

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2024.01.019

黄涛, 骆文轩, 徐成华, 等. PAHs 污染土壤热脱附过程关键影响因素及脱附动力学研究. 土壤, 2024, 56(1): 143–154.

# PAHs 污染土壤热脱附过程关键影响因素及脱附动力学研究<sup>①</sup>

黄涛<sup>1</sup>, 骆文轩<sup>2</sup>, 徐成华<sup>3</sup>, 常伟<sup>1</sup>, 岳修鹏<sup>2</sup>, 张亚平<sup>2\*</sup>

(1 江苏省中成建设工程总公司, 南京 210041; 2 东南大学能源与环境学院, 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 南京 210096; 3 江苏省地质矿产局第一地质大队, 南京 210041)

**摘要:** 土壤多环芳烃(PAHs)污染已严重威胁生态环境安全和人类生命健康。通过异位热脱附试验探究了 PAHs 初始浓度、土壤含水率和土壤粒径对脱附效率的影响, 并采用一级、二级动力学和指数衰减模型对 PAHs 热脱附过程进行拟合, 以探究土壤中 PAHs 热脱附的去除机制。结果表明, 在同等条件下, 随着 PAHs 初始浓度的增加, 脱附效率随之升高, 且在热脱附 20~40 min 时提高初始浓度可明显提高 PAHs 的去除率。土壤含水率对于 PAHs 不同组分的作用具有一定的差异性, 当土壤含水率为 16%, 萘(Nap)、菲(Phe)和蒽(Ant)达到最佳去除率, 而荧蒽(Fla)和芘(Pyr)最大去除率对应的土壤含水率为 13%。在相同脱附条件下, 土壤粒径越小, 土壤中 PAHs 的去除率越高。研究发现指数衰减模型对 PAHs 各组分的脱附过程具有更好的拟合效果。土壤中 PAHs 热脱附主要分为两个阶段: ①PAHs 受到土壤中水的蒸发作用从土壤颗粒表面快速蒸发; ②PAHs 的蒸发速率受到土壤孔隙内部扩散的限制, 以非常缓慢的速度从土壤中脱离。

**关键词:** 土壤修复; 多环芳烃; 热脱附; 指数衰减模型

**中图分类号:** X53 **文献标志码:** A

## Key Influencing Factors and Desorption Kinetics of Thermal Desorption Process of PAHs-contaminated Soil

HUANG Tao<sup>1</sup>, LUO Wenxuan<sup>2</sup>, XU Chenghua<sup>3</sup>, CHANG Wei<sup>1</sup>, YUE Xiupeng<sup>2</sup>, ZHANG Yaping<sup>2\*</sup>

(1 Jiangsu Zhongcheng Construction Engineering Corporation, Nanjing 210041, China; 2 Key Laboratory of Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China; 3 The First Geological Brigade of Jiangsu Geology and Mineral Resources Bureau, Nanjing 210041, China)

**Abstract:** Soil polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution has seriously threatened human life and health and the safety of the ecological environment. The effects of initial PAHs concentration, soil moisture and particle size on the desorption efficiency were investigated by ex-situ thermal desorption experiments, and the primary and secondary kinetic and exponential decay models were used to fit the thermal desorption to explore the removal mechanism of PAHs' thermal desorption in soil. The results showed that the desorption efficiency increased with higher initial PAHs concentration under the same conditions. When the desorption lasted 20–40 min, a significant efficiency improvement was observed. The effects of soil moisture varied with different PAHs components: Nap, Phe and Ant reached optimal removal rate when the moisture was 16%, while the maximum removal rate of Fla and Pyr occurred with 13% moisture. Under the same desorption conditions, the smaller the soil particle size, the higher the removal rate of PAHs in the soil. The results showed that the exponential decay model has a better fitting effect on the desorption process of PAHs components. PAHs' thermal desorption is divided into two main stages: 1) PAHs evaporate from soil particle surface with water evaporation; 2) the diffusion within soil pores restricts PAHs' evaporation rate.

**Key words:** Soil remediation; PAHs; Thermal desorption; Exponential decay model

多环芳烃(PAHs)是一类典型的持久性有机污染物, 具有毒性强、难降解和分布范围广等特点<sup>[1]</sup>。目前, 全球范围内的大气、河流、土壤以及生物体均检测出 PAHs, 并且由于其可通过大气沉降和地表径流

①基金项目: 国家自然科学基金项目(42077126)和江苏省地质工程环境智能监控工程研究中心开放基金项目(2021-ZNJKJJ-02)资助。

\* 通讯作者(amflora@seu.edu.cn)

作者简介: 黄涛(1980—), 男, 江苏沛县人, 学士, 高级工程师, 主要研究方向为土壤和地下水污染防治。E-mail: 821317932@qq.com

等方式进入土壤环境,因此大约有 90% 的 PAHs 存在于土壤系统中<sup>[2-3]</sup>。和其他土壤污染相比,PAHs 污染作用机制复杂,作用方式隐蔽,其在土壤中会危害动物群落和农作物,并会通过食物链进入人体,严重威胁农业安全生产和人类健康<sup>[4]</sup>。

PAHs 污染土壤的修复技术包括物理法、化学法和生物修复法。热脱附技术具有处理污染物范围广、污染物修复效率高且造成二次污染较小等优点,其对农药、石油烃及二噁英(PCDD/Fs)等污染场地均有良好的修复效果<sup>[5]</sup>。实际应用中由于不同场地的差异,需要根据场地特性以制定合适的热脱附修复方案。目前热脱附技术多用于修复 PCBs、石油烃、烷烃等污染土壤,但缺少利用该技术针对性地修复低环 PAHs (2~4 环 PAHs)污染土壤及相关影响因素对去除率影响的研究<sup>[6]</sup>。本文主要探究了热脱附过程中对 PAHs 各个组分(2~4 环 PAHs)影响脱附效率的因素,包括污染物浓度、土壤含水率以及土壤粒径,分析了中低环 PAHs 脱附的动力学,探索了 2~4 环 PAHs 的脱附机制。

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试土壤样品

供试土样为南京某公园表层土壤(0~20 cm),远离含 PAHs 等污染物的场地,取样前进行简单的清理以除去土壤中的杂物。采集的土壤样品经过风干,去除石块、植物和动物残体等异物后,以木器研钵破碎研磨并过 2 mm 筛,称量后放置于棕色瓶中,保存于

