

DOI: 10.11766/trxb202507080334

CSTR: 32215.14.trxb202507080334

王冀星, 徐宝柱, 黎蕾, 杜文强, 李巨峰, 张晓飞, 翁艺斌, 徐峰, 郭书海, 邹佳婧, 向赓, 邵志国. 典型石油污染黏土矿物的热脱附差异与机制研究[J]. 土壤学报, 2026,

WANG Jixing, XU Baozhu, LI Qiang, DU Wenqiang, LI Jufeng, ZHANG Xiaofei, WENG Yibin, XU Feng, GUO Shuhai, ZOU Jiajing, XIANG Geng, SHAO Zhiguo. Study on Thermal Desorption Difference and Mechanism of Typical Petroleum-contaminated Clay Minerals[J]. Acta Pedologica Sinica, 2026,

## 典型石油污染黏土矿物的热脱附差异与机制研究\*

王冀星<sup>1, 2</sup>, 徐宝柱<sup>3†</sup>, 黎蕾<sup>4</sup>, 杜文强<sup>4</sup>, 李巨峰<sup>1</sup>, 张晓飞<sup>1</sup>, 翁艺斌<sup>1</sup>,  
徐峰<sup>4</sup>, 郭书海<sup>5</sup>, 邹佳婧<sup>1</sup>, 向赓<sup>1</sup>, 邵志国<sup>1†</sup>

(1. 石油石化污染控制与处理国家重点实验室, 中国石油安全环保技术研究院有限公司, 北京 102206; 2. 华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206; 3. 中国石油锦西石化公司, 辽宁葫芦岛 125001; 4. 中国石油乌鲁木齐石化公司, 乌鲁木齐 830019; 5. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016)

**摘要:** 热脱附技术广泛应用于石油污染土壤修复, 不同类型黏土矿物组成的石油污染土壤热脱附特性存在较大差异, 对工艺参数确定和脱附效果产生较大影响。为明晰不同石油污染黏土矿物的热脱附差异与机制, 指导热脱附工程应用参数的确定, 研究了蒙脱石、绿泥石和高岭土三种矿物配置石油污染土壤的热脱附动力学特性, 对其微观结构进行表征, 探究热脱附差异机制及影响因素。结果表明, 三类污染矿物的热脱附可分为三个阶段, 阶段 I (30~110 °C) 蒙脱石与绿泥石为三维扩散脱附机制, 高岭土为一级动力学脱附机制, 活化能分别为 58.64、124.96、75.22 kJ·mol<sup>-1</sup>, 阶段 II (110~370 °C) 和阶段 III (370~520 °C) 三者均为一级动力学机制。黏土矿物的理化特性和微观结构是导致热脱附特性差异的主要原因: 蒙脱石以共沸汽提、导流扩散、催化裂解和层间结构吸附作用为主, 整体促进了石油烃热脱附; 绿泥石的影响机制为物理阻隔和催化裂解作用, 低于 200 °C 时呈现抑制作用, 200 °C 以上促进了石油烃热脱附; 高岭土的影响机制主要是化学吸附作用, 整体抑制了石油烃热脱附。本研究为不同类型黏土矿物石油污染土壤热脱附工艺参数的确定提供了理论指导。

**关键词:** 黏土矿物; 热脱附; 催化裂解; 导流扩散; 层间吸附; 石油污染

中图分类号: TH3 文献标志码: A

## Study on Thermal Desorption Difference and Mechanism of Typical Petroleum-

\*国家重点研发计划项目课题 (2018YFC1801900) 和中石油科技攻关项目 (2025ZG73, 2023ZZ1303) 资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2018YFC1801900) and the Scientific Research and Technology Development Program, CNPC (Nos. 2025ZG73 and 2023ZZ1303)

†通讯作者 Corresponding author, E-mail: liangw-jx@petrochina.com.cn; shaozhiguo003@163.com

作者简介: 王冀星 (1996—), 男, 河北张家口人, 博士研究生, 主要从事 CO<sub>2</sub> 地质封存环境迁移转化模拟和 CO<sub>2</sub> 地质封存泄漏环境监测方面的研究工作。E-mail: wangjx\_ncepu@163.com

收稿日期: 2025-07-08; 收到修改稿日期: 2026-03-13; 网络首发日期 (www.cnki.net):

**contaminated Clay Minerals**

WANG Jixing<sup>1, 2</sup>, XU Baozhu<sup>3†</sup>, LI Qiang<sup>4</sup>, DU Wenqiang<sup>4</sup>, LI Jufeng<sup>1</sup>, ZHANG Xiaofei<sup>1</sup>, WENG Yibin<sup>1</sup>, XU Feng<sup>4</sup>, GUO Shuhai<sup>5</sup>, ZOU Jiajing<sup>1</sup>, XIANG Geng<sup>1</sup>, SHAO Zhiguo<sup>1†</sup>

(1. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, CNPC Research Institute of Safety & Environment Technology, Beijing 102206, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 3. CNPC Jinxi Petrochemical Company, Huludao, Liaoning 125001, China; 4. CNPC Urumqi Petrochemical Company, Urumqi 830019, China; 5. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** 【Objective】 Thermal desorption technology is widely applied in the remediation of petroleum-contaminated soil. However, the significant differences in the thermal desorption characteristics due to different types of clay mineral, significantly impact the setting of process parameters and the efficiency of thermal desorption. Thus, this study aims to clarify the differences in thermal desorption mechanisms among various petroleum-contaminated clay minerals and to guide the determination of application parameters for thermal desorption engineering. 【Method】 In this study, contaminated soil with typical clay minerals including montmorillonite, chlorite and kaolinite were prepared to investigate the thermal desorption kinetic properties, and characterize their microstructures to explore the differences in thermal desorption and the influencing factors. 【Result】 The results showed that the thermal desorption of three contaminated soil could be divided into three stages. Phase I (30 °C-110 °C), in this phase, montmorillonite and chlorite exhibited a three-dimensional diffusion desorption mechanism, while kaolinite followed a first-order kinetic desorption mechanism. The activation energies ( $E_a$ ) were 58.64, 124.96, and 75.22 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively. Phases II (110 °C-370 °C) and III (370 °C-520 °C) followed a first-order kinetic mechanism. 【Conclusion】 The physicochemical properties and microstructure of clay minerals are the main parameters accounting for the differences in their thermal desorption characteristics. Montmorillonite mainly relied on azeotropic stripping, diversion diffusion, catalytic cracking, and interlayer structure adsorption, which promoted the thermal desorption of petroleum hydrocarbons. The influencing mechanism of chlorite involved physical barrier and catalytic cracking, showing an inhibitory effect at temperatures <200 °C. However, thermal desorption of petroleum hydrocarbons was promoted when the temperature was >200 °C. The influencing mechanism of kaolinite was mainly chemical adsorption, which generally inhibited the thermal desorption of petroleum hydrocarbons. This study provides theoretical guidance for determining the thermal desorption process parameters of petroleum-contaminated soils containing different types of clay minerals.

