

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.02.017

李康, 宋昕, 丁达, 等. 加热气氛对柴油污染土壤低温热处理的影响. 土壤, 2021, 53(2): 336–342.

## 加热气氛对柴油污染土壤低温热处理的影响<sup>①</sup>

李康<sup>1</sup>, 宋昕<sup>1\*</sup>, 丁达<sup>1,2</sup>, 任家强<sup>1,2</sup>, 魏昌龙<sup>1</sup>, 唐志文<sup>1,2</sup>, 王晴<sup>1</sup>

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 在 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、空气 3 种气氛条件下对柴油污染土壤进行 250 °C 低温热处理, 研究 3 种气氛对石油烃去除率、土壤碳/氮含量以及土壤中挥发/半挥发性有机污染物组分的影响。结果表明: 在 3 种气氛条件下, 柴油污染土壤中的石油烃总量去除率均超过 98%, 达到国家相关土壤质量环境标准。柴油污染土壤经过低温热处理后, 污染物在土壤表层产生焦炭膜, 使得热处理后的土壤保留较稳定的碳含量。土壤中的铵态氮和硝态氮受气氛影响较大, N<sub>2</sub> 条件下低温热处理后土壤中铵态氮和硝态氮含量大幅增加, 而空气和 CO<sub>2</sub> 条件下相对减少。柴油污染土壤中的挥发性有机污染物, 经 3 种气氛条件下低温热处理后, 大部分均被去除, 仅 CO<sub>2</sub> 气氛下残余少量苯系物; 柴油污染土壤在热处理后有少量萘、菲等低分子量多环芳烃生成, 在 250 °C 温度下可能有产生低分子量多环芳烃的风险。综上所述, 低温热处理是修复柴油污染土壤高效、可行的方法。

**关键词:** 柴油污染土壤; 低温热处理; 加热气氛

**中图分类号:** X53      **文献标志码:** A

## Effects of Carrier Gas on Diesel-contaminated Soil Under Low Temperature Thermal Treatment

LI Kang<sup>1</sup>, SONG Xin<sup>1\*</sup>, DING Da<sup>1,2</sup>, REN Jiaqiang<sup>1,2</sup>, WEI Changlong<sup>1</sup>, TANG Zhiwen<sup>1,2</sup>, WANG Qing<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The effects of carrier gases, including nitrogen, air, and carbon dioxide, on diesel-contaminated soil were studied under the low temperature thermal treatment (LTTT). The removal rate of total petroleum hydrocarbons (TPHs), the contents of soil carbon, nitrogen, volatile organic contaminants (VOCs) and semi-volatile organic contaminants (SVOCs) were quantitatively investigated after LTTT at 250 °C. The results showed that the removal rates of TPHs exceeded 98% under all three carrier gases, meeting the relevant national standards of soil quality. Carbon content remained relatively stable, primarily due to the impact of a coke film formed on soil surface during LTTT. The contents of ammonium nitrogen and nitrate nitrogen in the soil increased significantly after LTTT under nitrogen gas flow, but decreased under the gas flow of air and carbon dioxide. VOCs in diesel-contaminated soil were mostly removed under all three carrier gas conditions after LTTT, except that a small amount of benzene left under the carbon dioxide gas flow condition. However, small amounts of low-molecular weight PAHs, such as naphthalene and phenanthrene, were generated. In summary, LTTT is an efficient and feasible method to remediate diesel-contaminated soil.

**Key words:** Diesel-contaminated soil; Low temperature thermal treatment; Heating carrier gas

石油是现代工业中不可或缺的资源之一。在石油利用过程中, 石油烃污染也伴随而来, 如石油开采、运输、储罐泄露以及工业含油废水排放等行为, 大量石油烃及其副产物进入环境, 污染土壤及地下水<sup>[1]</sup>。

柴油作为石油中一种常规动力能源被广泛使用, 特别是陆用中程燃油, 其芳烃和多环芳烃含量在各种柴油中最高<sup>[2]</sup>, 因此, 由柴油的使用而导致的石油烃污染土壤非常普遍<sup>[3]</sup>。柴油成分复杂, 超过 2 000 种化合

①基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(41701365)、中国科学院科技服务网络计划(STS 计划)项目(KFJ-STZ-ZDTP-039)和国家重点研发计划项目(2019YFC1805700)资助。

\* 通讯作者(xsong@issas.ac.cn)

作者简介: 李康(1991—), 男, 河南沈丘人, 硕士, 主要研究方向为土壤与地下水环境污染修复。E-mail: kli@issas.ac.cn

物,包含饱和烃(60%~80%)和芳香烃(20%~40%)<sup>[4]</sup>,其中苯系物等有机污染物,具有“三致”危害,对生态环境及人体健康造成严重影响<sup>[5-6]</sup>。