阴暗低温处备用。

供试土壤类型为砂质壤土,基本理化性质:pH 6.79,有机质 17.94 g/kg,含水率 4.27%,比表面积 13.759 m<sup>2</sup>/g,容重 1.36 g/cm<sup>3</sup>,总孔容 0.033 cm<sup>3</sup>/g,平均孔径 12.581 mm,土壤粒径 1~0.05 mm 21.27%、0.05~0.005 mm 60.67%、<0.005 mm 18.06%。

### 1.2 PAHs 样品前处理和分析检测方法

根据 HJ 805—2016《土壤和沉积物 PAHs 的测定气相色谱-质谱法》<sup>[7]</sup>和 HJ 911—2017《土壤和沉积物有机物的提取超声波萃取法》<sup>[8]</sup>方法对样品进行提取-浓缩-脱硫-净化-氮吹浓缩等步骤,如图 1 所示。超声提取法结合气质联用分析技术对 PAHs 进行分离和定量,具有较为理想的回收率,且操作简单省时,适合用于场地土壤样品大批量的 PAHs 的检测<sup>[9]</sup>,因此本研究采用超声提取法提取 PAHs。土壤样品经过超声提取后离心分离,过有机滤膜,再重复提取 2 次,合 3 次提取液氮吹浓缩至 2 mL,待净化。用 4 mL 二氯甲烷和 5 mL 正己烷活化弗罗里土柱后,将浓缩液转移至弗罗里硅土净化柱并收集净化液,加入 2 mL 正己烷分 3 次洗涤浓缩器皿,加入 10 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶剂(9:1, V/V)洗脱净化柱,收集全部洗脱液,再用氮吹浓缩仪浓缩至 1 mL,待检测。

PAHs 检测采用气相色谱质谱联用仪(GC-MS)进行定性与定量,型号为安捷伦 8890-5977B。本研究中采用的 PAHs 主要为 2 环、3 环和 4 环,其理化性质如表 1 所示。

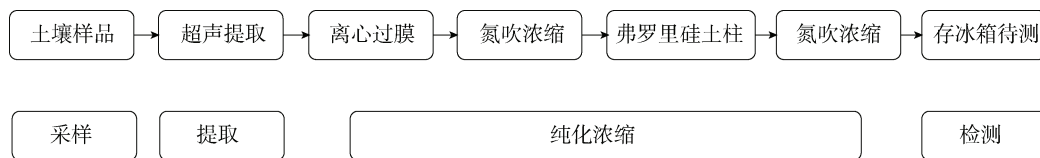


图 1 土壤样品中 PAHs 预处理流程

Fig. 1 Pretreatment process of PAHs in soil samples

表 1 PAHs 组分的理化性质

Table 1 Physiochemical properties of PAHs components

名称	缩写	环数	相对分子质量(g/mol)	沸点(°C)	饱和蒸汽压(mm Hg)	汽化热(kJ/mol)	lgK <sub>ow</sub>
萘	Nap	2	128.0	218	1.8×10 <sup>-2</sup>	43.1	3.37
菲	Phe	3	178.2	340	9.6×10 <sup>-4</sup>	52.7	4.57
蒽	Ant	3	178.2	218	1.7×10 <sup>-5</sup>	52.4	4.54
荧蒽	Fla	4	202.3	384	5.0×10 <sup>-6</sup>	66.5	5.22
芘	Pyr	4	202.3	394	2.5×10 <sup>-6</sup>	65.8	5.18

### 1.3 热脱附操作及试验设计

为获得均质的污染土壤,将一定质量的 PAHs 倒入装有 50 mL 二氯甲烷的烧杯中进行混合并充分溶

解,然后将溶液与 100 g 土壤进行持续两周的混合土培试验,待土壤中有机溶剂充分挥发后,进行下一步脱附试验。分别制备 5 种不同污染程度的土壤(500、

1 000、1 500、2 000、2 500 mg/kg)。通过在含水率为 4.27% 的原污染土壤基础上补充去离子水并混合均匀,在磨口瓶中密封 2 d,使水分在土壤中充分扩散分配,并经进一步混匀后得到含水率为 5%、10%、13%、16% 和 20% 的土壤样品<sup>[10]</sup>。通过将备用土壤研磨并分别过 20 目、60 目和 100 目筛获得 4 种粒径土壤(>0.83、0.83 ~ 0.25、0.25 ~ 0.15、<0.15 mm)。土壤 PAHs 初始污染浓度影响试验设置的热脱附温度为 200 °C,载气为氮气,脱附时间为 50 min。土壤含水率和粒径对热脱附的影响均采用污染浓度为 1 000 mg/kg 的土壤,脱附时间 50 min,温度为 200 °C。

#### 1.4 土壤热脱附动力学模型

本试验使用动力学模型探索速率控制步骤,动力学参数对研究脱除过程、预测修复反应以及指导热脱附处理系统的设计和推广具有重要意义。有研究表明残余 PAHs 浓度曲线随脱附时间呈一级动力学变化<sup>[5, 11]</sup>, Falciglia 等<sup>[5]</sup>的研究表明柴油污染土壤的热解吸过程与指数衰减模型表现出良好的相关性( $R^2 > 0.99$ )。本研究中一级动力学、二级动力学和指数衰减模型被用于分析热脱附过程。

一级动力学模型:

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t} \quad (1)$$

二级动力学模型:

$$1/C_t = k_2 t + 1/C_0 \quad (2)$$

指数衰减模型:

$$C_t = C_0 e^{-k_3 t^n} \quad (3)$$

式中: $C_t$ 为处理时间  $t$  后的土壤中 PAHs 的残留浓度, mg/kg;  $C_0$  为初始污染物浓度, mg/kg;  $k_1$ 、 $k_2$  和  $k_3$  分别为一级动力学、二级动力学和指数衰减模型的速率常数;  $n$  为衰减曲线的阶数。 $k$  与温度有关,其值通过 Arrhenius 方程计算:

$$k = A e^{E_A/RT} \quad (4)$$

式中: $E_A$  为系统的活化能, kJ/mol;  $A$  是指数因子常量;  $R$  (8.314 J/(mol·K)) 是气体常数;  $T$  是绝对温度, K。将式(3)用对数形式表示,并对处理时间  $t$  进行微分,脱附速率  $-dC/dt$  如式(5)所示:

$$-\frac{dC}{dt} = knC \left[ -\frac{1}{k} \ln \frac{C}{C_0} \right]^{n-1/n} \quad (5)$$

