

无机土壤修复剂对石油烃污染物治理机理研究与验证

刘锐锋

大庆石油管理局钻探工程公司试油测试公司, 吉林松原 138000

* 通信作者, 104732884@qq.com

收稿日期: 2020-11-17

摘要 为了解决油田开发中的石油烃土壤污染问题, 创新性地将氧化镁作为修复剂配方成分, 对其与粉煤灰、氧化钙配伍进行石油烃污染修复的可行性, 从机理方面进行了研究与分析, 认为氧化镁粉具有很大的比表面积和丰富的孔结构, 煤灰提供大量Al、Si等活性位点, 氧化镁与氧化钙的碱性作用, 会协同将石油烃吸附并形成稳定的化合物, 且该过程具有不可逆性, 从而达到石油烃污染土壤修复的目的。为了验证上述机理, 以吉林油田扶余和红岗采油厂原油为污染物, 通过调整3种成分的配比, 实验研究修复剂对石油烃污染土壤的修复效果, 结果表明: 对于扶余原油最佳复配质量比为氧化钙:氧化镁:粉煤灰=4:5:3, 对于红岗原油最佳复配质量比为氧化钙:氧化镁:粉煤灰=3:3:2, 修复效率在85%以上。通过机理研究与验证实验, 认为本研究的无机土壤修复剂对石油烃污染物具有很好的去除效果, 且修复剂成本低廉, 绿色环保, 是一种很有发展前景的石油烃污染土壤修复技术。

关键词 无机修复剂; 石油污泥; 固化吸附; 环境保护; 原位修复

Research and verification of the treatment mechanism of inorganic soil remediation agent for petroleum hydrocarbon pollutants

LIU Ruifeng

Oil Testing Company of Daqing Oilfield Drilling Engineering Company, CNPC, Songyuan 138000, Jilin, China

Abstract In order to solve the problem of petroleum hydrocarbon soil pollution in oilfield development, the feasibility of using magnesium oxide as a remediation agent formula component, and its compatibility with fly ash and calcium oxide for petroleum hydrocarbon pollution remediation, was studied. According to analysis, it is believed that magnesium oxide powder has a large specific surface area and rich pore structure. Coal fly ash provides a large number of active sites such as Al and Si. The alkaline effect of magnesium oxide and calcium oxide will synergistically adsorb petroleum hydrocarbons and form a stable mixture. The process is irreversible, so it achieves the purpose of remediation of petroleum contaminated soil. In order to verify the above mechanism, using crude oil from Fuyu and Honggang Oil Production Plants in Jilin Oilfield as pollutants, by adjusting the ratio of three components, the experimental study of the remediation effect of the remediation agent on petroleum contaminated soil shows that: the best ratio for Fuyu oil is calcium oxide: magnesium oxide: fly ash is 4:5:3. The best mixed mass ratio for Honggang crude oil is calcium oxide: magnesium oxide: fly ash 3:3:2, and the repair efficiency is 85%. Through mechanism research and verification experiments, it is believed that the inorganic soil remediation agent in this study has a good removal effect on petroleum hydrocarbon pollutants, and the remediation agent is low in cost and environmentally friendly, and is a promising

引用格式: 刘锐锋. 无机土壤修复剂对石油烃污染物治理机理研究与验证. 石油科学通报, 2021, 03: 516-523

LIU Ruifeng. Research and verification of the treatment mechanism of inorganic soil remediation agent for petroleum hydrocarbon pollutants. Petroleum Science Bulletin, 2021, 03: 516-523. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2021.03.042

petroleum hydrocarbon contaminated soil remediation technology.

Keywords inorganic repair agent; petroleum sludge; curing adsorption; environmental protection; in-situ remediation

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2021.03.042

0 前言

近年来,我国对土壤污染问题越来越重视。与大气污染、水污染的直观表现不同,土壤污染情况通常需要进行分析化验才能发现,因此引起了学者的广泛关注^[1-5]。在众多土壤污染问题中,石油烃污染是在石油开采、生产与运输过程中产生的一类土壤污染,是土壤污染的一种重要形式^[6-7],据不完全统计,全世界每年约有800万t石油污染物进入环境,有机污染土壤面积达 $8 \times 10^7 \text{ m}^2$,每年新污染土壤近1亿t,国内油田每年新增的石油烃污染土壤至少在100万t以上。