目前,对石油烃污染土壤的修复方法主要包括物理、化学、生物修复技术<sup>[7-9]</sup>。杨振等<sup>[10]</sup>采用原地异位堆热脱附技术,升温至 550 °C,将含油率 23.1% 的污染土壤修复到石油烃含量 549 mg/kg,达到国家相关环境标准(如建设用地土壤污染风险管控标准第一类用地筛选值(826 mg/kg)<sup>[11]</sup>); Seok-Young 和 Dong-Sik<sup>[12]</sup>使用 Fe(0)活化过硫酸盐从柴油污染土壤中去总石油烃的能力得到提高,使土壤的总石油烃含量降到韩国环境标准以下;任立松等<sup>[13]</sup>分离出一株柴油降解菌,经驯化后,在最适宜条件下对浓度为 3 000 mg/L 的柴油降解率达到 78.3%。以上修复技术为石油烃污染土壤修复提供了有效的方法,但同时也存在一些问题:传统的热修复温度较高,容易改变土壤性质<sup>[14]</sup>;化学修复存在二次污染的风险<sup>[15]</sup>;生物修复周期较长<sup>[16]</sup>。低温热处理是在 110~350 °C 对污染土壤进行加热<sup>[17]</sup>,使污染物挥发、解吸、裂解,从而去除污染物。低温热处理不仅减轻对土壤和环境的负面影响,而且在保证修复效率的同时,降低了能耗<sup>[18]</sup>。

Ren 等<sup>[19]</sup>在 250 °C 条件下通入 N<sub>2</sub> 对柴油污染土壤进行热处理,经 10 min 处理,总石油烃含量为 6 217 mg/kg 的柴油污染土壤污染物去除率达 99% 以上,且发现 N<sub>2</sub> 气氛下热处理污染土壤产生类似“生物质炭”的物质,类似“生物质炭”能够起到缓冲作用,处理后的土壤理化性质受影响较小,生态恢复能力较强。目前,探究不同加热气氛对柴油污染土壤热处理效果及处理后土壤性质影响的研究尚未见报道。因此,本文研究了通入空气、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 三种气氛情况下对柴油污染土壤热处理的影响,以探索影响石油烃污染土壤低温热处理的相关技术参数,为实际

石油烃污染的场地热修复技术应用提供可靠、关键的技术支持;同时,研究了土壤在 3 种气氛低温热处理后对土壤理化性质的影响,以为修复后的土壤资源化再利用提供依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试土壤

供试土壤为黄棕壤,采自南京市郊区,挑拣出碎石和植物碎屑等,风干后过 20 目筛备用。采集的土壤中石油烃未检出,有机质含量为 13.27 g/kg, pH 为 7.39,风干土含水率为 3.5%。

采用正己烷/丙酮(体积比 1:1)的柴油溶液与土壤混合制备污染土壤,搅拌使正己烷/丙酮溶液挥发至干,老化 2 周后密封保存备用<sup>[20]</sup>。污染土壤中的总石油烃含量为 6 217 mg/kg。

### 1.2 热处理试验

热处理试验采用热处理小试装置,如图 1 所示,包括载气系统、加热系统、冷凝系统和尾气处理装置。热处理试验过程中,土壤经加热系统脱附出的污染物,在载气的流动下被带入冷凝系统并转化为固/液态进行收集,其他残余挥发性气体通过尾气处理装置被收集和处理的。

试验时,取 50 g 污染土壤装入热反应器中进行加热处理,通入试验所需气氛(空气、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>),进气流速 1.2 L/min。设定室温 30 °C,按 10 °C/min 升温至 250 °C,加热 10 min 后停止加热,自然冷却后密封保存样品,待测。每组样品检测指标设 2 个平行样。

### 1.3 测定项目及方法

1) 土壤中石油烃类的测定。采用气相色谱仪(7890A -Agilent Technologies, 美国)配置火焰离子化检测器(FID)测定不同处理组样品中石油烃的残留量<sup>[21]</sup>。准确称取土壤样品 2.0 g 和等量无水硫酸钠,