**Key words:** Clay minerals; Thermal desorption; Catalytic cracking; Diversion diffusion; Interlayer adsorption; Petroleum contamination

目前,我国石油年产量已超 1.8 亿 t, 每年约有 7 万 t 石油渗入土壤, 原油通过迁移转化机制在土壤中以多种形态赋存<sup>[1]</sup>, 土壤石油污染问题严峻<sup>[2-3]</sup>。主流的石油污染土壤修复技术包括生物法<sup>[4-6]</sup>、化学法<sup>[7]</sup>和热脱附法<sup>[8-9]</sup>三类。其中, 热脱附法具有效率高、周期短、对物料适应性强等优点, 被广泛应用<sup>[10]</sup>。但是, 石油污染土壤类型复杂<sup>[11-12]</sup>, 为保证处理效果达标, 容易导致热脱附处理后过度热解结焦和能耗增加的问题, 影响修复效果和系统稳定性, 制约了热脱附技术的推广, 亟须开展热脱附机制和工艺参数优化研究。

当前国内外研究表明, 土壤岩性是影响热脱附效果的主要因素<sup>[13]</sup>。傅海辉等<sup>[14]</sup>研究表明, 土壤中黏土含量增高会降低脱附率, 原因在于黏土颗粒具有较高的比表面积与丰富的微孔结构, 增强了对石油烃的物理吸附, 并且黏土表面的羟基 (-OH)、硅氧烷 (Si-O-Si) 等官能团可与石油烃中的极性组分 (如芳烃、胶质) 发生化学吸附。此外, 高比例黏土土壤的渗透性较差, 阻碍热脱附载气的流通。傅海辉等<sup>[14]</sup>研究结果表明, 多溴二苯醚污染土壤中污染物的去除率随土壤粒径的增大而增加。

Falciglia 等<sup>[15]</sup>发现,粗颗粒土壤(500~840  $\mu\text{m}$ )中柴油的脱附效率最快。但 Qi 等<sup>[16]</sup>处理多氯联苯污染土壤,发现细颗粒(<250  $\mu\text{m}$ )的脱附效率要高于粗颗粒(420~821  $\mu\text{m}$ )。综上所述,当前在土壤粒径对热脱附效果的影响方面的研究结论存在差异,原因在于已有研究对污染土壤中土壤类型的影响认识仍存在不足<sup>[17]</sup>,由于土壤矿物组成未得到严格控制,不同类型矿物的理化特性与微观结构差异显著,相同粒径范围的土壤可能包含不同比例的黏土矿物,例如,细颗粒土壤若以蒙脱石为主,其层间结构可能促进污染物扩散;若以高岭土为主,则会因强化学吸附而抑制脱附。

基于当前研究在黏土矿物对热脱附处理石油污染土壤的影响机制方面存在的不足,本研究以高岭土、蒙脱石和绿泥石三类典型黏土矿物制备石油污染土壤,通过考察其热失重特性,建立热脱附动力学模型,以脱附活化能表征原油从矿物颗粒表面脱附的潜力,通过对产物和矿物结构的分析,探究原油在黏土表面的作用机制,为热脱附工艺参数的差异性提供理论解释。

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试材料

本实验采用市售纯度为 99%的高岭土、蒙脱石和绿泥石三类黏土矿物,基本性质见表 1,分别置于 105  $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 4 h,取出后放入干燥器中备用。原油取自天津大港油田,基本性质见表 2。将其分别与高岭土、蒙脱石和绿泥石以质量比 1:3 比例混合。由于原油流动性较差,难以直接与黏土均匀混合,因此,预先在已称重的原油中加入分析纯级别正己烷,充分振荡分散原油,然后再与黏土混合,制备石油污染黏土矿物样品。将三类含有正己烷的石油污染黏土样品在常温下的通风设备中均质化 7 d,确保混合均匀且正己烷完全挥发。将均质处理后的石油污染黏土矿物密封,避光置于 -20  $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。

表 1 黏土矿物基本性质

Table 1 Basic properties of clay minerals

黏土类型 Clay types	比表面积 Specific surface area/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	平均孔径 Average pore diameter/nm	平均孔体积 Average pore volume/( $\text{cc}\cdot\text{g}^{-1}$ )
高岭土 Kaolinite	2.074	1.126	0.004
蒙脱石 Montmorillonite	72.27	3.969	0.123
绿泥石 Chlorite	22.55	3.969	0.041

表 2 原油基本性质

Table 2 Basic properties of crude oil

样品 Sample	饱和烃 Saturated hydrocarbons/( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	芳香烃 Aromatic hydrocarbons/( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) <sup>1)</sup>	胶质沥青质 Resins and asphaltenes/( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	密度 Density/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	黏度 Viscosity/( $\text{mpa}\cdot\text{s}$ )
试验原油 <sup>①</sup>	718.4	116.5	165.0	0.925	97.87

①Experimental crude oil.

### 1.2 热失重-质谱(TG-MS)分析

热失重-质谱分析(STA449F5, NETZSCH(耐驰),德国)关键操作参数包括:样品质量为 10.0 $\pm$ 0.3 mg,保护气为高纯 Ar (99.999 %),升温速率为 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,质谱采用多离子检测(MID)方法检测。

### 1.3 X 射线衍射 (XRD) 分析

X 射线衍射仪 (BrukerD8 Advance 型, Bruker (布鲁克), 美国) 关键操作参数包括: 采用铜靶 (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) 作为射线源, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 采用连续扫描模式, 扫描范围 ( $2\theta$  角) 设定为  $5^\circ\sim 85^\circ$ , 扫描步长  $0.02^\circ$ , 每步停留时间 1.2 s。

### 1.4 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

采用场发射环境扫描电子显微镜 (FEI Quanta 200F 型, OPTON (欧波同), 美国), 为确保高质量成像, 样品经过如下严格前处理和制备。关键操作参数为: 样品液氮冷冻干燥处理, 而后再将制备好的样品使用喷金处理。

### 1.5 氮气吸附脱附测试

样品的比表面积、孔结构和吸脱附曲线通过物理吸附仪 (Quantachrome Instruments IQ 型, Quantachrome Instruments (康塔), 美国) 进行表征。关键操作参数为: 在  $200^\circ\text{C}$  条件下进行真空脱气处理, 之后再行氮气吸附与脱附测试。样品微孔、介孔的比表面积通过密度泛函理论 (DFT) 计算; Barret-Joyner-Halenda 法 (BJH) 与 Horvath-Kawazoe 法 (HK) 分别计算微孔和介孔的孔体积。

### 1.6 热脱附动力学分析

动力学分析可以揭示反应温度和时间对热脱附过程的影响, 本文采用模型拟合方法进行动力学分析。基本动力学公式如下所示:

一级动力学 ( $C_1$ ):

$$f(\alpha) = 1 - \alpha \quad (1)$$

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad (2)$$

二级动力学 ( $C_2$ ):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^2 \quad (3)$$

$$g(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} - 1 \quad (4)$$

三级动力学 ( $C_3$ ):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^3 \quad (5)$$

$$g(\alpha) = \frac{1}{2}[(1 - \alpha)^{-2} - 1] \quad (6)$$

一维扩散 ( $D_1$ ):

$$f(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{-1} \quad (7)$$

$$g(\alpha) = \alpha^2 \quad (8)$$

二维扩散 ( $D_2$ ):

$$f(\alpha) = \left(\frac{3}{2}\right)(1 - \alpha)^{2/3}[11 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1} \quad (9)$$

$$g(\alpha) = \alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) \quad (10)$$

三维扩散 ( $D_3$ ):

$$f(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{-1} \quad (11)$$

$$g(\alpha) = \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 \quad (12)$$

式中,  $\alpha$  表示转化率, %;  $f(\alpha)$  是反应机理函数,  $g(\alpha)$  为  $f(\alpha)$  的积分形式。鉴于热脱附存在多个失重特征不同阶段, 若采用单一模型拟合则整体过程误差较大, 故分三阶段独立进行动力学拟合分析。具体方法是将热失重分析 (TG) 所得各阶段试样质量随温度 ( $T$ ) 变化数据, 绘制  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  相对于  $1/T$  的数据点, 对每组数据进行线性回归分析。采用普通最小二乘法 (OLS) 建立线性模型。不同机理模

型的适用性通过拟合优度 ( $R^2$ ) 评估, 当某一模型的  $R^2 \geq 0.98$  时, 则认为其能很好地描述该阶段的热脱附动力学行为, 进而筛选出最优模型并获取动力学参数。

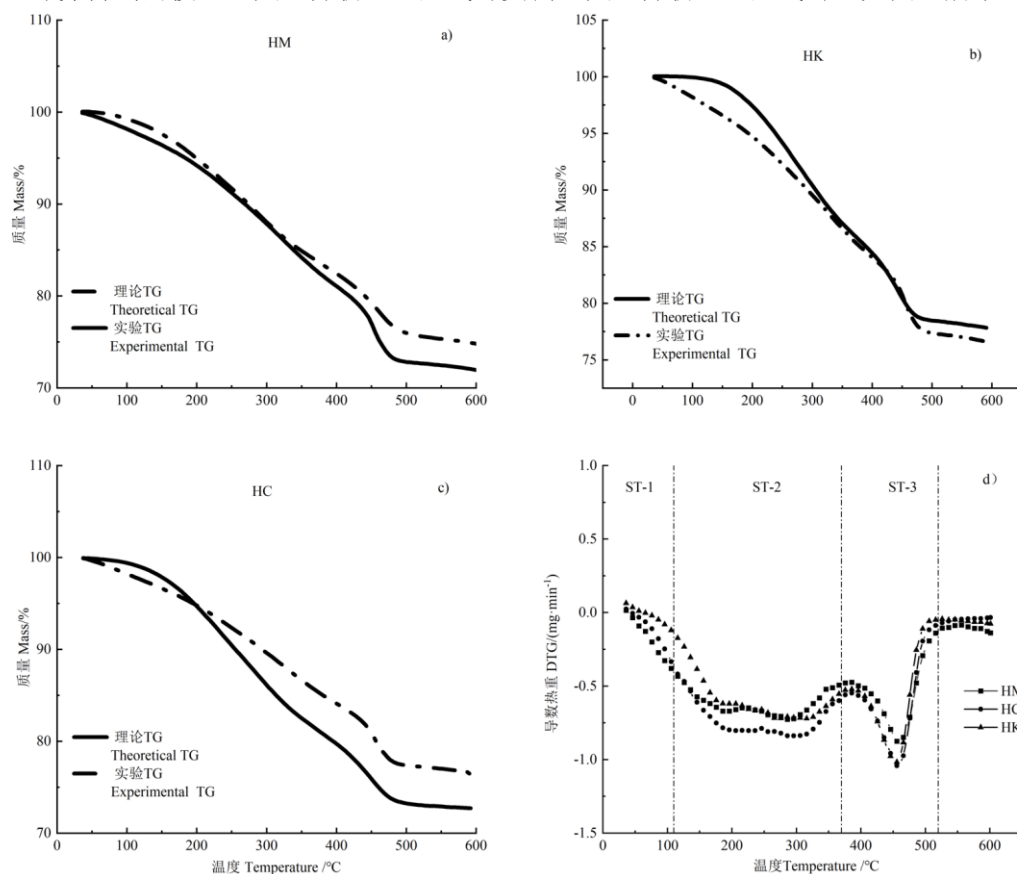
### 1.7 土壤理化性质分析

将市售纯度为 99% 的高岭土、蒙脱石和绿泥石三类黏土矿物及原油样品进行基本理化性质测定。具体包括: 含水率采用差量法测定, 参考标准为 HJ 613—2011《土壤干物质和水分的测定 重量法》; 含油率采用红外分光光度法测定, 依据 HJ 637—2018《水质石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》; 土壤粒径组成使用激光粒度仪分析, 参照美国制土壤质地分类标准(USDA Soil Texture Classification); 四组分通过萃取法测定, 遵循 NB/SH/T 0509—2010《石油沥青四组分测定法》; 比表面积、孔径和孔容积采用吸附法检测, 执行 GB/T 19587—2017 气体吸附 BET 法标准<sup>[18]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石油污染黏土矿物热失重差异特性

为阐述黏土矿物对石油热脱附的促进或抑制作用, 本文引入热脱附“理想模型”, 假设矿物颗粒与石油分子间无相互作用, 达到石油组分挥发温度即可从固相表面剥离脱附。以“理想模型”热脱附曲线作为基准, 判定黏土矿物对热脱附促进或抑制作用。计算方法如下: 分别测定试验原油和黏土矿物的热失重曲线, 针对每一类混合得到的石油污染黏土矿物, 将其中原油与纯黏土矿物的热失重曲线数据乘各自所占质量百分比后加和, 得到了一条新的热失重曲线, 并与污染土样的实测热失重曲线比较, 若实际脱附量大于模型脱附量, 则表明黏土矿物可促进石油的脱附, 反之则体现抑制作用。计算得到的模型热失重分析 TG 曲线与实测热失重分析 TG 曲线对比如图 1 所示。



注: HM, 原油-蒙脱石; TG, 热失重分析; HK, 原油-高岭土; HC, 原油-绿泥石; ST-1, 阶段一; ST-2, 阶段二; ST-3, 阶段三。下同。Note: HM, Crude petroleum - montmorillonite; TG, Thermogravimetry; HG, Crude petroleum - kaolinite; HC, Crude petroleum - chlorite; ST-1, Stage-1; ST-2, Stage-2; ST-3, Stage-3. The same below.