土壤修复是利用物理、化学或者生物等方法,将土壤中的污染物通过吸附、降解或者发生物理化学变化将污染物转化为无害物质的过程^[8-9]。利用微生物处理石油烃污染土壤效果较好、无二次污染,且费用相对较低,在发达国家属于较成熟的含油污泥处理技术^[4]。另一种广泛的处理方法是将污染土壤与修复剂进行混合,修复剂与石油烃发生物理化学反应达到去除目的^[8]。通过对石油烃污染土壤修复的多种方法进行综合对比,如表1所示,从适用范围、成本效益及可实施性等方面综合考虑,本研究选择无机修复技术,研究修复机理并开展验证实验。

1 修复机理

无机修复剂通常使用粉煤灰、石灰、水泥等无机材料作为添加剂^[10],但水泥具有固化作用,不适合用于土壤的修复。

粉煤灰是煤炭燃烧的副产品,由于其价格低廉、强度高和比表面积大等优点使得其在增大聚合物强度、污染环境净化和催化等领域占有一席之地^[16-17]。粉煤灰是由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 CaO 和 TiO_2 等组成的一种固体集合体,呈无定型疏松多孔蜂窝状结构聚集状态,具有较大比表面积和较高的表面能^[15];粉煤灰自身含有大量强吸附性能的活性基团(Si-O-Si 键、 Al-O-Al 键与偶极-偶极键等),易与石油烃化学键结合^[18];粉煤灰中的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 具有絮凝作用,易与石油烃构成吸附絮凝体^[15,19];粉煤灰和其他无机材料复配可以大幅提高粉煤灰对石油烃的吸附率,且吸附过程为不可逆的化学吸附为主,吸附稳定性好^[14]。基于粉煤灰的这些特点,粉煤灰可在石油烃污染治理过程中发挥重要作用,通过与其它无机修复材料混合制备复合修复剂,提高修复剂的综合治理效果。

氧化钙是一种具有吸湿性的无机碱性氧化物,已经被广泛应用于酸性废水处理净化、土壤改良等方面^[22]。氧化镁具有比表面积大、吸附能力强的特点,可以很好的对石油烃分子进行吸附或使其固定在氧化镁空隙中^[21]。氧化镁和氧化钙这类碱性氧化物与水反应会放出大量的热量,易于挥发的石油烃组分,如低沸点烷烃类、芳烃类、烯烃类、卤代烃类等,会从污染土壤中挥发出来^[8]。反应后整个体系呈现碱性,有利于长链油烃发生水解反应,同时,石油中的重金属离子(镍、钒、铁、锑等)在碱性环境中生成不溶氢氧化物固体析出,如图1所示。剩余的氧化钙和氧化镁会与土壤或空气中的水和 CO_2 反应,最终生成碳酸钙与碳酸镁(菱镁矿主要成分),最终产物对环境无害。

表1 石油烃污染土壤修复方法综合对比^[11]

Table 1 Comprehensive comparison of remediation methods for petroleum hydrocarbon contaminated soil^[11]

土壤修复技术	适用范围	优点	缺点
无机物理修复技术	低、高浓度污染场地	高效、费用低廉、环境友好、无二次污染	没能够将污染物从土壤中移除
化学修复技术	高浓度污染场地	有高效、快速、操作简单	二次污染,破坏土壤的理化性质
微生物修复技术	低浓度污染场地	费用低廉、环境友好、修复过程无二次污染	修复周期较长、效率较低,适用范围具有很大的环境局限性
植物修复技术	低浓度污染场地	成本低廉、实施简单、环境友好以及美观	修复周期较长、效率较低,植物本身局限性大

根据上述理论：粉煤灰对石油烃的吸附作用具有不可逆性，为实现石油烃污染治理提供了可能性，本研究首次提出同时加入氧化钙和氧化镁复配土壤修复剂，发挥3种材料性能的协同作用，实现对石油烃污染土壤的治理修复。最后，经过修复达标的土壤可用作绿化及工业用土，广泛用在城市绿化、回填、工业填埋覆盖土等。

复配土壤修复剂外观为灰白色粉末状固体，图2为复配土壤修复剂的扫描电镜图。由a可以进一步确认复配修复剂颗粒表面呈松散的团聚，大部分结晶分子是由片层结构堆积成的尺寸在几微米到几百纳米的

团聚块状或树状结构。由b可以看出a中规则的块状颗粒是由尺寸约为300 nm的片层结构团聚而成的；根据图c和d可以看出a中树枝状结构是先由片层结构有序堆积成支状，再有序结合成为了树枝状结构，这种分子间的自组装结构有效提高了复配修复剂的比表面积，易于石油烃的吸附、降解与反应进程，从而更好的实现石油烃污染治理。