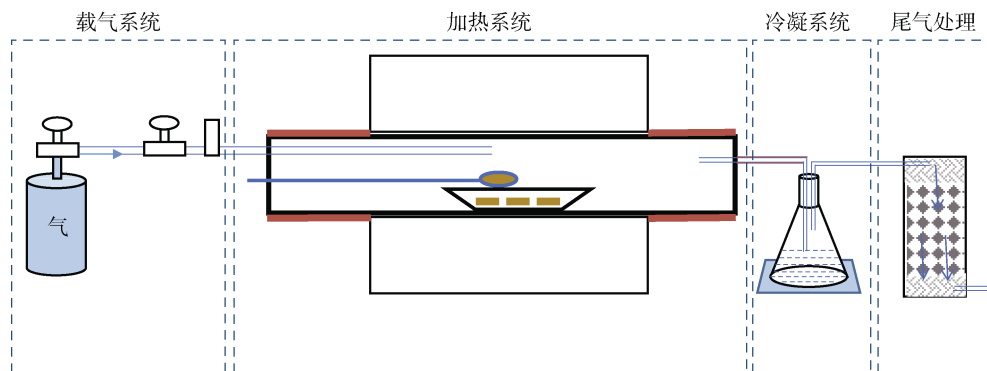


图 1 土壤热处理试验装置示意图

Fig.1 Experimental apparatus of thermal treatment

用二氯甲烷超声萃取 30 min,离心取上清液过滤至茄形瓶;土壤重复萃取 2 次后,将茄形瓶内的有机溶剂旋蒸至干,加入 10 ml 正己烷溶洗内壁并取 1 ml 过层析柱(用 5 ml 正己烷润湿的 4 g 弗罗里硅土和 1 g 无水硫酸钠),用 5 ml 正己烷洗脱,收集洗脱液于刻度管中,用氮吹仪吹干;加正己烷溶解定容至 1 ml,过 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜于棕色进样瓶中,待测。

参数设置:色谱柱选用 HP-5 石英毛细柱(长度 $\times$ 内径 $\times$ 膜厚:30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ),进样口和检测器温度 300  $^{\circ}\text{C}$ ,柱流量为 1.5 ml/min,程序升温:初始温度 60  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 1 min,以 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 250  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 300  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 25 min。

2)土壤中挥发性和半挥发性有机污染物的测定。将热处理后的 150 g 土壤样品(3 组 50 g 土壤样品在相同条件下经过热处理后混合制备所得),顶空密闭保存,并低温送至澳实分析检测(上海)有限公司进行分析,其中挥发性有机污染物的测定采用 HJ 605—2011 方法<sup>[22]</sup>,半挥发性有机污染物的测定采用 HJ 834—2017<sup>[23]</sup>方法。

3)土壤全碳和全氮的测定。将试验土壤样品过 60 目筛,取 0.5 g 送至中国科学院南京土壤研究所分析测试中心测定。测定仪器:C/N 分析仪(德国 Elementar 仪器有限公司)。

4)土壤硝态氮和铵态氮的测定。硝态氮和铵态氮的测定采用 2 mol/L KCl 提取的方法进行。称取 3 g 土壤样品,加入 30 ml 2 mol/L KCl 溶液,振荡 1 h 后离心,过滤上清液,待测。溶液中的硝态氮和铵态氮使用化学分析仪(Smartchem 200, Westco Co., 意大利)进行测定。

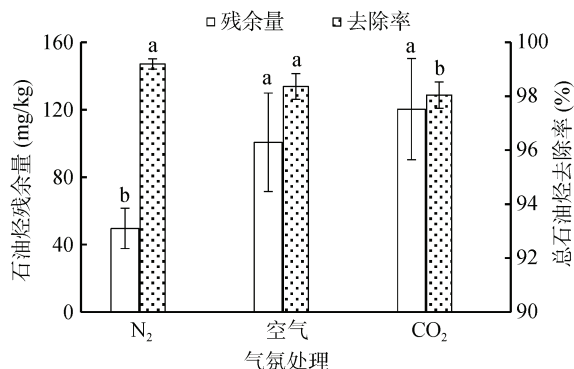
5)土壤结构性表征。采用扫描电子显微镜(S-3400N, 日本 Hitachi 公司)对不同气氛条件热处理的土壤样品进行扫描和结构表征。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同气氛热处理对土壤石油烃去除效果的影响

如图 2 所示,采用 250  $^{\circ}\text{C}$  对柴油污染土壤进行加热处理 10 min,  $\text{N}_2$  气氛下的总石油烃去除率最高,达 99.19%,空气和  $\text{CO}_2$  气氛下去除率略低,分别为 98.36% 和 98.04%。 $\text{N}_2$ 、空气和  $\text{CO}_2$  3 种气氛下加热处理后土壤中石油烃残余量分别为 49.54、100.67 和 120.31 mg/kg(石油烃初始含量 6 217 mg/kg),达到国家建设用地土壤污染风险管控标准第一类用地筛选值(826 mg/kg)。以上结果表明,低温热处理可快速有

效去除土壤中石油烃,并且在  $\text{N}_2$  气氛下去除效果最好。



(图中不同小写字母表示 Duncan 多重比较处理间差异显著 ( $P < 0.05$ ), 下同)

图 2 不同气氛热处理对土壤石油烃去除效果的影响  
Fig. 2 Removals of petroleum hydrocarbons in contaminated soils under the low temperature thermal treatment with different atmospheres