试验中得到的 PAHs 残余浓度结果,用各方程进行拟合。各方程是计算出残余 PAHs 浓度的有效工具,通过方程可以得出在土壤中任何给定的初始污染物浓度下的解吸速率,以及达到特定修复目标所需的温

度和处理时间。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤 PAHs 初始浓度对热脱附的影响

2.1.1 不同污染水平土壤中 PAHs 的脱附情况 不同污染程度土壤的 PAHs 脱附去除率如图 2 所示。土壤中 PAHs 的去除率随着初始浓度的增加呈上升趋势。当土壤 PAHs 初始浓度为 500 mg/kg 时,加热时间 40 min 前,PAHs 的去除率均低于 50%;而当 PAHs 初始浓度增加到 2 500 mg/kg 时,仅加热 30 min 脱附率即达到了 64.6%,远高于 500 mg/kg 浓度下对应的 27.7%。

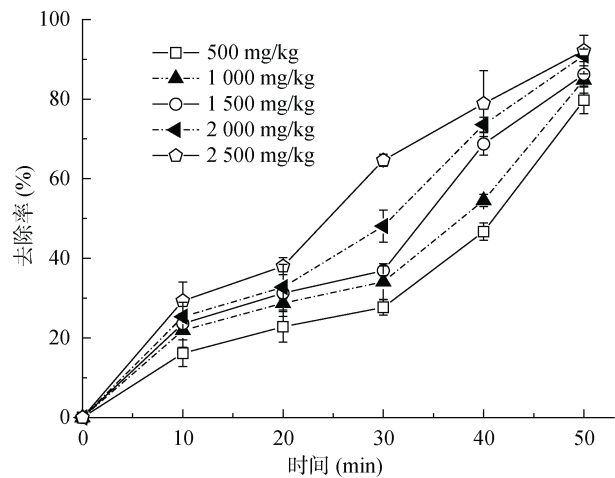


图 2 不同污染浓度水平土壤中 PAHs 的去除率  
Fig. 2 Removal rates of PAHs in soils under different pollution concentrations

图 2 说明在热脱附早期(0 ~ 10 min)增加土壤中 PAHs 的初始浓度并不能显著提高 PAHs 的去除率,当热脱附时间为 10 min 时,500 mg/kg 污染土壤的去除率为 16.14%,随着 PAHs 初始浓度的增加,热脱附效率相应提高。而脱附中期(20 ~ 40 min)提高初始浓度则显著提高 PAHs 的去除率;此外,在 40 ~ 50 min 时因初始浓度的提高而带来的去除率提升渐趋饱和,PAHs 的去除率逐渐趋于一致。

图 3 显示了不同初始浓度土壤中 PAHs 经 200 °C 热脱附后的残留浓度随时间的变化情况。经过 10 min 热处理后,不同污染浓度水平土壤中 PAHs 最高残留量约为最低残留量的 4.2 倍;然而随着脱附时间的延长,在相同热处理时间条件下,不同初始浓度下的土壤 PAHs 残留量之间的差距逐渐缩小,在热处理 50 min 时,高浓度土壤的 PAHs 残留量为低浓度土壤的 1.9 倍,且差值缩小为 93.47 mg/kg。此外,当热处理 50 min 后,各初始浓度下土壤 PAHs 残留量均符合北

京市地方标准 DB11-T811—2011《场地土壤环境风险评价筛选值》<sup>[12]</sup>中工业商服用地的筛选值。

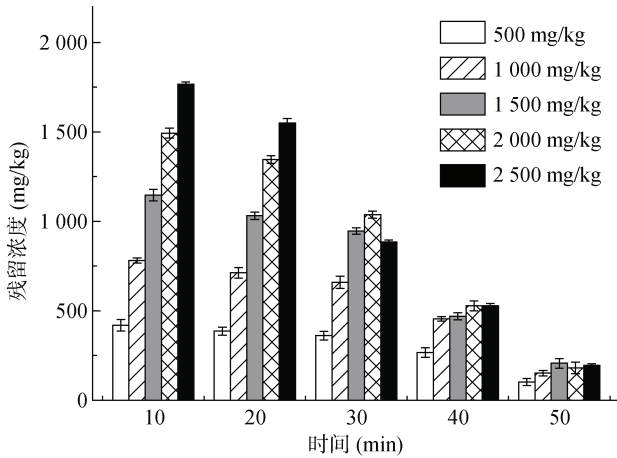


图 3 不同污染浓度水平土壤中 PAHs 的残留浓度  
Fig. 3 Residual concentrations of PAHs in soils under different pollution concentrations

2.1.2 不同污染水平土壤中 PAHs 不同组分的脱附情况 图 4 表明, PAHs 各组分的去除率随着 PAHs 初始浓度的增加而提高, 且萘(Nap)在各种 PAHs 中最易于脱除。由图 4A 可见, 热脱附时间为 10~50 min 时, 不同污染水平土壤中的 Nap 去除率差别相对较大。热处理 30 min 后, 最高初始浓度和最低初始浓度对应的 Nap 的去除率相差最大为 30.9%; 当初始浓度高于 1 000 mg/kg, 脱附时间超过 20 min 时, Nap 的去除率均高于 50%, 且脱附时间在 40~50 min 时, Nap 的整体去除率较高。这是由于有机污染物脱附所需的活化能与其分子结构、沸点和极性相关, 而 Nap 具有相对较低的沸点和较少的苯环数, 易于脱附; 另一方面也可能是由于 Nap 在土壤中的吸附发生了吸热反应, 使其更易于脱除<sup>[13]</sup>。图 4B 和 4C 表明, 相对 Nap 而言, 3 环 PAHs (Phe 和 Ant) 在不同污染水平土壤中的热脱附去除率差别不大; 在相同热处