修复剂能够与污染土壤中的石油烃、无机碳酸化合物、以及水溶性有机物发生反应，形成不溶解的高强度固化物，如图3所示。无机复配修复剂呈蓬松离散状均匀分布在土壤中，且形成多孔结构，粉煤灰提

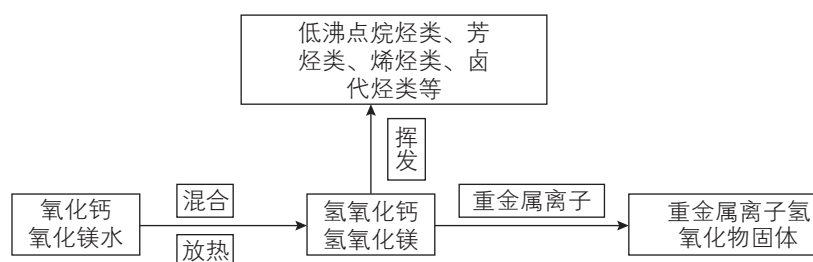


图1 碱性复配修复剂作用机理图

Fig. 1 Mechanism diagram of alkaline compound repair agent

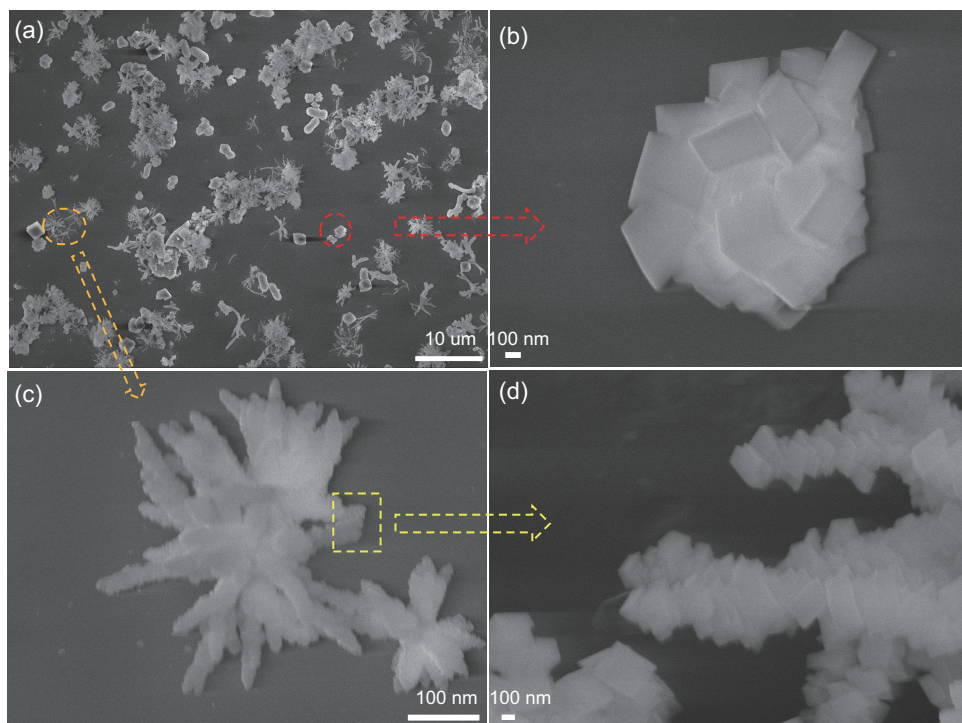


图2 配土壤修复剂的扫描电镜图：(a) 10 μm下土壤修复剂的扫描电镜图；(b) a中块状晶体的放大图；(c) a中树枝状晶体扫描电镜放大图；(d) a的边缘局部扫描电镜放大图

Fig. 2 Scanning electron microscope with soil remediation agent: (a) Scanning electron microscope image of soil remediation agent under 10 μm; (b) A magnified image of massive crystals in a; (c) A SEM magnified view of dendrites; (d) SEM magnified view of the edge of a

供大量Al、Si等活性位点吸附石油烃，具有不可逆性。由于具有很大的比表面积和丰富的孔结构，绝大部分脂肪烃和芳香烃可以被限制在层状结晶的层间位置和表面，形成稳定的化合物，从而抑制其扩散以及溶出，这是修复剂的主要作用机理，如图4所示。