图 1 石油污染黏土矿物热失重曲线 (a. HM, b. HK, c. HC, d. 含油矿物土壤热失重速率曲线)

Fig. 1 Thermogravimetric curves of petroleum-contaminated clay minerals (a. HM, b. HK, c. HC, d. Thermal weight loss rate curve of petroleum-bearing mineral soil)

不同阶段、不同类型矿物对原油脱附的影响不同。脱附全过程原油-蒙脱石的实测失重曲线位于计算失重曲线下方,说明蒙脱石可促进石油的脱附。而原油-高岭土脱附全过程的实测失重曲线基本位于计算失重曲线上方,说明高岭土对原油脱附起到了抑制作用。与前两者不同,原油-绿泥石在脱附初期的实测失重曲线高于计算曲线,表明低温条件下,原油-绿泥石抑制了油品的脱附,高于 110℃ 时逐渐转变为促进作用。已有研究<sup>[19]</sup>的石油污染黏土矿物热失重曲线与图 1 相似,在 500℃ 左右质量不再发生变化。

由图 1d 可以看出,三种类型黏土矿物均呈现一个脱附速率上升阶段和两个显著脱附峰。可将热脱附过程分为三个阶段:第一阶段(ST-1) 30~110℃,为轻组分挥发阶段,失重主要由水分及低沸点组分挥发导致;第二阶段(ST-2) 110~370℃,为轻组分挥发和裂解阶段,逐渐进入沸腾挥发期,脱附速率显著增加,随后脱附速率趋向平稳,以石油烃裂解为主要脱附方式<sup>[20]</sup>;第三阶段(ST-3) 370~520℃,为重组分挥发和裂解阶段,高温下挥发与裂解反应更为剧烈,但随着原油总量的减少,脱附效率呈现先快速提升后降低趋势。

## 2.2 石油污染黏土矿物热脱附动力学模型

由于不同温度区间石油从矿物颗粒的脱附特性存在差异,不适宜采用单一动力学模型描述脱附全过程,本文分别对三种矿物热脱附各阶段的失重曲线进行拟合,计算各阶段平均反应活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ , 计算结果如表 3 所示。

表 3 不同类型石油污染矿物土壤热脱附动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of thermal desorption for different types of petroleum-contaminated mineral soils

样品名称 Sample name	阶段 Stage	反应活化能 $E_a$ /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	指前因子 A 的自然对数 lnA	校正决定系数 $R^2_{adj}$	动力学机制 Kinetic mechanism
原油-蒙脱石 Crude petroleum-montmorillonite	1	58.64	16.63	0.995 9	D <sub>3</sub>
	2	30.42	4.49	0.983 8	C <sub>1</sub>
	3	134.78	44.76	0.990 9	C <sub>1</sub>
原油-高岭土 Crude petroleum-kaolinite	1	75.22	24.07	0.980 4	C <sub>1</sub>
	2	37.66	22.58	0.981 2	C <sub>1</sub>
	3	141.70	22.57	0.990 3	C <sub>1</sub>
原油-绿泥石 Crude petroleum-chlorite	1	124.96	41.34	0.999 0	D <sub>3</sub>
	2	29.93	4.42	0.981 4	C <sub>1</sub>
	3	126.84	19.76	0.986 1	C <sub>1</sub>

注: D<sub>3</sub>, 三维扩散; C<sub>1</sub>, 一级动力学。Note: D<sub>3</sub>, Three-dimensional diffusion; C<sub>1</sub>, First-order kinetics.

ST-1 阶段原油-蒙脱石与原油-绿泥石脱附动力学均为三维扩散机制,表明传质过程对脱附效果影响显著,黏土矿物的结构特性对脱附效果起主导作用。而原油-高岭土在该阶段为一级动力学反应

机制,表明石油组分的脱附需要克服与高岭土颗粒间较高的化学吸附能垒。蒙脱石层间距大,层间膨胀结构形成导流通道,显著降低传质阻力,因此,其活化能最低( $58.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。绿泥石层间氢键结合、孔隙密实,物理阻隔增大了传质阻力,故活化能最高( $124.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。高岭土因其极性铝氧烷表面强化化学吸附,需克服高能垒。

ST-2 阶段三类污染矿物均为一级动力学反应机制,且该阶段石油污染的蒙脱石、高岭土和绿泥石的  $E_a$  相较于 ST-1 显著下降,仅分别为 ST-1 的 23.95%、51.87% 和 26.05%。在恰克拉巴蒂-罗伊拟合法(C-R)中,表观活化能是转化率的函数,由转化率决定<sup>[21]</sup>。该阶段热脱附温度较高,能够使更多轻质组分从颗粒内部向外部挥发,转化率也会随之提升,因此活化能均降低。绿泥石活化能最低( $29.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),其密实结构在中高温抑制了轻组分再吸附,而弱催化作用促进裂解。蒙脱石催化作用显现,酸性位点催化烷烃裂解,降低重组分脱附能垒。高岭土活化能较高( $37.66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),因其具有一定的化学吸附作用而能够持续抑制石油烃脱附。

ST-3 阶段三类污染矿物均为一级动力学机制,且  $E_a$  均高于 ST-2 阶段。导致该现象发生的原因是该阶段存在 C-C 和 C-H 的断裂、环烷烃与芳香烃的脱氢、开环以及缩聚等过程<sup>[22]</sup>,需要克服较高的活化能壁垒。蒙脱石与绿泥石具有一定的催化活性,因此,二者的活化能显著低于高岭土。而高岭土的铝氧烷表面键合极性分子主导对石油烃分子的化学吸附,抑制重质烃脱附效率。

蒙脱石、高岭土和绿泥石三阶段的平均热脱附活化能分别为 74.61、84.86、93.91  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。孔德辉<sup>[9]</sup>的研究中,取自油田的长期污染场地土壤的热脱附活化能为 219.73  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,而人工配制的石油污染黏土热脱附活化能为 155.09  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,与本文计算结果相近。对比活化能可知,人工配制的石油污染黏土由于风化时间短,轻组分未大量流失,因此活化能显著较低,然而孔德辉<sup>[9]</sup>的研究中并未对黏土矿物组分做进一步分析,无法明确具体黏土矿物种类的影响。