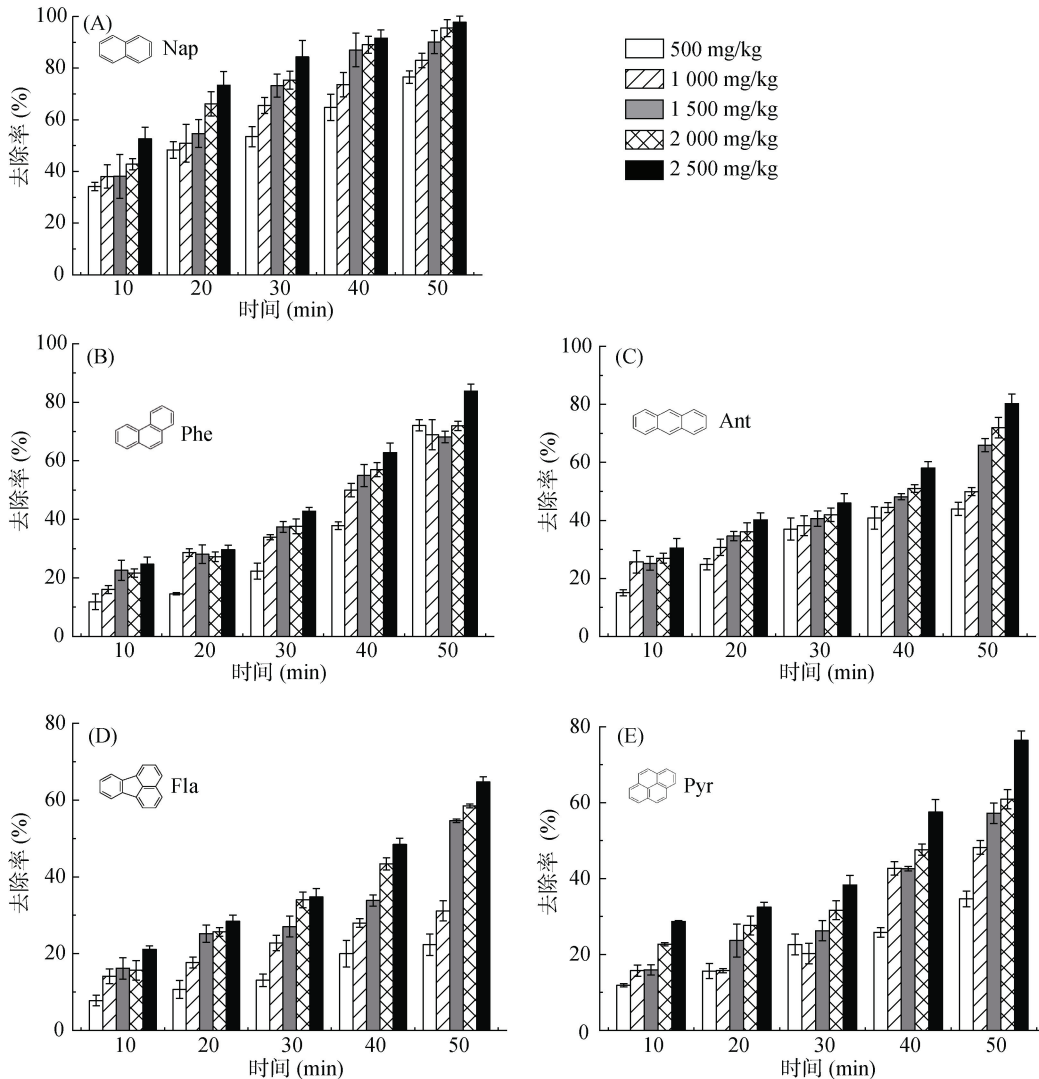


图 4 不同污染水平土壤中 PAHs 各组分的去除率  
Fig. 4 Removal rates of PAHs components in soils under different pollution concentrations

理条件下, Phe 和 Ant 最高的去除率分别为 83.8% 和 80.1%。如图 4D 和 4E 所示, 4 环 PAHs(Fla 和 Pyr) 最高去除率仅为 64.7% 和 76.4%。结合图 2 中热脱附后期因 PAHs 初始浓度提高而带来的脱附率提升效果被减弱的现象, 这可能是由于随着 PAHs 浓度的增加, 土壤中残留的 Fla 和 Pyr 组分增加, 导致总体 PAHs 的去除率降低。

## 2.2 土壤含水率对 PAHs 热脱附的影响

### 2.2.1 不同土壤含水率下 PAHs 的脱附情况

不同土壤含水率下 PAHs 热脱附去除率如图 5 所示。由图可知, PAHs 的去除率随着土壤含水率的增大呈先增大后减小的趋势, 在含水率为 16% 时 PAHs 的去除效率最高, 且土壤含水率过大或过小均不利于 PAHs 的去除。当脱附时间为 30 min 时, 不同含水率土壤中 PAHs 的最高去除率与最低去除率差距最大, 为 16.8%; 而在热脱附 40~50 min 后, 由土壤含水率而引起的去除效率的差别逐渐减小, 当热脱附 50 min 时, 最高去除率与最低去除率之差降低为 11.5%。

### 2.2.2 不同土壤含水率下 PAHs 不同组分的脱附情况

图 6 显示了不同含水率土壤中 PAHs 在 100 °C 和 300 °C 时脱附 30 min 去除率变化情况。在 100 °C

和 300 °C 加热条件下, 5 种 PAHs 组分的去除率均随着土壤含水率的增加呈先增加后减少的趋势, 其中, Nap、Phe 和 Ant 最大去除率对应的土壤含水率为 16%, 而 Fla 和 Pyr 最大去除率对应的土壤含水率为 13%, 这表明土壤含水率对于 PAHs 不同组分的热脱附影响不一致。

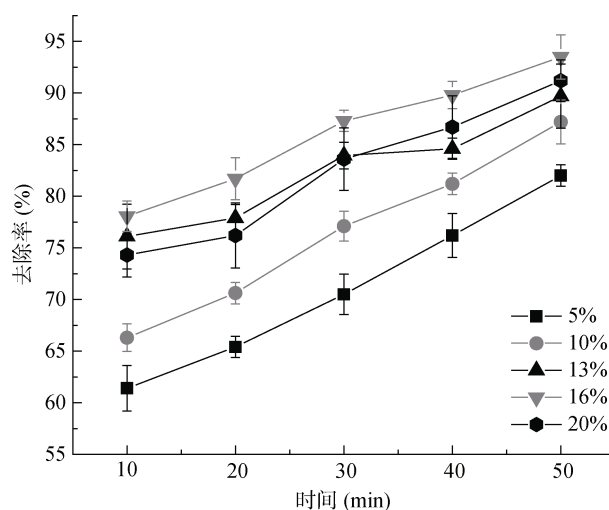


图 5 不同土壤含水率条件下 PAHs 的去除率  
Fig. 5 Removal rates of PAHs under different soil moisture content conditions