2 验证实验

为了验证本研究的修复机理，以吉林油田扶余和红岗采油厂的原油室内配制污染土壤样品，利用复配修复剂进行室内修复实验。本研究使用的土壤修复剂成本较低，且所用材料绿色环保，是一种有发展前景的石油烃污染土壤修复材料。

2.1 实验材料与仪器

实验所用粉煤灰来自吉林省长山热电厂，氧化钙、氧化镁实验试剂均为分析纯。原油样品来自吉林油田扶余和红岗采油厂联合站，土壤样品来自上述采油厂生产现场。采用S-4700型扫面电子显微镜对复配修复剂的微观形貌进行表征。利用气相色谱法对实验样品的石油烃(C10~C40)含量进行测量。

2.2 实验步骤

常温下，配制石油烃含量为 20×10^3 mg/kg 的油土样品，向油土中加入一定量的复配修复剂与自来水，混合均匀后，覆塑料膜防止水分蒸发，每天定时翻搅，3天后，利用气相色谱检测油土中剩余石油烃含量。综合考虑修复成本与修复效果，确定在油土:修复剂=5:1(质量比，以下比例均为质量比)条件下，通过控制变量法，确定对于不同污染土所需复配修复剂中氧化钙、氧化镁与粉煤灰的配比。例如，在氧化镁:氧化钙=1:1(质量比)基础上，改变粉煤灰的配比分数，通过实验结果确定红岗与扶余污染土中最适合的粉煤灰配比；在确定粉煤灰的质量比后，依次改变氧化镁和氧化钙的质量比，从而确定最佳的修复剂配比。

2.3 结果与讨论

在油土:修复剂=5:1条件下，不同配比的复配修复剂对土壤的修复效果不同。如图5所示，当氧化镁:氧化钙质量比为1:1时，改变粉煤灰的配比分数，可以发现随着粉煤灰的加入，扶余和红岗样品都出现总含油烃含量先减少后增加的状况，分析原因应是过多粉煤灰将部分氧化钙和氧化镁包裹住，影响氧化钙和

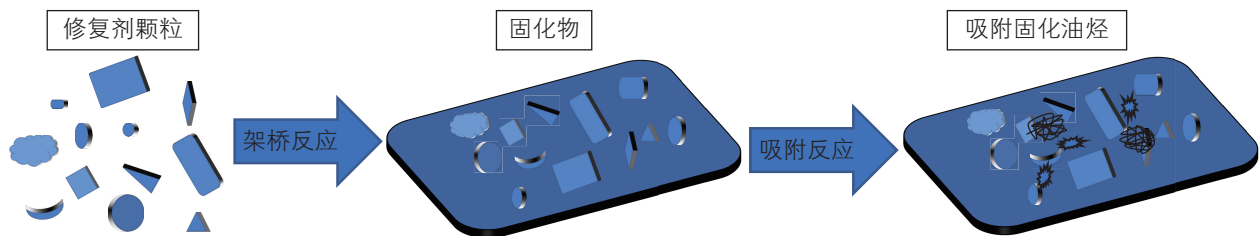


图3 架桥反应与吸附固化机理图

Fig. 3 Diagram of bridging reaction and adsorption curing mechanism

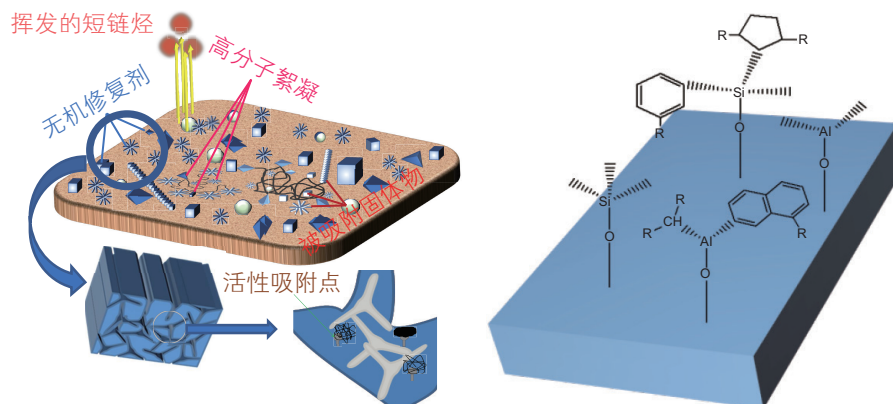


图4 土壤修复剂多孔状结构及表面活性位点化学吸附微观图

Fig. 4 Porous structure of soil remediation agent and microscopic view of chemical adsorption of surface active sites