## 2.3 黏土矿物理化特性对热脱附效果的影响

**2.3.1 矿物晶体结构特征对热脱附影响机制** 图 2 为蒙脱石、绿泥石和高岭土的 XRD 测试结果和文献中对应的参考结果。

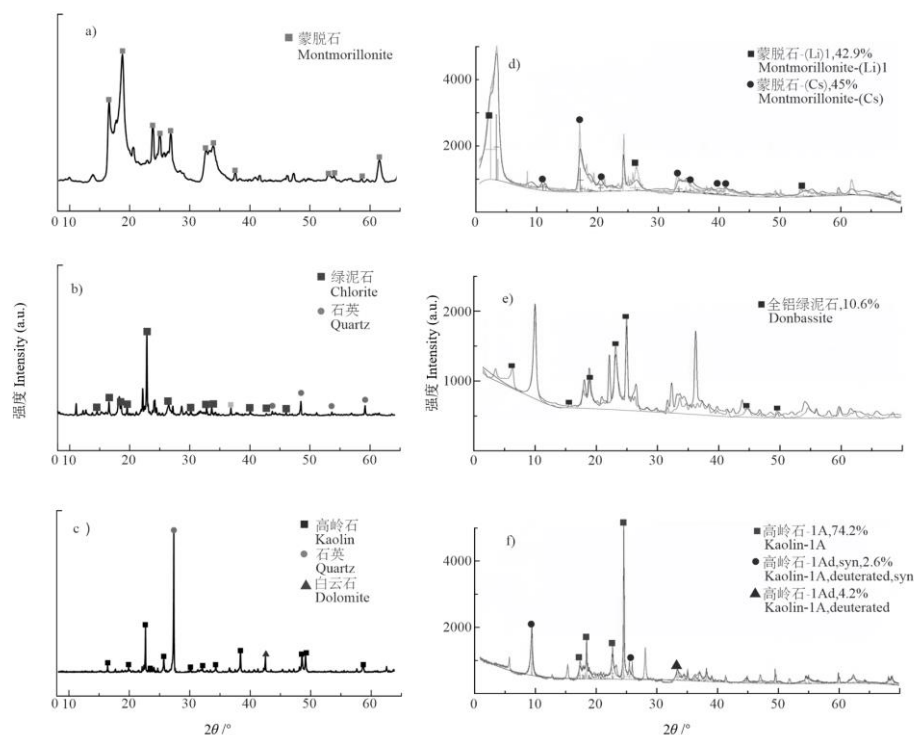


图2 样品 (a. 蒙脱石, b. 绿泥石, c. 高岭土) X 射线衍射 (XRD) 谱图以及参考文献<sup>[23]</sup>XRD 谱图 (d-f)  
 Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) patterns of samples (a. Montmorillonite, b. Chlorite, c. Kaolinite) and XRD in reference<sup>[23]</sup>(d-f)

三种黏土矿物均属典型层状硅酸盐<sup>[24]</sup>。黏土矿物由硅四面体层 (T) 或铝八面体层 (O) 组成, 称之为硅氧烷层与铝氧烷层<sup>[25]</sup>。其中, 蒙脱石为四面体-八面体-四面体组成的 2:1 型层状结构, 单元层组成为 TOT, 外表面均为硅氧烷<sup>[26]</sup>。层与层之间依靠范德华力吸附, 结合力较弱。且层间发生广泛的离子交换, 具备吸水膨胀等特性<sup>[24]</sup>。一旦黏土与水接触, 其层间距会增加, 从而形成气体扩散通道, 这有利于油气分子的扩散和运移, 同时降低了油气扩散的物理屏障阻力。而且水分受热会与原油的挥发形成“共沸”与“汽提”, 促进石油的脱附<sup>[27]</sup>。随着温度升高, 颗粒内部吸附水逐步挥发, “共沸”与“汽提”作用减弱, 石油烃脱附动力减小。此时, 石油组分裂解挥发逐渐成为主要脱附方式, 但气态小分子可能进入层间结构导致二次吸附<sup>[28]</sup>, 降低了对热脱附的促进效果。绿泥石为 2:1 型 TOT 层状结构, 但单元层是由四面体-八面体-四面体构成的 2:1 层和单层的八面体组成, 单元层之间靠氢键结合, 无层间膨胀结构<sup>[24]</sup>, 微观孔隙相对密实, 物理阻隔作用明显, 抑制了石油烃扩散与脱附。绿泥石不具备可膨胀的层间结构, 这使得小分子气态烃可相对容易扩散脱离体系, 从而在一定程度上弥补了其表面积小、催化能力有限的不足。高岭土为八面体-四面体 1:1 型层状结构, 单元层组成为 TO, 存在硅氧烷和铝氧烷两种不同类型的表面<sup>[26]</sup>。极性分子与黏土矿物表面的金属络合, 形成化学吸附<sup>[29]</sup>, 易被铝氧烷表面的羟基吸附, 而非极性化合物优先吸附在硅氧烷表面<sup>[25]</sup>。含极性基团的石油烃分子在高岭土颗粒表面易吸附于铝氧烷形成稳定的化学键, 发生化学吸附, 增加了脱附难度。而且, 层间依靠氢键连接, 键能高, 结合紧密, 微观结构密实, 缺少活性位点, 催化能力弱<sup>[30]</sup>。

**2.3.2 石油烃裂解特性** 采用热失重-气质联用对三种矿物的石油污染土壤样品进行测试分析, 考察不同温度下脱附气中低碳数气态烃类 (C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>) 的释放规律, 进而探求热脱附过程石油烃裂解反应机制, 如图 3 所示。

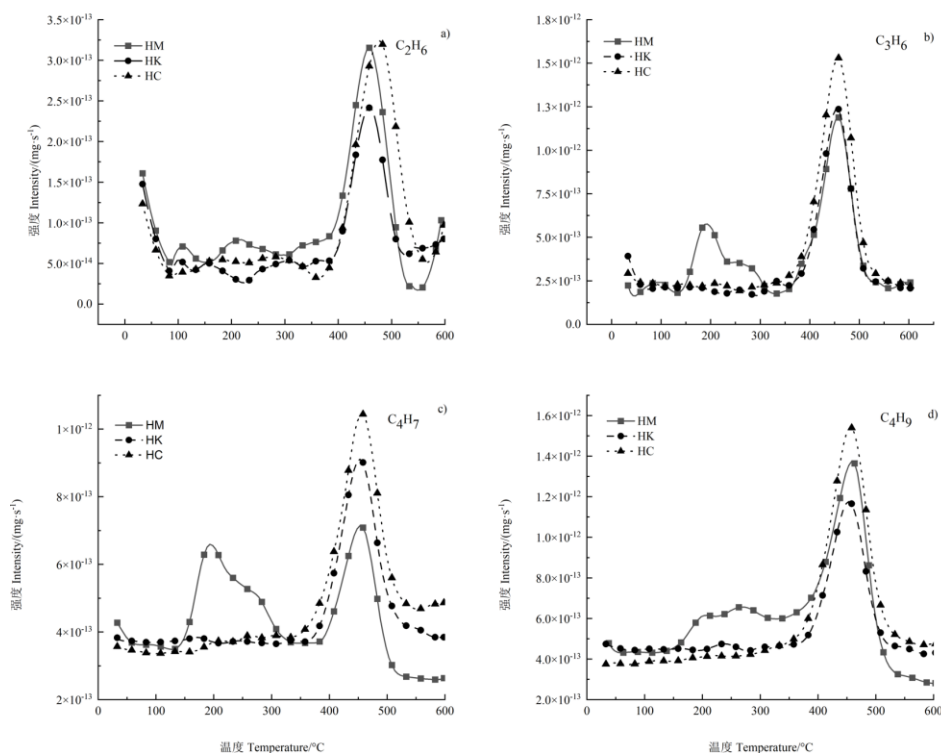


图3 石油污染矿物土壤在热脱附过程中的气态烃释放曲线

Fig. 3 Release curves of gaseous hydrocarbons from petroleum-contaminated mineral soils during thermal desorption