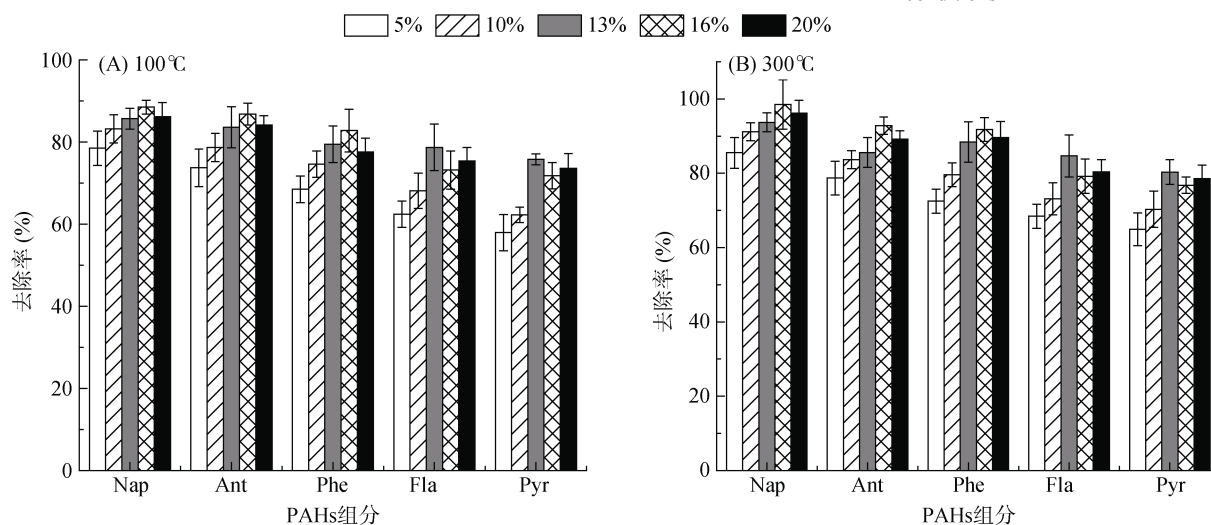


图 6 不同土壤含水率条件下 PAHs 不同组分的去除率  
Fig. 6 Removal rates of different PAHs components under different soil moisture content conditions

## 2.3 土壤粒径对 PAHs 热脱附的影响

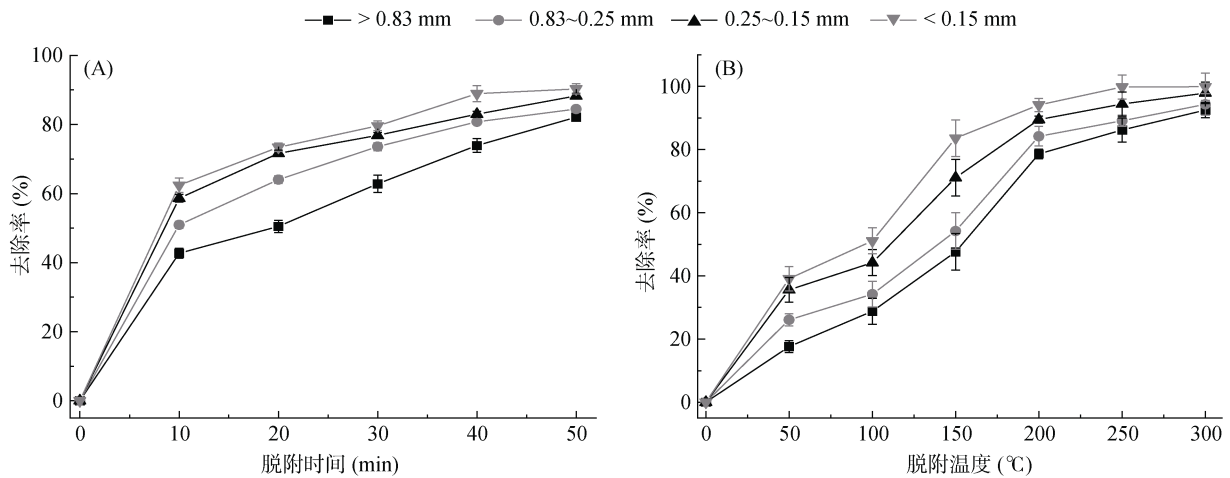
### 2.3.1 不同粒径土壤中 PAHs 的脱附情况

图 7 为不同粒径土壤中 PAHs 的去除率随时间(脱附温度为 200 °C)和温度(脱附时间为 50 min) 的变化情况。随着脱附时间或脱附温度的增加, 不同粒径土壤中 PAHs 的脱附率均呈升高的趋势; 相同脱附温度条件下, 土壤粒径越小, 土壤中 PAHs 的去除率越高。通常而言, 随着土壤粒径的减小, 土壤有机质的腐殖化

程度增加, 土壤有机质中烷基碳含量和芳香结构增加<sup>[14]</sup>, 因而对疏水性有机污染物有较强的吸附作用。

### 2.3.2 不同粒径土壤中 PAHs 不同组分的脱附情况

在不同温度下各粒径土壤中 PAHs 不同组分脱附 30 min 时去除率如图 8 所示。PAHs 各组分去除率均随着土壤粒径的减小而增大。在脱附温度为 100 °C 时, Nap 的整体去除率最高, 当粒径 < 0.15 mm 时, Nap 的去



(A. 脱附温度为 200℃, 不同脱附时间; B. 脱附时间为 50 min, 不同脱附温度)