氧化镁吸附固化石油烃的效果, 过量粉煤灰降低复配剂修复效果, 其中扶余样品最好修复效果的修复剂配比为氧化镁:氧化钙:粉煤灰=1:1:3, 红岗样品最好修复效果的修复剂配比为氧化镁:氧化钙:粉煤灰=1:1:2。适量粉煤灰有利于其与体系中氧化钙、氧化镁反应,

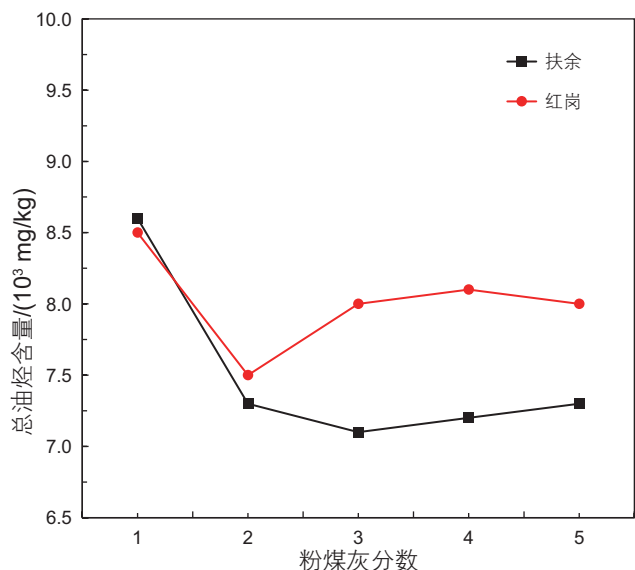
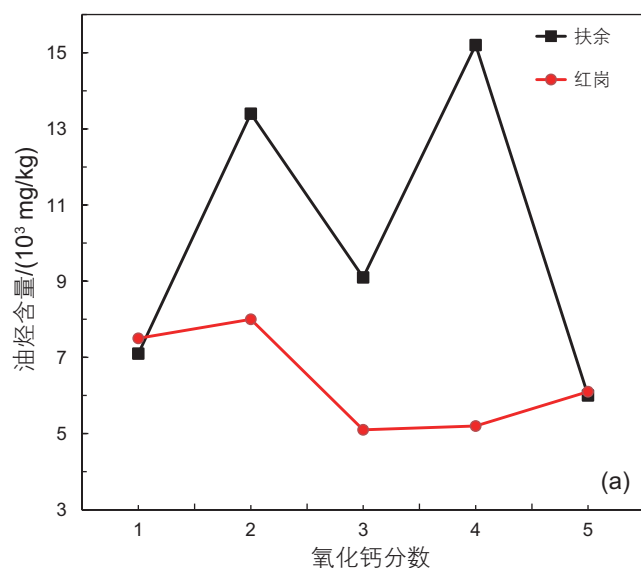


图5 粉煤灰配比对样品中石油烃含量的影响(氧化钙:氧化镁=1:1)

Fig. 5 The influence of fly ash ratio on the content of petroleum hydrocarbons in the sample (calcium oxide: magnesium oxide = 1:1)



形成凝胶结构吸附固化石油烃, 加入过量粉煤灰时, 碱性氧化物的反应放热及碱性体系效应都有所降低, 不利于吸附及固化反应过程。

在确定粉煤灰配比的基础上改变氧化钙和氧化镁的配比, 实验结果如图6所示。观察a可以发现, 对于红岗样品, 随着氧化钙占比增加, 油土中石油烃含量先减少后增加, 分析其原因应是过量氧化钙固化效果加强, 将部分粉煤灰和氧化钙封闭, 造成对石油烃吸附效果下降, 其最佳修复剂配比为氧化镁:氧化钙:粉煤灰=1:3:2; 对于扶余样品, 氧化钙含量对最终结果的影响呈现出不规律性, 其中, 其最佳修复剂配比为氧化镁:氧化钙:粉煤灰=1:5:3。观察b可以发现, 对于扶余和红岗样品, 随着氧化镁占比增加, 油土中石油烃含量先减少后增加, 分析其原因应是氧化钙含量减少导致修复剂固化效果下降, 同时粉煤灰含量减少导致吸附效应减弱, 最终影响修复效果。对复合修复剂中氧化镁的最佳配比进行研究, 红岗样品最佳修复剂配比为氧化镁:氧化钙:粉煤灰=3:3:2; 扶余污样品最佳修复剂配比为氧化镁:氧化钙:粉煤灰=4:5:3。通过对修复剂配比的优化, 成功实现了有效降低样品中石油烃含量的目标, 如表2所示。