### 2.2 不同气氛热处理对土壤碳含量的影响

如图 3 所示,低温热处理前(CK)柴油污染土壤全碳含量为 13.9 g/kg,在  $\text{N}_2$ 、空气和  $\text{CO}_2$  3 种气氛条件下 250  $^{\circ}\text{C}$  加热处理 10 min 后,土壤的全碳含量略有降低,分别为 13.7、13.4 和 13.8 g/kg,气氛对全碳含量的影响按大小如下:空气、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 。 $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  为惰性气体,表明惰性气氛下低温热处理对土壤全碳影响相对较小。

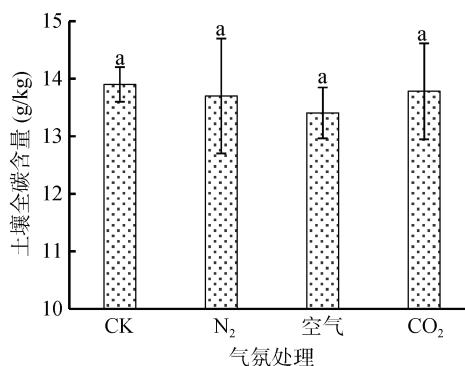


图 3 不同气氛热处理对土壤碳含量的影响  
Fig. 3 Carbon contents in contaminated soils under the low temperature thermal treatment with different atmospheres

热处理前后土壤形态变化如图 4 所示。土壤未经热处里前颜色呈棕黄色,经过热处理后的土壤颜色出现不同程度地变黑,与柴油热解产生的热解炭会使土壤颜色变黑的现象一致<sup>[24]</sup>。从图 4A 可以看出,未经热处理的土壤颗粒表面片层结构明显,而不同气氛条件热处理后土壤颗粒表面片层结构减少(图 4B ~ 4C),且局部出现均质性颗粒膜现象(图 4D)。从土壤



颜色变化和结构表征出现的现象推断,经热处理后的污染土壤表层可能产生了焦炭膜,这进一步验证热处理过程中生成了热解炭。

### 2.3 不同气氛热处理对土壤氮含量的影响

表 1 显示为不同气氛热处理对土壤全氮、硝态氮、铵态氮含量的影响,可见,3 种气氛热处理后土壤全氮含量均有所增加,其中在  $N_2$  气氛条件下土壤

全氮含量最高,增加至 0.900 g/kg;硝态氮和铵态氮受不同气氛影响明显,在  $N_2$  气氛条件下,铵态氮和硝态氮含量分别为 57.85 mg/kg 和 19.86 mg/kg,约是未加热污染土壤的 6.4 倍和 16.1 倍;而分别通入空气和  $CO_2$  时,铵态氮的含量分别降低至 3.24mg/kg 和 2.65mg/kg,硝态氮的含量分别降低至 0.04 mg/kg 和 0.03 mg/kg。

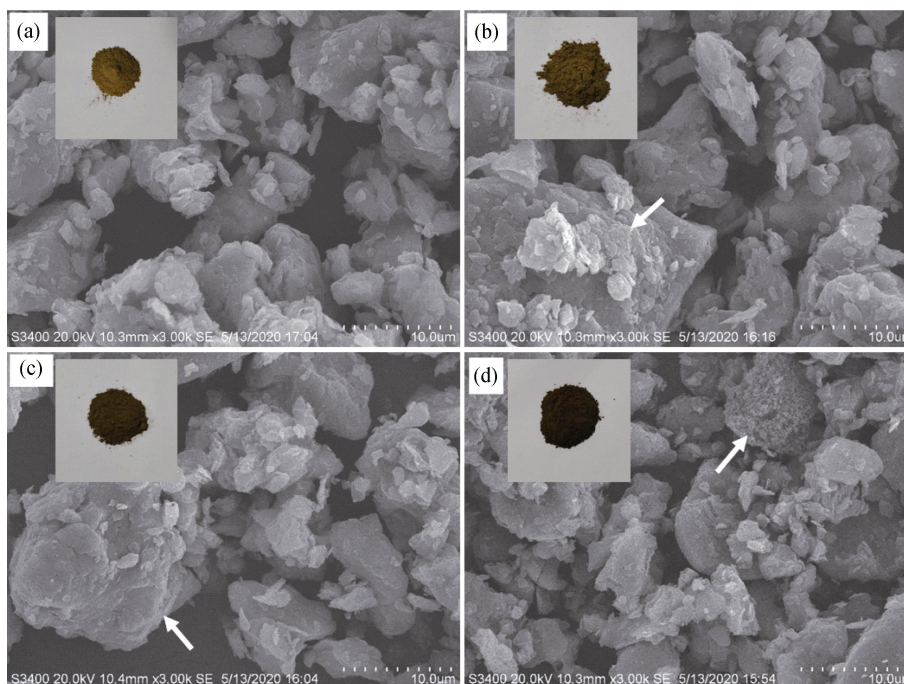


图 4 未经热处理(A)和  $N_2$  (B)、空气 (C)、 $CO_2$  (D)气氛热处理后土壤的形态变化  
Fig. 4 Morphology of unheated soil (A) and heated soils under  $N_2$  (B), air (C) and  $CO_2$  (D)