图 7 不同粒径土壤中 PAHs 的去除率

Fig. 7 Removal rates of PAHs in soils with different particle sizes

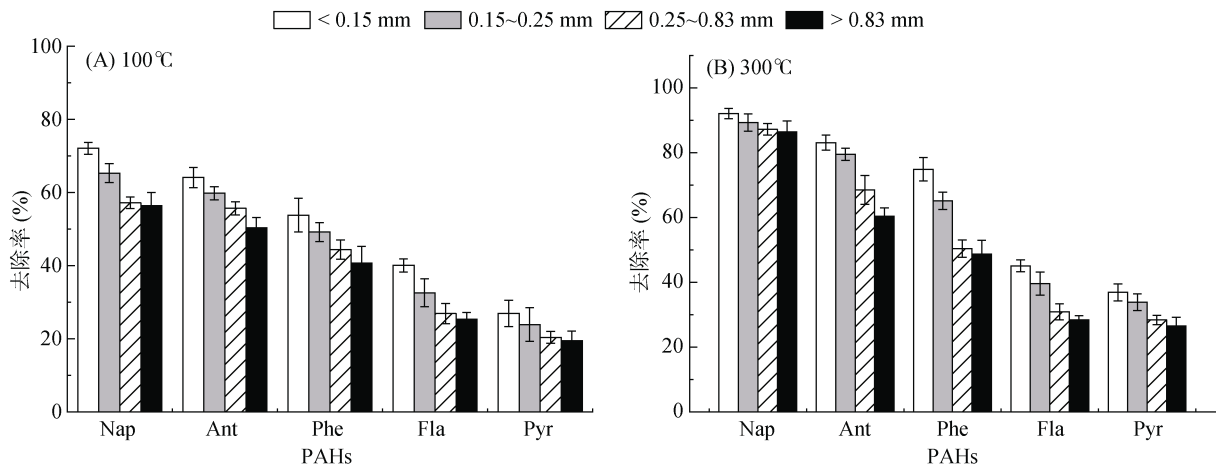


图 8 不同粒径土壤中 PAHs 不同组分的去除率

Fig. 8 Removal rates of different PAHs components in soils with different particle sizes

除率达到最高, 为 72.1%, 而 Nap 的去除率在粒径 0.25 ~ 0.83 mm 和 >0.83 mm 时其去除率几乎相等。当温度上升到 300 °C 时, Nap 组分随着粒径的减小其脱附效率变化非常微小, 然而 Ant 和 Phe 的去除率受粒径的影响变化非常明显, 这进一步证实了在脱附过程中温度起到的主导作用。

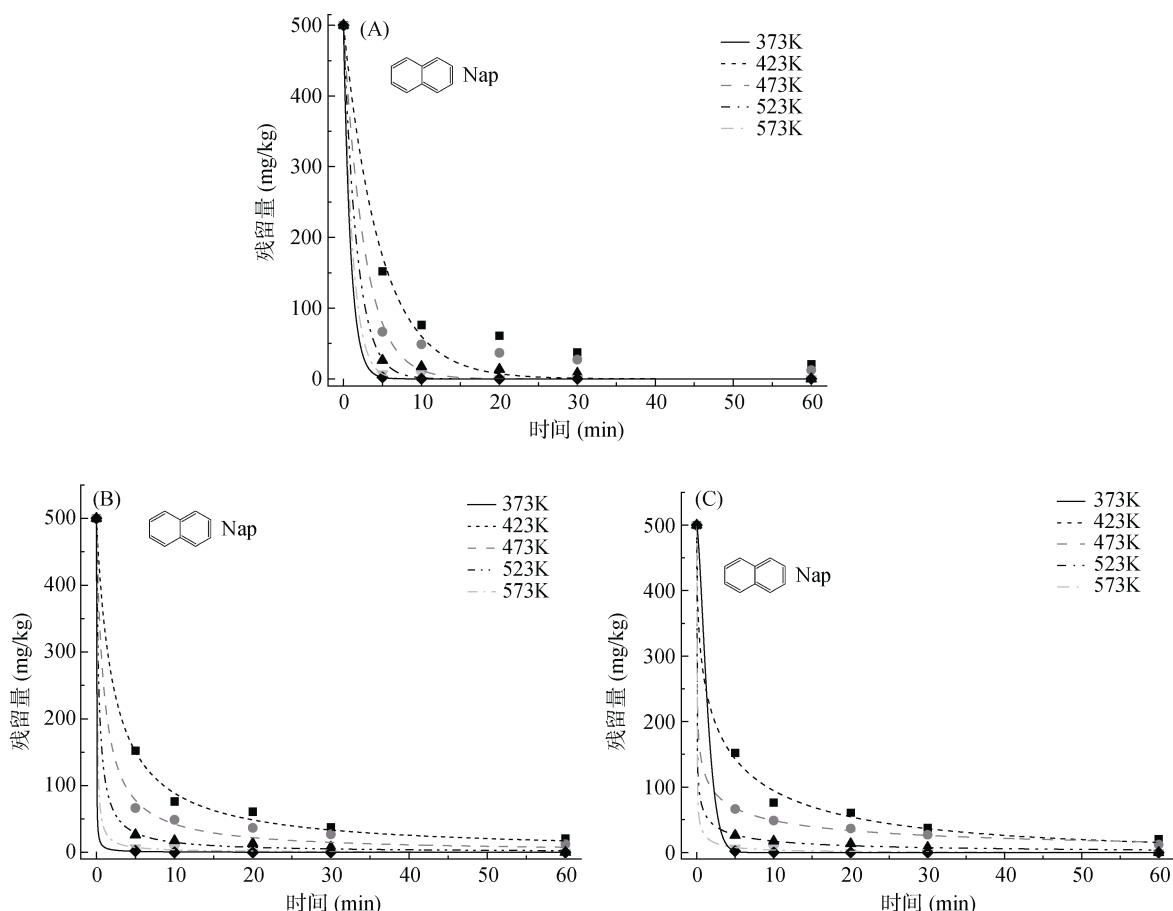
## 2.4 PAHs 热脱附过程动力学分析

### 2.4.1 Nap 热脱附过程动力学

由图 9 可知, 指数衰减模型方程较好地拟合了 Nap 热脱附过程。土壤中 PAHs 的去除率取决于热脱附处理时间和温度, 对于 Nap 组分而言, 150 °C 修复处理一定时间, 均可达到修复目标。一般来说, 沸点较低的 Nap 与土壤中吸附剂的结合力较弱<sup>[15]</sup>, 更易于从土壤中脱附出来; 并且相对分子质量越低的污染物, 其沸点越低, 当土壤温度越高时, 脱附需要的加热时间则越少。温度的升高会破坏污染物和土壤之间存在的结合力, 进一步

促进解吸现象。此外, 土壤中有机质的饱和蒸汽压会随着温度的升高而增加, 污染物挥发从土壤相中转移到气相, 这也意味着化合物分子量在污染物的汽化过程中也起着主要作用。