通过上述实验验证了复合修复剂对石油烃污染土壤的修复机理, 对土壤中石油烃的吸附固化率达到85%以上。综合对比目前常见的无机土壤修复方法,

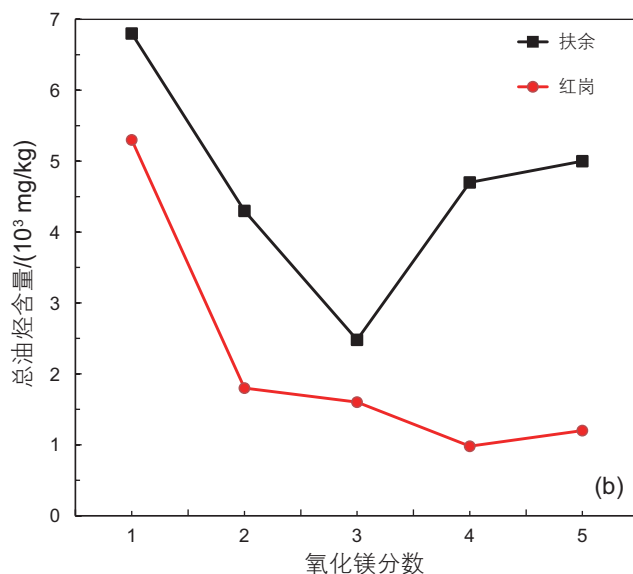


图6 氧化钙和氧化镁配比对样品中石油烃含量的影响: a 氧化钙影响(红岗样品修复剂中氧化镁:粉煤灰=1:2, 扶余样品修复剂中氧化镁:粉煤灰=1:3); b 氧化镁影响(红岗样品修复剂中氧化钙:粉煤灰=3:2, 扶余样品修复剂中氧化钙:粉煤灰=5:3)

Fig. 6 The influence of the ratio of calcium oxide and magnesium oxide on the content of petroleum hydrocarbons in the sample: a The influence of calcium oxide (magnesium oxide in Honggang sample repair agent: fly ash=1:2, and magnesium oxide in Fuyu sample repair agent: fly ash=1:3); b Magnesium oxide influence (calcium oxide in Honggang sample repair agent: fly ash=3:2, calcium oxide in Fuyu sample repair agent: fly ash=5:3)

表 2 样品修复后石油烃含量与国标土壤中油烃含量对比

Table 2 Comparison of petroleum hydrocarbon content after sample restoration and oil hydrocarbon content in national standard soil

样品来源	修复样品石油烃含量/(10 ³ mg·kg ⁻¹)	国标土壤中石油烃含量/(10 ³ mg·kg ⁻¹)
红岗	2.48	3.00
扶余	0.98	3.00

表 3 无机土壤修复剂综合比较

Table 3 Comprehensive comparison of inorganic soil remediation agents

参考文献	修复剂组成	修复效果	修复机理与特点
袁宏涛等 ^[15]	改性粉煤灰	最佳改性条件下, 含油废水中石油烃吸附率为 99.76%。	酸改性提高粉煤灰活性, 增大比表面积, 增加孔隙率, 暴露大量 Al、Si 等活性位点。生产本高。
李敏等 ^[14]	石灰、粉煤灰	单独吸附率分别为 26% 和 14%, 两者复合修复剂吸附率达到 39%。	石灰和粉煤灰遇水发生火山灰反应, 并电离出 Ca ²⁺ , 通过化学键使土壤胶结成为整体, 增大表面积和提供更多吸附质点。修复效率低。
吴昊等 ^[23]	活化过硫酸钠、过氧化钙、Fe ²⁺	三者一定比例混合石油烃降解率最佳, 为 82.1%。	过氧化氢活化过硫酸钠生成 OH· 和 SO ₄ ·, 进一步激发过氧化氢产生自由基, 发生激发链反应, Fe ²⁺ 催化下生成 OH·, 从而具有更强的氧化能力, 提高污染物的降解率。成本较高。
Vincent O Akpoveta ^[24]	硅酸钠、十二烷基硫酸钠	硅包封产品对石油烃去除反应迅速, 石油烃吸附率为 86.79%。	二氧化硅处理污染物是通过微胶囊的方式, 污染物被封装, 二氧化硅转化成无定形二氧化硅的惰性形态, 基本无法浸出。
本研究工作	氧化钙、氧化镁、粉煤灰	三者一定比例混合石油烃降解率效果最佳, 红岗样品为 87.6%, 扶余样品为 95.1%。	氧化钙、氧化镁和粉煤灰架桥反应和火山灰反应, 形成高比表面积的多孔结构固化吸附石油烃。氧化钙提供碱性条件, 污泥中重金属离子生成氢氧化物沉淀析出。氧化镁形成更多的多孔结构, 增强修复剂的吸附作用。粉煤灰提供大量 Al、Si 等活性位点吸附石油烃, 且具有不可逆性。