表 1 不同气氛热处理对土壤全氮、硝态氮、铵态氮含量的影响

Table 1 Contents of total nitrogen,  $NO_3^-$ -N and  $NH_4^+$ -N in contaminated soils under the low temperature thermal treatment with different atmospheres

| 氮指标        | CK    | $N_2$   | 空气     | $CO_2$ |
|------------|-------|---------|--------|--------|
| 全氮(g/kg)   | 0.800 | 0.900   | 0.843  | 0.860  |
| 铵态氮(mg/kg) | 9.03  | 57.85** | 3.24** | 2.65** |
| 硝态氮(mg/kg) | 1.23  | 19.86** | 0.04** | 0.03** |

注:硝态氮为硝态氮+亚硝态氮(以氮计); \*\*表示与对照组差异性显著( $P < 0.01$ )。

### 2.4 不同气氛热处理对土壤中挥发/半挥发性有机污染物组分的影响

柴油是混合组分,主要包含直链烷烃和部分芳香烃<sup>[25]</sup>,相对于直链烷烃,芳香烃有更高的毒性。测定柴油污染土壤样品中挥发性有机污染物含量(表 2)发现,柴油污染土壤含有少量(均不超标)挥发性有机物,主要为间-二甲苯、对-二甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、正丙苯、正丁基苯、仲丁苯单环芳香烃等。

对比低温热处理前后检出的有机污染物种类及含量,发现热处理能有效去除或减少土壤中的挥发性有机污染物,在  $N_2$  和空气气氛条件下,热处理后仅有 1,2,4-三甲苯检出,而  $CO_2$  气氛条件下,其残留量为 0.73 mg/kg,去除率为 67.4%。甲苯、乙苯在低温热处理前污染土壤中未检出, $CO_2$  气氛热处理后有检出,同时检出二甲苯、正丙苯及 1,3,5-三甲苯等。

土壤中半挥发性有机污染物含量如表 3 所示。在加热处理前,萘、菲等 16 种多环芳烃均未检出;经过 250 °C 热处理 10 min 后,3 种气氛下均检出菲,其中  $CO_2$  气氛下,菲含量最高,达 1.55 mg/kg;在空气和  $CO_2$  气氛下,还检出 2-甲基萘,分别为 0.28、2.15 mg/kg。

## 3 讨论

在柴油污染土壤热处理中,加热温度和加热时间是影响石油烃去除率非常重要的两个因素。基于本实验室前期研究<sup>[26-27]</sup>,本研究对柴油污染土壤进行 250 °C 加热 10 min 处理,结果显示,通入  $N_2$ 、空气和  $CO_2$  3

表 2 不同气氛热处理后土壤中挥发性有机污染物含量 (mg/kg)

Table 2 Contents of volatile organic compounds in contaminated soils after the low temperature thermal treatment with different atmospheres

| 污染物         | CK   | N <sub>2</sub> | 空气   | CO <sub>2</sub> |
|-------------|------|----------------|------|-----------------|
| 甲苯          | BD   | BD             | BD   | 0.13            |
| 乙苯          | BD   | BD             | BD   | 0.06            |
| 苯乙烯         | BD   | BD             | BD   | BD              |
| 间-二甲苯和对-二甲苯 | 0.23 | BD             | BD   | 0.22            |
| 邻-二甲苯       | 0.23 | BD             | BD   | 0.17            |
| 正丙苯         | 0.34 | BD             | BD   | 0.06            |
| 异丙基苯        | 0.08 | BD             | BD   | BD              |
| 正丁基苯        | 0.49 | BD             | BD   | 0.11            |
| 2-己酮        | 0.2  | BD             | BD   | BD              |
| 叔丁苯         | BD   | BD             | BD   | BD              |
| 仲丁苯         | 0.49 | BD             | BD   | BD              |
| 对异丙基甲苯      | 0.24 | BD             | BD   | BD              |
| 1,3,5-三甲苯   | 0.39 | BD             | BD   | 0.11            |
| 1,2,4-三甲苯   | 2.24 | 0.17           | 0.06 | 0.73            |

注:表中 BD 代表未检出。

表 3 不同气氛热处理后土壤中半挥发性有机污染物含量 (mg/kg)