原油-蒙脱石、原油-高岭土和原油-绿泥石在热脱附过程中释放的四种气态烃规律基本一致，温度大于 360 °C，所有样品的气态烃释放强度随着温度的升高显著增加，在 450 °C 附近达到最大，随着温度的持续升高，释放强度迅速降低，大于 550 °C 后轻质气态烃释放过程基本结束。原油-蒙脱石在低温区域（150~320 °C）存在一个相对明显的气体释放峰，说明蒙脱石样品在 300 °C 以下即可发生裂解反应。通常认为，石油烃吸附在黏土矿物表面上，在中低温（ $\leq 350$  °C）时发生的裂解主要依靠催化作用<sup>[31]</sup>。因此，可推测蒙脱石对石油烃具有较强的催化裂解能力。而绿泥石和高岭土样品均在 400 °C 以上检测出低分子气态烃，二者对石油烃催化裂解作用有限。这可能是因为蒙脱石具备可膨胀的层间结构<sup>[24]</sup>，层间的吸附水和碱金属阳离子提供了酸性点位，且较大的比表面积提供了丰富的催化反应场所。烷烃分子在蒙脱石酸性位点的催化作用下形成正碳离子<sup>[32]</sup>，使蒙脱石拥有更强的催化能力<sup>[31]</sup>。

**2.3.3 孔隙结构与扩散机制** 为了考察三种矿物微观结构对脱附差异特性的影响机制，分别测试高岭土、绿泥石和蒙脱石的氮气吸附-脱附等温线，如图 4 所示，蒙脱石、绿泥石呈现出较宽且平缓上升的滞后环，呈现典型黏土类材料孔隙特征<sup>[26, 32]</sup>，高岭土滞后环更为陡峭、垂直、狭窄，兼具狭缝状孔隙和圆柱形孔隙特征<sup>[31-32]</sup>。蒙脱石的宽滞后环表明其发育连通性良好的狭缝状网络孔隙，为油气分子迁移提供了高效的“导流扩散”通道。绿泥石同为 H3 型，但其孔容积和比表面积更小，孔隙连通性较差，导致物理阻隔作用明显。高岭土的 H1/H3 混合型滞后环结合其最小的比表面积和孔体积，尤其是致密的微观结构，形成了强物理阻隔作用，限制了分子扩散，显著提高了 ST-1/2/3 活化能，并导致整体呈现抑制作用。

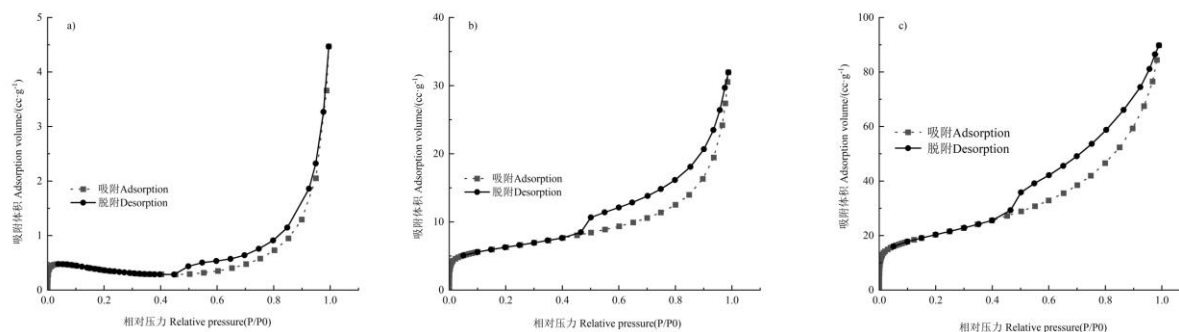


图4 高岭土、绿泥石和蒙脱石的氮气吸附-脱附等温线（a. 高岭土，b. 绿泥石，c. 蒙脱石）

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of kaolinite, chlorite and montmorillonite (a. Kaolinite, b. Chlorite, c. Montmorillonite)

采用 DFT 方法分别计算三种黏土矿物微孔和介孔的孔体积与表面积以及所占百分比（表 4）。采用 Barret-Joyner-Halenda 法 (BJH) 与 Horvath-Kawazoe 法 (HK) 分别测得了三种黏土矿物的微孔与介孔的平均孔径。蒙脱石的单位孔容和比表面积在三者中最大，其中，介孔对单位孔容和比表面积的贡献率分别为 91.48% 和 59.54%。高岭土的单位孔容和比表面积最低，仅为蒙脱石的 3.41% 和 2.49%，一方面，是因为高岭土介孔和微孔孔径较大，导致比表面积和总孔容积最小，另一方面，高岭土的层间距小于 N<sub>2</sub> 分子直径 (0.34 nm)，表明高岭土以粒间孔为主，孔隙结构单一，结构密实，而蒙脱石和绿泥石包括层间孔和粒间孔，孔隙结构更为丰富。蒙脱石丰富的层间空隙结构为石油烃的脱附提供了充分的“导流扩散”通道，从而提高了脱附效率。虽然绿泥石同样具有层间孔和粒间孔，但总比表面积和孔容积小，其孔隙结构较为密实，空间阻隔作用突出，增大了油气扩散物理阻

力, 抑制了石油脱附。高岭土抑制石油热脱附, 一方面是由于其微观孔隙单一, 结构密实, 比表面积最小, 油气扩散时的物理阻隔作用大; 另一方面, 密实的微观结构导致石油烃与活性位点接触概率有限, 难以发生催化反应<sup>[31]</sup>。

表 4 矿物层间距、平均孔径、孔体积、孔比表面积

样品名称 Sample name	层间距 Interlayer distance/nm	孔径 Pore size/nm		孔体积 Pore volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )		孔比表面积 Pore specific surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	
		微孔 <sup>①</sup>	介孔 <sup>②</sup>	微孔 <sup>①</sup>	介孔 <sup>②</sup>	微孔 <sup>①</sup>	介孔 <sup>②</sup>
		蒙脱石 <sup>③</sup>	0.57	0.653	3.414	0.0105	0.112 7
绿泥石 <sup>④</sup>	0.46	0.493	3.062	0.00385	0.03692	8.4673	9.6667
高岭土 <sup>⑤</sup>	0.01	1.302	9.666	0.0039	2.973×10 <sup>-4</sup>	0.93384	0.53206

①Micropores, ②Mesopores, ③Montmorillonite, ④Chlorite, ⑤Kaolinite.