如表 3 所示, 本研究通过粉煤灰、氧化钙和氧化镁的协同作用, 实现石油污泥土壤的无害化处理, 且原料来源广泛、成本低, 操作过程简单, 修复时间短, 无二次污染, 可用于大量石油污泥的一次性无害化处理。综合对比本研究采用的处理方法效果更优, 为石油污染土壤修复提供一种可行方案。

3 结论

(1) 将氧化镁引入常规无机土壤修复剂, 协同利用氧化镁、氧化钙和粉煤灰对石油烃的修复机理, 通过 3 种组分的配方优化, 可以实现对石油烃污染土壤的修复, 修复效率在 85% 以上。

(2) 通过 SEM 观察土壤修复剂微观形貌, 片层结构有序堆积成支状并形成树枝状结构, 有效地提高修复剂的比表面积, 增加修复剂与污染土壤中油烃的接触面积, 可更好实现石油烃污染物的降解和化合反应。

(3) 粉煤灰提供大量 Al、Si 等活性位点吸附石油烃, 为氧化镁和氧化钙实现对石油烃的降解和化合提供了更好的反应条件, 这些吸附过程均不可逆, 并通过实验进行验证了复配修复剂的修复机理。

(4) 本研究使用的土壤修复剂, 只需与石油烃污染土壤进行简单的物理混合, 便可完成土壤中石油烃污染物的无害化处理, 且无二次污染, 可用于大量石油烃污染土壤的无害化处理, 实现土壤的原位修复。

参考文献

- [1] 张冬冬, 刘科伟, 王帅. 我国土壤污染现状与防控策略[J]. 数字化用户, 2018, 40(24): 40. [ZHANG D D, LIU K W, WANG S. Current situation of soil pollution in China and its prevention and control strategy[J]. Digitization user, 2018, 40(24): 40.]