Nap 在不同温度下的一级、二级和指数衰减模型动力学参数如表 2 所示。表中可知, 指数衰减模型与 Nap 的脱附过程具有较好的拟合决定系数, 不同温度下的  $R^2$  均超过 0.99, 高于一级拟合决定系数, 这与 Falciglia 等<sup>[5]</sup>的研究结果一致。总体而言, 各动力学模型的动力学常数  $k$  值均随着温度的升高而增大, 且在土壤中 PAHs 和多氯联苯、五氯苯酚(PCP)的去除过程中,  $k$  与  $T$  之间存在线性回归关系<sup>[6, 16]</sup>, 同时  $k$  还取决于污染物的自身性质。在 373 ~ 523 K 时,  $n$  的值均小于 1, 这表明指数衰减低于一级动力学阶数 ( $n = 1$ ), 这和污染物与土壤颗粒的高密度、强亲和力和有关, 也增加了污染物从土壤中脱除的扩散屏障<sup>[17]</sup>。



(A.一级动力学模型; B. 二级动力学模型; C. 指数衰减模型)

图 9 Nap 热脱附过程拟合曲线

Fig. 9 Fitting curve of thermal desorption process of Nap

表 2 Nap 在不同温度下各模型解吸的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of Nap desorption models at different temperatures

温度(K)	指数衰减模型			一级动力学模型		二级动力学模型	
	$k_d$	$n$	$R^2$	$k_1$	$R^2$	$k_2$	$R^2$
373	0.645	0.412	0.996	0.212	0.968	0.000 46	0.998
423	1.412	0.217	0.999	0.370	0.979	0.001 08	0.997
473	2.106	0.203	0.999	0.576	0.998	0.003 22	0.999
523	2.903	0.226	0.999	0.853	0.999	0.013 20	0.999
573	0.494	1.492	0.999	1.090	0.999	0.062 55	0.999

2.4.2 Phe、Ant 热脱附过程动力学 由图 10、表 3 可发现，对于 Ant 和 Phe，指数衰减模型能够更好地拟合它们在土壤中的脱附过程。而一级与二级动力学模型对 Phe 和 Ant 脱附过程的拟合程度出入较大，对 Phe 的拟合程度的决定系数分别为 0.721 ~ 0.993 和 0.928 ~ 0.999，对 Phe 的同分异构体 Ant 的拟合程度的决定系数分别为 0.866 ~ 0.999 和 0.973~0.998，可见一级和二级动力学方程对 Ant 的拟合程度更高。

由表 3 可知，随着温度的增加，Phe 的衰减速率常数  $k_d$  值增长速率明显快于 Ant 的  $k_d$  值增长速率，

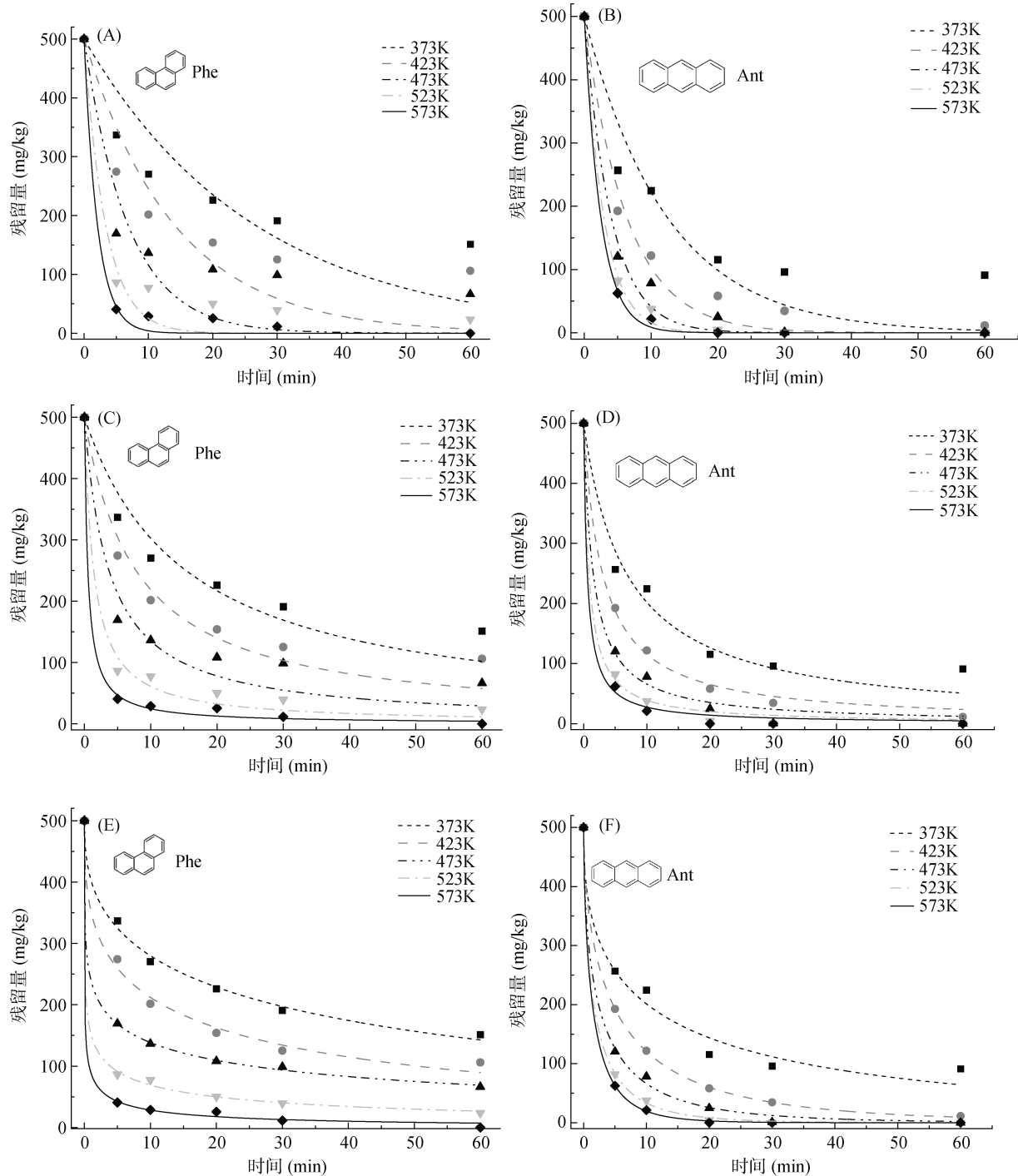
尤其在 573 K 时，Phe 的  $k_d$  值达到了最大值 1.730。这表明，污染物解吸所需的活化能与其分子结构、沸点和极性严格相关。Phe 分子为角形结构，为弱极性物质；而 Ant 为线性结构，为非极性物质，这也导致互为同分异构体的 Phe 和 Ant 在土壤中的脱附行为为差距较大。