Table 3 Contents of semi-volatile organic compounds in contaminated soils after the low temperature thermal treatment with different atmospheres

| 污染物   | CK | N <sub>2</sub> | 空气   | CO <sub>2</sub> |
|-------|----|----------------|------|-----------------|
| 萘     | BD | BD             | 0.1  | BD              |
| 2-甲基萘 | BD | BD             | 0.28 | 2.15            |
| 菲     | BD | 0.21           | 0.26 | 1.55            |

注:其他 14 种半挥发性有机污染物在所有样品中均未检出 (BD)。

种气氛对柴油污染土壤中石油烃的去除率影响较小。有研究表明,CO<sub>2</sub>的高比热性,使得土壤的热解温度降低,热解速率变慢,在一定的时间内污染物的去除量变小<sup>[28]</sup>,这与本研究中柴油污染土壤在 CO<sub>2</sub>气氛条件下石油烃残余量略高于 N<sub>2</sub>气氛的结果相一致。

土壤中碳含量受有机碳的影响较大,有机碳降低的程度通常与加热的温度和时间相关,石油污染土壤的热解温度在 250 ~ 600℃时,土壤有机碳含量降低,在 250 ~ 300℃下热解的石油污染土壤有机碳含量高于未处理的石油污染土壤<sup>[29]</sup>。当温度在 300℃以下时,土壤有机碳变化相对稳定<sup>[30-31]</sup>。Vidonish 等<sup>[32-33]</sup>的研究证实,柴油污染土壤在低温热处理过程中发生炭化,会在土壤表层产生焦炭膜,使得热处理后的土壤仍保留较高的碳含量。在本研究中,柴油污染土壤低温热处理后,经总石油烃分析、

挥发性和半挥发性有机污染物全扫,柴油污染物大部分被去除,但是全碳含量相比热处理前最大损失量仅 3.56%,表明土壤表层可能产生了焦炭膜,从而稳定了土壤碳含量。

氮素是表征土壤生态健康状况的重要指标,也是污染土壤修复后生态恢复能力关切的因素,一般土壤中全氮含量约为 0.05% ~ 0.2%<sup>[34]</sup>,污染土壤中全氮含量占 0.08%,在正常指标范围。本试验表明,不同气氛条件下,热处理后全氮含量均有所增加,其中 N<sub>2</sub>气氛下增加 12.5%,这与 Glass 等<sup>[35]</sup>的结果一致。李建奇<sup>[36]</sup>研究表明,氮含量的增加能够促进作物根系生长,提高作物水分利用率,从而提高作物产量和增加作物品质。柴油污染土壤经热处理全氮含量增加,一定程度上有利于提高土壤的生态利用质量。污染土壤在空气和 CO<sub>2</sub>气氛下,铵态氮和硝态氮含量受热分解,导致氮含量大幅减少,与 Ren 等<sup>[37]</sup>和 Becidan 等<sup>[38]</sup>研究相一致。

苯系物是柴油污染土壤中最主要的挥发性有机污染物,如二甲苯、三甲苯等<sup>[39]</sup>,此类污染物沸点多在 200℃以下,在加热条件下,挥发性有机物逐渐形成,随着气氛尾气挥发,达到去除污染物的目的<sup>[40]</sup>。CO<sub>2</sub>气氛条件下加热后土壤中残余少量挥发性有机物,一方面由于苯系物在土壤中受到赋存状态、土壤孔隙等影响,少量苯系物较难去除<sup>[41]</sup>;另一方面由于柴油在 CO<sub>2</sub>气氛中热解所需要的活化能大于在 N<sub>2</sub>气氛中热解所需要的活化能<sup>[42]</sup>,降低了热处理过程中污染物热解速度,同时也为热处理过程中副产物的生成提供了可能。甲苯、乙苯在热处理前土壤中均未检出,经 CO<sub>2</sub>气氛热处理后有检出,根据赵龙<sup>[43]</sup>的推断,柴油类燃料在热解过程中能通过本位加成反应的途径生成甲苯等,本文推测甲苯和乙苯为柴油类燃料初始分解过程中的产物。热解温度是影响多环芳烃生成的一个重要因素,当热解温度较低时,芳香族化合物通过脂肪族或氧桥连接而成<sup>[44]</sup>。李晓东等<sup>[45]</sup>通过空气和 N<sub>2</sub>进行热解煤生成的多环芳烃变化趋势相似,但在热解过程中有氧参与反应则会增加自由基浓度,从而使多环芳烃含量增加。本研究中多环芳烃类污染物在柴油污染土壤热处理前均未检出,但已有研究表明柴油污染土壤中邻-二甲苯的苯环结构使得邻-二甲苯具有较强的芳烃生长能力和生成趋势<sup>[46]</sup>,如邻-二甲苯分子的邻位双甲基结构可促进双环芳烃的生成,继而向更大分子量的多环芳烃生长<sup>[43,47]</sup>。据此,推测本研究分别在热处理后的土壤中检出萘、菲等芳烃物质是邻-二甲苯等在热解过程中生成的中间产