## 2.4 石油污染黏土矿物脱附差异性机理

不同类型黏土矿物对石油热脱附特性的影响包括促进和抑制两方面: 热脱附促进作用机制包括: (i) 共沸汽提作用, (ii) 导流扩散作用, (iii) 催化裂解作用; 热脱附抑制作用机制包括: (i) 物理截留作用, (ii) 化学吸附作用, (iii) 层间吸附作用。以“热脱附理想模型”的脱附曲线为基准, 根据不同作用机制强弱作影响因素矢量图(图 5), 表征不同热脱附阶段黏土类型对热脱附特性的影响机制与作用强度。

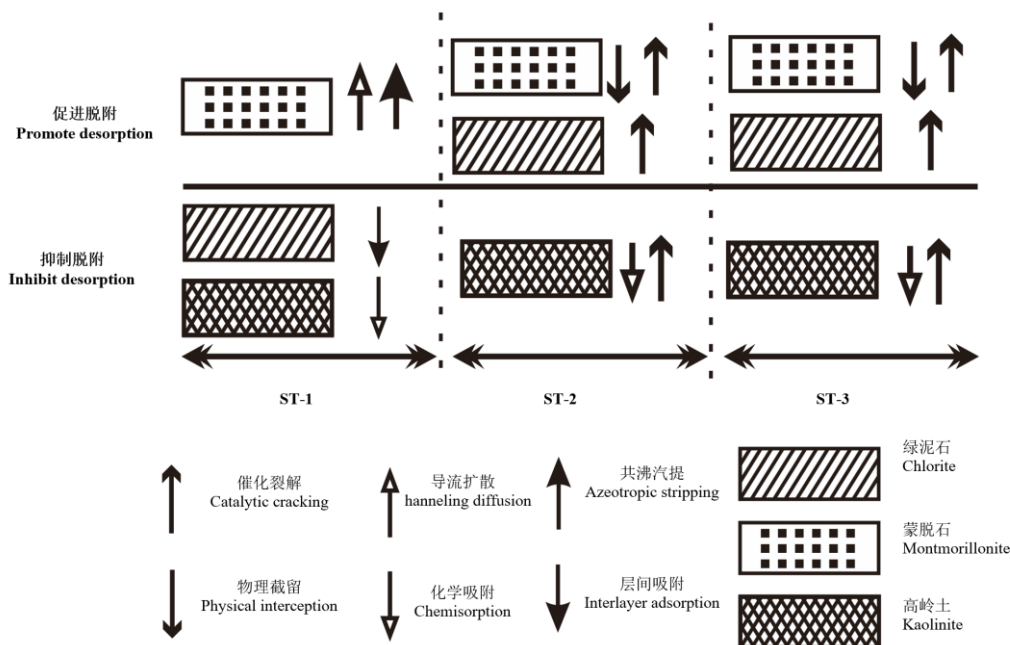


图 5 黏土矿物影响石油污染土壤热脱附机理示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the mechanism of thermal desorption of petroleum-contaminated soils influenced by clay minerals

石油污染黏土矿物热脱附特性受矿物结构、传质过程及化学反应的耦合控制, 分别呈现层间吸附/孔隙导流/共沸汽提、物理阻隔及催化裂解/化学吸附的热脱附特性, 绘制了图 5 所示的黏土矿物影响石油污染土壤热脱附机理图。结合黏土矿物的结构和热脱附结果分析可知, 首先层间结构主导了传质效率, 层间距由高到低依次为蒙脱石 (0.57 nm)、绿泥石 (0.46 nm)、高岭土 (0.01 nm),

此差异决定了轻组分扩散通道的有效性；其次，表面性质调控反应路径，蒙脱石酸性位促进烷烃裂解，具体表现为 300 °C 前气态烃释放，高岭土铝氧烷表面诱发化学吸附，导致较高的活化能，绿泥石低的比表面积导致气体催化性能差，仅在 ST-3 阶段能够裂解石油烃。

### 3 结论

石油污染黏土矿物热脱附可分为三个阶段，分别为 ST-1 轻质组分挥发阶段、ST-2 轻质组分挥发与裂解阶段、ST-3 重质组分挥发与裂解阶段。原油-蒙脱石与原油-绿泥石在 ST-1 脱附机制为三维扩散，原油-高岭土为一级动力学，该阶段活化能由低到高依次为原油-蒙脱石、原油-绿泥石、原油-高岭土，在 ST-2 与 ST-3 三者均遵循一级动力学反应机制，活化能由低到高依次为原油-绿泥石、原油-蒙脱石、原油-高岭土。黏土矿物理化特性和微观结构是导致热脱附特性差异的核心原因，蒙脱石巨大的孔容积和表面丰富的孔隙结构为石油烃催化裂解提供了有效的活性点位，350 °C 以下即呈现出一定的催化裂解能力，孔间结构与层间吸附水对油气的挥发起到了导流扩散和汽提共沸的作用，整体促进了石油烃热脱附；绿泥石孔隙结构相对密实，通过物理阻隔和催化裂解作用低温抑制、高温促进了石油烃热脱附；高岭土 1:1 型层状硅酸盐结构促进石油烃发生化学吸附，整体抑制了石油烃热脱附。本研究深入剖析了不同矿物类型的石油污染土壤热脱附特性差异化原因，揭示了黏土矿物类型对热脱附效果影响差异的机制，为热脱附工艺参数的确定提供了理论依据。

### 参考文献 (References)

- [1] Xu M, Zhang F Y, Sun L L, et al. Pollution characteristics, source analysis and correlation of biological factors of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of industrial areas in Beijing-Tianjin-Hebei Region[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2023, 32(11): 1952-1963. [许明, 张馥颖, 孙露露, 等. 京津冀地区工业区土壤中多环芳烃的污染特征、源解析及生物因子相关性[J]. 生态环境学报, 2023, 32(11): 1952-1963.]
- [2] Zhan H Y, Zhou Q X. Pollution characteristics, source-sink relationship and control countermeasures in Shengli Oilfield[J]. Chinese Journal of Ecology, 2023, 42(9): 2256-2265. [展海银, 周启星. 胜利油田石油开采场地污染特征、源汇关系与管控对策[J]. 生态学杂志, 2023, 42(9): 2256-2265.]
- [3] Tucci M, Viggi C C, Núñez A E, et al. Empowering electroactive microorganisms for soil remediation: Challenges in the bioelectrochemical removal of petroleum hydrocarbons[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 130008.
- [4] Mishra P, Kiran N S, Romanholo Ferreira L F, et al. New insights into the bioremediation of petroleum contaminants: A systematic review[J]. Chemosphere, 2023, 326: 138391.
- [5] Lim Z S, Wong R R, Wong C Y, et al. Bibliometric analysis of research on diesel pollution in Antarctica and a review on remediation techniques[J]. Applied Sciences, 2021, 11(3): 1123.
- [6] Singh N K, Choudhary S. Bacterial and archaeal diversity in oil fields and reservoirs and their potential role in hydrocarbon recovery and bioprospecting[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(42): 58819-58836.
- [7] Sun J X, Gou D X, Gao W, et al. Application of *in-situ* chemical oxidation technology in repairing petroleum hydrocarbon contaminated soil[J]. Shandong Chemical Industry, 2024, 53(21): 238-240. [孙佳星, 苟东晓, 高雯, 等. 原位化学氧化技术在石油烃污染土壤修复中的应用[J]. 山东化工, 2024, 53(21): 238-240.]
- [8] Wang J, Ma J C, Cheng D J, et al. Research on the effect of superheated steam desorption of petroleum hydrocarbon on soil pollution and its influencing factors[J]. Environmental Impact Assessment, 2025, 47(1): 84-89. [汪军, 马洁晨, 成德久, 等. 过热蒸汽脱附石油烃污染土壤效果及影响因子研究[J]. 环境影响评价, 2025, 47(1): 84-89.]