- [2] 郭绍辉, 彭鹤威, 闰光绪, 等. 国内外石油污泥处理技术研究进展[J]. 现代化工, 2008, 28(3): 36–39. [GUO S H, PENG G W, YAN G X, et al. Progress in treatment of petroleum sludge at home and abroad[J]. Modern Chemical Industry, 2008, 28(3): 36–39.]
- [3] MIRI S, NAGHDI M, ROUISSI T, et al. Recent biotechnological advances in petroleum hydrocarbons degradation under cold climate conditions: A review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2019, 49(7): 553–586.
- [4] 王希, 叶姜瑜, 黄丽萍, 等. 污染性油泥中石油烃降解菌的分离与鉴定[J]. 环境影响评价, 2019, 41(1): 92–96. [WANG X, YE J Y, HUANG L P, et al. Isolation and identification of hydrocarbon degradation bacteria from contaminated oil sludge[J]. Environmental Impact Assessment, 2019, 41(1): 92–96.]
- [5] MEDINA R, DAVID GARA P M, FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ A J, et al. Remediation of a soil chronically contaminated with hydrocarbons through persulfate oxidation and bioremediation [J]. Science of The Total Environment, 2018, 618(15): 518–530.
- [6] 薛广海, 李强, 刘庆, 等. 当前国内外含油污泥处理标准及石油烃检测方法的深度剖析和对比[J]. 石油化工应用, 2019, 38(1): 1–6. [XUE G H, LI Q, LIU Q, et al. In-depth analysis and comparison on the standards and testing methods for oil contaminated soil of domestic and international[J]. Petrochemical Industry Application, 2019, 38(1): 1–6.]
- [7] LIM M W, LAU E V, POH P E. A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil—Present works and future directions [J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 109(1): 14–45.
- [8] 吕琦玮. 土壤修复剂降低石油污泥中矿物油含量研究[D]. 大连海事大学, 2018. [LU Q W. Study on reducing mineral oil content in petroleum sludge by soil remediation[D]. Dalian Maritime University, 2018.]
- [9] LI R, REN J, XU Y, et al. Hydrophobic nano sponge for efficient removal of diesel fuel from water and soil[J]. Science of The Total Environment, 2019, 688(20): 1124–1136.
- [10] 肖峰, 马文杰, 李小龙, 等. 含油污泥处理新技术及研究方向[J]. 山东化工, 2019, 48(14): 234–235. [XIAO F, MA W J, LI X L, et al. New technology and research direction of oily sludge treatment[J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(14): 234–235.]
- [11] 李佳, 曹兴涛, 隋红, 等. 石油污染土壤修复技术研究现状与展望[J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(5): 811–833. [LI J, CAO X T, SUI H, et al. Research status and prospects of petroleum contaminated soil remediation technology[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing), 2017, 33(5): 811–833.]
- [12] 李敏, 杜红普, 李达. 多场耦合作用下粉煤灰对石油的吸附性能及石灰粉煤灰固化石油污染土的可行性[J]. 河北工业大学学报, 2015, 44(4): 78–82. [LI M, DU H P, LI D. Adsorption of fly ash on oil under multi-field coupling simulation and engineering reuse of oil-contaminated soil[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2015, 44(4): 78–82.]
- [13] MOGHAL A A B, MOGHAL A A B. Sustainable use of low lime fly ashes in geotechnical and geoenvironmental applications[C]. Geo-Congress, 2012.
- [14] 李敏, 董一凡, 上官中华, 等. 石灰、粉煤灰改性对盐渍土吸附石油污染物行为的影响[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2019, 41(02): 56–62. [LI M, DONG Y F, SHANGGUAN Z H, et al. Effects of modification of lime and fly ash on the adsorption of petroleum pollutants by saline soil[J]. Chinese Journal of Civil and Environmental Engineering (Chinese-English), 2019, 41(02): 56.]
- [15] 袁宏涛, 刘羽, 安璐, 等. 改性粉煤灰吸附剂的制备及对石油烃的吸附研究[J]. 山东化工, 2018, 47(10): 180–183. [YUAN H T, LIU Y, AN L, et al. The preparation of modified fly ash adsorbent and adsorption study on the petroleum hydrocarbon[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(10): 180–183.]
- [16] LEONARD S A, STEGEMANN J A, ROY A D. High carbon fly ash as a sorbent for the treatment of petroleum contaminated residues [J]. Environmental Engineering Science 2010, 27(2): 199–207.
- [17] SIM J, KANG Y, KIM B J, et al. Preparation of fly ash/epoxy composites and its effects on mechanical properties [J]. Polymers (Basel), 2020, 12(1): 79.
- [18] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A. Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements [J]. Fuel, 2003, 82(18): 2259–2265.
- [19] RAO S M, ASHA K. Activation of fly ash–lime reactions: kinetic approach [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2012, 24(8): 1110–1117.
- [20] LEONARD S A, STEGEMANN J A, ROY A D. High carbon fly ash as a sorbent for the treatment of petroleum contaminated residues [J]. Environmental Engineering Science 2010, 27(2): 199–207.
- [21] 邓绍雄. 高纯氧化镁的生产[J]. 广东化工, 1995, 1: 30–32. [DENG S X. Production of high purity magnesium oxide[J]. Guangdong Chemical Industry, 1995, 1: 30–32.]
- [22] 秦梅, 郝惠兰, 田玉明, 等. 氧化钙对陶粒支撑剂结构和破碎率的影响 [J]. 人工晶体学报, 2019, 48(8): 1522–1526. [QIN M, HAO H L, TIAN Y M, et al. Effect of CaO on structure and breakage ratio of ceramic proppant[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(8): 1522–1526.]
- [23] 吴昊, 孙丽娜, 王辉, 等. CaO₂/Fe²⁺活化过硫酸钠对石油类污染土壤的修复效果[J]. 环境化学, 2016, 35(4): 623–628. [WU H, SUN L, WANG H, et al. Remediation effect of CaO₂/Fe²⁺ activated sodium persulfate on petroleum-contaminated soil[J]. Environ-

- mental Chemistry, 2016, 35(4):623–628.]
- [24] AKPOVETA V O. Process optimization of silica encapsulation technique as a unique remediation technology for the treatment of crude oil contaminated soil[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2020, 29(2):113–119.
- [25] WEI Z, WANG J J, GASTON L A, et al. Remediation of crude oil-contaminated coastal marsh soil: Integrated effect of biochar, rhamnolipid biosurfactant and nitrogen application[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 396(3): 122595.

(责任编辑 韩晔华 编辑 马桂霞)