物,下一步研究应进一步确定在此温度条件下产生次生污染的机制。

#### 4 结论

石油烃含量为 6 217 mg/kg 的柴油污染土壤,经 N<sub>2</sub>、空气、CO<sub>2</sub> 3 种气氛低温热处理,石油烃的去除率均达到 98% 以上,其中空气气氛下去除率为 98.36%,为实际场地修复通入空气的可行性提供了可靠的理论依据和技术支撑。热处理后,土壤中石油烃残留量在土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准第一类用地筛选值(826 mg/kg)以下,满足柴油污染土壤修复的需求。

柴油污染土壤在不同气氛条件下加热处理后,全碳含量相比热处理前最大损失量仅 3.56%,热处理前后相对稳定,可能是因为柴油污染物在低温热处理过程中,会在土壤表层产生焦炭膜,使得热处理后的柴油污染土壤仍保留较高的碳含量。在 N<sub>2</sub> 气氛加热条件下,土壤中有机氮被转化为铵态氮和硝态氮,使二者含量大幅增加,一定程度上有利于提高土壤的生态利用质量;而在空气、CO<sub>2</sub> 气氛条件下,铵态氮和硝态氮被热解,导致含量下降。

柴油污染土壤在空气和 N<sub>2</sub> 气氛条件下热处理后,主要的苯系物被挥发或热解;CO<sub>2</sub> 气氛条件下仍残留少量污染物;3 种不同气氛条件下对土壤 250 °C 处理后,有低分子量多环芳烃生成。

#### 参考文献:

- [1] Pinedo J, Ibáñez R, Lijzen J P A, et al. Assessment of soil pollution based on total petroleum hydrocarbons and individual oil substances[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 130: 72–79.
- [2] 宋雪英, 宋玉芳, 孙铁珩, 等. 柴油污染土壤对小麦种子萌发及幼苗生长的生态毒性效应[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(3): 554–559.
- [3] Lominchar M A, Santos A, de Miguel E, et al. Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 622/623: 41–48.
- [4] Khalladi R, Benhabiles O, Bentahar F, et al. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 1179–1184.
- [5] 刘彦卓, 过莹焯, 王宁诚. 上海不同环境介质中多环芳烃的分布和来源解析综述[J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(10): 84–90.
- [6] 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.
- [7] 王亚男, 程立娟, 周启星. 植物修复石油烃污染土壤的机制[J]. *生态学杂志*, 2016, 35(4): 1080–1088.
- [8] 刘沙沙, 陈志良, 董家华, 等. 生物通风法修复柴油污染土壤模拟实验研究[J]. *土壤*, 2014, 46(2): 339–346.
- [9] 骆永明. 中国污染场地修复的研究进展、问题与展望[J]. *环境监测管理与技术*, 2011, 23(3): 1–6.
- [10] 杨振, 靳青青, 衣桂米, 等. 原地异位建堆热脱附技术和设备在石油污染土壤修复中的应用[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 2083–2091.
- [11] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准: GB36600—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [12] Seok-Young O, Dong-Sik S. Treatment of diesel-contaminated soil by Fenton and persulfate oxidation with zero-valent iron[J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2014, 23(2): 180–193.
- [13] 任立松, 陈芳艳, 唐玉斌. 一株耐盐柴油降解菌的分离鉴定及其降解性能[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(4): 1995–2001.
- [14] 战佳勋, 张艾, 李振宇, 等. 低温等离子体降解土壤中的石油类污染物的研究[C]//中国土壤学会土壤环境专业委员会第二十次会议暨农田土壤污染与修复研讨会论文集. 合肥, 2018: 184–185.
- [15] 刘五星, 骆永明, 滕应, 等. 石油污染土壤的生物修复研究进展[J]. *土壤*, 2006, 38(5): 634–639.
- [16] Wammer K H, Peters C A. Polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation rates: □ A structure-based study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(8): 2571–2578.
- [17] 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.
- [18] Zivdar Z, Heidarzadeh N, Asadollahfardi G. Remediation of diesel-contaminated soil by low-temperature thermal desorption[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(10): 6113–6124.
- [19] Ren J Q, Song X, Ding D. Sustainable remediation of diesel-contaminated soil by low temperature thermal treatment: Improved energy efficiency and soil reusability[J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 124952.
- [20] Chesler S N, Emery A P, Duerwer D L. Recovery of diesel fuel from soil by supercritical fluid extraction-gas chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 790(1/2): 125–130.
- [21] 于颖, 邵子婴, 刘靛, 等. 热强化气相抽提法修复半挥发性石油烃污染土壤的影响因素[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 2522–2527.
- [22] 中华人民共和国生态环境部. 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法: HJ 605—2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [23] 中华人民共和国生态环境部. 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法: HJ 834-2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [24] Vidonish J E, Zygorakis K, Masiello C A, et al. Pyrolytic treatment and fertility enhancement of soils contaminated