- [9] Li Y P, Fan B Y, Dong K R, et al. Experimental study on thermal remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soils[J]. Environmental Engineering, 2024, 42(4): 242-249. [李玉萍, 樊宝云, 董康冉, 等. 热脱附修复石油烃污染土壤室内试验研究[J]. 环境工程, 2024, 42(4): 242-249.]
- [10] Zeng W, Shu Q Y, Song S X, et al. Research progress on thermal desorption of VOCs from contaminated soil[J]. Applied Chemical Industry, 2025, 54(6): 1586-1592. [曾武, 舒群一, 宋树祥, 等. 污染土壤 VOCs 热脱附去除工艺研究进展[J]. 应用化工, 2025, 54(6): 1586-1592.]
- [11] Yan Z R, Huang J, Wan X S, et al. Physical properties, oil migration and remediation status of oil-contaminated soil in permafrost regions[J]. Research of Environmental Sciences, 2024, 37(6): 1336-1347. [晏忠瑞, 黄健, 万旭升, 等. 多年冻土区石油污染土物理性质、石油迁移及修复现状[J]. 环境科学研究, 2024, 37(6): 1336-1347.]
- [12] Zheng L. Research status of remediation technology of petroleum contaminated soil[J]. Chemical Engineering Management, 2023(27): 58-61. [郑澜. 石油污染土壤修复技术的研究现状[J]. 化工管理, 2023(27): 58-61.]
- [13] Hu M, Cui B H, Xiao B, et al. Insight into the *ex situ* catalytic pyrolysis of biomass over char supported metals catalyst: Syngas production and tar decomposition[J]. Nanomaterials, 2020, 10(7): 1397.
- [14] Fu H H, Huang Q F, Zhu X H, et al. Effects of soil particle size and organic matter content on thermal desorption of polybrominated diphenyl ether[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(7): 2769-2774. [傅海辉, 黄启飞, 朱晓华, 等. 土壤粒径及有机质对多溴二苯醚热脱附的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(7): 2769-2774.]
- [15] Falciglia P P, Giustra M G, Vagliasindi F G A. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(1): 392-400.
- [16] Qi Z F, Chen T, Bai S H, et al. Effect of temperature and particle size on the thermal desorption of PCBs from contaminated soil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(6): 4697-4704.
- [17] Qi Z F. Study on key influence factors during thermal desorption of PCBs contaminated soils and site application[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014. [祁志福. 多氯联苯污染土壤热脱附过程关键影响因素的实验研究及应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.]
- [18] Nonferrous Metals(SAC/TC 243), Particle Characterization including Sieving other Sizing Methods and Sieves(SAC/TC 168). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method: GB/T 19587-2017[S]. China Standards Press, 2017. [全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243), 全国颗粒表征与分检及筛网标准化技术委员会(SAC/TC 168). 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积: GB/T 19587-2017[S]. 中国标准出版社, 2017.]
- [19] Kong D H. Study on mechanism and kinetics of pyrolysis remediation of petroleum contaminated soil[D]. Dongying, Shandong: China University of Petroleum (Huadong), 2021. [孔德辉. 石油污染土壤热解修复机制与动力学研究[D]. 山东东营: 中国石油大学(华东), 2021.]
- [20] Zhou H. Investigation of pyrolysis characteristics of oil-contaminated drill cuttings[D]. Nanjing: Southeast University, 2017. [周浩. 含油钻屑的热解特性研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.]
- [21] Karimian M, Schaffie M, Fazaelpoor M H. Determination of activation energy as a function of conversion for the oxidation of heavy and light crude oils in relation to *in situ* combustion[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 125(1): 301-311.
- [22] Hao J H. Fundamental study on the thermochemical conversion of oil sand bitumen[D]. Dongying, Shandong: China University of Petroleum (Huadong), 2019. [郝俊辉. 油砂沥青热化学转化基础研究[D]. 山东东营: 中国石油大学(华东), 2019.]
- [23] Mohammed I, Al Shehri D, Mahmoud M, et al. A surface charge approach to investigating the influence of oil contacting clay minerals on wettability alteration[J]. ACS Omega, 2021, 6(19): 12841-12852.
- [24] Brigatti M F, Galán E, Theng B K G. Structure and mineralogy of clay minerals[M]//Handbook of clay science. Amsterdam: Elsevier, 2013: 21-81.
- [25] Tian S S, Erastova V, Lu S F, et al. Understanding model crude oil component interactions on kaolinite silicate and aluminol surfaces: Toward improved understanding of shale oil recovery[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(2): 1155-1165.

- [26] Schoonheydt R A, Johnston C T, Bergaya F. Clay minerals and their surfaces[M]//Surface and interface chemistry of clay minerals. Amsterdam: Elsevier, 2018: 1-21.
- [27] Ru X. Study on the experiment and molecular simulation of oil shale pyrolysis[D]. Changchun: Jilin University, 2013. [茹鑫. 油页岩热解过程分子模拟及实验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.]
- [28] Li S Y, Lin S J, Guo S H, et al. Catalytic effects of minerals on hydrocarbon generation in kerogen degradation[J]. Journal of the University of Petroleum, China (Natural Science Edition), 2002(1): 69-71, 74. [李术元, 林世静, 郭绍辉, 等. 矿物质对于酪根热解生烃过程的影响[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2002(1): 69-71, 74.]
- [29] Villabona-Estupiñan S, Rojas-Ruiz F A, Pinto-Camargo J L, et al. Characterization of petroleum compounds adsorbed on solids by infrared spectroscopy and mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(5): 5317-5330.
- [30] Pan B, Yin X, Iglauer S. A review on clay wettability: From experimental investigations to molecular dynamics simulations[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 285: 102266.
- [31] Hu M J, Cheng Z Q, Zhang M Y, et al. Effect of calcite, kaolinite, gypsum, and montmorillonite on Huadian oil shale kerogen pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(3): 1860-1867.
- [32] Xu Y H, Zuo Y F, Shu X T. An exploratory study on D-, F- and G-type  $\beta$ -scission reactions of carbenium ions over ZSM-5 zeolites[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2021, 37(5): 967-973. [许友好, 左严芬, 舒兴田. ZSM-5 分子筛上正碳离子发生 D、F 和 G 型  $\beta$  键断裂反应的探索研究[J]. 石油学报(石油加工), 2021, 37(5): 967-973.]

(责任编辑: 陈荣府)