调研, 目前仅 Scholes 等^[57]开展了多场地、实际土壤的阴燃处置试验, 从而提供了关于阴燃处置中不同土壤类型适用性的研究结果。采用原位阴燃处理了 15 个石油烃污染场地, 详情如表 1-1 所示。阴燃处置在壤土、黏土及砂土等 6 种土壤类型中均实现了反应自维持; 阴燃处置后土壤中石油烃含量从初始的 6000~70 000 mg/kg 降至 140 mg/kg 以下, 其中 13 个场地降至检测限值以下。相较于大粒径、松散沉积物, 细粉砂中阴燃更易自维持, 但粒径太小会因渗透性过低而无法启动阴燃^[57]。此外, 该研究验证了阴燃修复对土壤类型的广谱适应性。

表 1-1 石油烃污染土壤阴燃修复场地案例^[57]

序号	修复地点	场地土类型	污染物	初始石油烃含量/ (mg/kg)	处置后石油烃含量/(mg/kg)
1	加拿大	砂质黏壤土	碳氢化合物	31 000	ND
2	加拿大	杂填土	焦炭	10 500	ND
3	美国	砂质黏土	焦炭	34 650	ND
4	美国	粉砂	碳氢化合物	74 000	ND
5	比利时	杂填土	焦炭	10 500	ND
6	比利时	杂填土	焦炭	23 317	ND
7	比利时	杂填土	焦炭	35 948	ND
8	美国	杂填土	焦炭	23 400	140
9	美国	粉砂	焦炭	25 000	ND
10	美国	粉砂	杂酚油	29 300	ND
11	美国	沙子	焦炭	37 000	ND
12	美国	沙子	焦炭	15 000	ND
13	加拿大	沙砾	焦炭	14 400	120
14	美国	杂填土	碳氢化合物	24 300	ND
15	美国	冲积砂	碳氢化合物	5 980	ND

注: ND 为未检出。

1.3.2 土壤类型适用性

1. 高能量密度有机污染土壤

土壤阴燃修复研究中涉及的高能量密度有机污染物主要是 NAPL, 具体包括石油烃、多氯联苯、杂酚油、煤焦油等^[7]。NAPL 在多孔介质中的含量通常以其占据的孔隙空间体积分数表示, 记为 S_N 。污染土壤中 S_N 通常在 5%~75% 之间^[49]。

阴燃可自维持所需的最低含量 ($C_{\min}$) 因污染物类型而异, 并受阴燃规模影响。实验室规模的阴燃研究中^[47], 煤焦油和原油的 $C_{\min}$ 值分别为 21.3 g/kg 和 31.22 g/kg (S_N 为 10%~15%), 对应的有效热值分别为 1 MJ/kg (煤焦油) 和 1.4 MJ/kg (原油)^[17]。不同研究中同类污染物的 $C_{\min}$ 差异大, 反映了从热值、组分等维度分析污染物而非简单地使用质量浓度作为阈值的必要性。有研究表明^[58], 场地阴燃中, 有机物含量超过 1 wt% 即可实现自维持阴燃, 且不受燃料或土壤类型的影响。这与随着阴燃规模扩大, 系统蓄热能力增强、界面散热损失减小, 充足的能量正向平衡使得阴燃更稳健有关。

此外, 过高的 S_N 会导致阴燃后的清洁区域和待阴燃的污染区域之间床料渗透性存在显著差异, 从而导致径向反应不均匀。因此, 当 S_N 从 60% 增加到 80% 会削弱阴燃反应, 这与待处理区域床料渗透率仅为已处理区床料渗透率的 26% 有关^[10]。

2. 高挥发分及低/痕量有机污染土壤

高挥发分或低/痕量有机污染土壤通常需要先添加辅助燃料后进行阴燃修复。例如, 全氟和多氟烷基 (perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, PFAS) 污染土壤中, PFAS 含量通常为纳克至微克/每千克土壤, 该痕量有机物提供的热值不足以达到其去除所需的峰值温度^[25]。 S_N 为 10% 的三氯乙烯 (TCE) 仍无法在无辅助燃料添加情况下实现 TCE 污染土壤的阴燃自维持^[26]。

目前, 土壤阴燃研究中常用辅助燃料包括植物油、活性炭和稻糠等。Salman 等^[26]通过实验验证了采用六种不同植物油及其乳化形态作为辅助燃料, 在挥发性 NAPL 污染土壤阴燃修复中的可行性。尽管六种植物油具有相近热值 (约 39.5 MJ/kg), 但其黏度随温度的变化行为显著影响阴燃过程的进行。在另一项研究中, 高位发热量约 31 MJ/kg 的 GAC 作为辅助燃料, 可在 3% 的添加量下使得土壤阴燃达到 1000℃ 的峰值温度^[25]。同时, GAC 粉末可以通过泵入地下避免土壤开挖的添加方式, 为低热值污染场地的阴燃修复提供了可行性^[59]。此外, 在以稻糠为辅助燃料的 Cr(VI) 污染土壤阴燃实验中, 14%~33% 稻糠掺混比下阴燃峰值温度为 355~448℃^[14]。综上, 液态辅助燃料可能会随着温度升高而黏度降低并向下迁移; 其添加含量受限于多孔介质孔隙率, 对阴燃性能的影响更为复杂和多维^[10]。GAC 因热值高、粒径小 (约 1 mm)、组分以固定碳为主, 所以少量掺混即可满足阴燃自维持的能量需求, 并不改变床料的固有渗透性^[24]。稻糠等颗粒状生物质不仅成本低、来源广, 而且不增加碳排放, 是一种理想的辅助燃料类型。