- with heavy hydrocarbons[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2498–2506.
- [25] 陈敏东, 李芳, 李红双, 等. 柴油发动机颗粒排放物分析及来源解析[J]. *南京信息工程大学学报(自然科学版)*, 2010, 2(2): 138–142.
- [26] 任家强. 柴油污染土壤低温热处理及其对土壤性质的影响[D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
- [27] 任家强, 宋昕, 何跃. 柴油污染土壤低温热处理及其对土壤理化性质的影响[J]. *土壤*, 2020, 52(5): 956–961.
- [28] 陈洁, 张军, 张永春, 等.  $O_2/CO_2$  气氛下焦炭氮转化的实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2011, 32(1): 145–148.
- [29] Li D C, Xu W F, Mu Y, et al. Remediation of petroleum-contaminated soil and simultaneous recovery of oil by fast pyrolysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(9): 5330–5338.
- [30] Pape A, Switzer C, McCosh N, et al. Impacts of thermal and smouldering remediation on plant growth and soil ecology[J]. *Geoderma*, 2015, 243/244: 1–9.
- [31] Yi Y M, Park S, Munster C, et al. Changes in ecological properties of petroleum oil-contaminated soil after low-temperature thermal desorption treatment[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, 227(4): 1–10.
- [32] Vidonish J E, Alvarez P J J, Zygourakis K. Pyrolytic remediation of oil-contaminated soils: Reaction mechanisms, soil changes, and implications for treated soil fertility[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(10): 3489–3500.
- [33] Vidonish J E, Zygourakis K, Masiello C A, et al. Thermal treatment of hydrocarbon-impacted soils: A review of technology innovation for sustainable remediation[J]. *Engineering*, 2016, 2(4): 426–437.
- [34] 叶凌枫. 不同修复措施对矿区土壤肥力质量的影响及评价[D]. 西安: 长安大学, 2016.
- [35] Glass D W, Johnson D W, Blank R R, et al. Factors affecting mineral nitrogen transformations by soil heating[J]. *Soil Science*, 2008, 173(6): 387–400.
- [36] 李建奇. 氮、磷营养对黄土高原旱地玉米产量、品质的影响机理研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2008, 14(6): 1042–1047.
- [37] Ren Q Q, Zhao C S, Wu X, et al. Formation of  $NO_x$  precursors during wheat straw pyrolysis and gasification with  $O_2$  and  $CO_2$ [J]. *Fuel*, 2010, 89(5): 1064–1069.
- [38] Becidan M, Skreiberg Ø, Hustad J E.  $NO_x$  and  $N_2O$  precursors ( $NH_3$  and  $HCN$ ) in pyrolysis of biomass residues[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(2): 1173–1180.
- [39] Yoshikawa M, Zhang M, Toyota K. Biodegradation of volatile organic compounds and their effects on biodegradability under co-existing conditions[J]. *Microbes and Environments*, 2017, 32(3): 188–200.
- [40] Ding D, Song X, Wei C L, et al. A review on the sustainability of thermal treatment for contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 253: 449–463.
- [41] 朱延臣, 李春萍. 苯系物污染土壤热解析实验研究[J]. *环境工程*, 2014, 32(S1): 745–747, 767.
- [42] 王翔, 王旭江, 范燕荣, 等. 不同气氛下柴油热解及热动力学特性分析[J]. *燃烧科学与技术*, 2014, 20(4): 335–340.
- [43] 赵龙. 柴油类燃料若干典型分子结构的燃烧反应动力学研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
- [44] 祁明峰. 煤燃烧过程中多环芳烃生成机理和控制实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [45] 李晓东, 祁明峰, 尤孝方, 等. 烟煤燃烧过程中多环芳烃生成研究[J]. *中国电机工程学报*, 2002, 22(12): 127–132.
- [46] McEnally C S, Pfefferle L D. Improved sooting tendency measurements for aromatic hydrocarbons and their implications for naphthalene formation pathways[J]. *Combustion and Flame*, 2007, 148(4): 210–222.
- [47] Zhao L, Kaiser R I, Xu B, et al. Low-temperature formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Titan's atmosphere[J]. *Nature Astronomy*, 2018, 2(12): 973–979.