2.4.3 Fla、Pyr 热脱附过程动力学 图 11 显示，与 2 环、3 环 PAHs 热脱附过程类似，对于 Fla 和 Pyr(4 环)，指数衰减模型的拟合效果最好。如图 11E 和图 11F 可知，土壤中 Fla 和 Pyr 的残留量均随着脱附时

间的延长而降低, 在温度为 373 K 和 424 K 时, 土壤中 Fla 和 Pyr 的去除率相对较低, 然而在 523 K 和 573 K 时, 土壤中 Fla 和 Pyr 的去除率达到了 95.48% 和 93.28%。

由表 4 可知, 对于 Fla, 一级动力学方程在 373 K 和 423 K 时拟合脱附过程的  $R^2$  值仅为 0.424 和 0.439,

然而当温度进一步升高时,  $R^2$  上升至 0.973; 二级动力学方程对于 Fla 的拟合程度要高于一级动力学方程,  $R^2$  最高达到了 0.995。相比于 Fla, 3 个方程对于 Pyr 脱附过程的拟合程度均更高, 一级、二级动力学方程和指数衰减模型对 Pyr 拟合的  $R^2$  范围分别是 0.719 ~ 0.990、0.923 ~ 0.997 和 0.987 ~ 0.999。



(A, C, E 分别为 Phe 的一级动力学、二级动力学和指数衰减模型; B, D, F 分别为 Ant 的一级动力学、二级动力学和指数衰减模型)

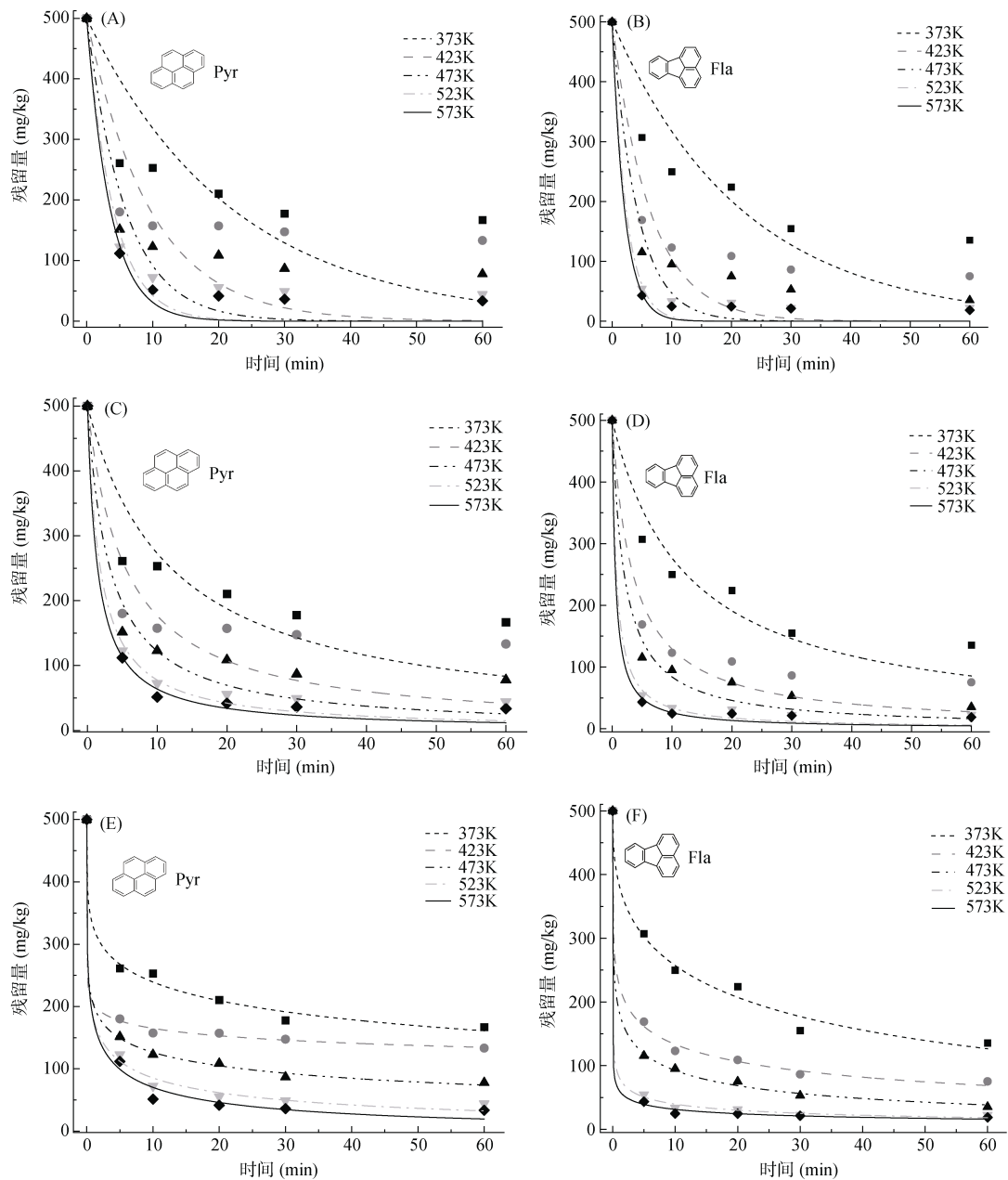
图 10 Phe 和 Ant 的热脱附过程拟合曲线

Fig. 10 Fitting curve of thermal desorption process of Phe and Ant



表 3 Phe 和 Ant 在不同温度下各模型解吸的动力学参数  
Table 3 Kinetic parameters of desorption models of Phe and Ant at different temperatures

污染物	温度(K)	指数衰减模型			一级动力学模型		二级动力学模型	
		$k_d$	$n$	$R^2$	$k_1$	$R^2$	$k_2$	$R^2$
Phe	373	0.215	0.430	0.995	0.038	0.721	0.000 065	0.928
	423	0.351	0.389	0.991	0.071	0.786	0.000 13	0.960
	473	0.736	0.242	0.999	0.147	0.806	0.000 27	0.953
	523	1.193	0.220	0.999	0.299	0.953	0.000 72	0.991
	573	1.730	0.220	0.999	0.481	0.993	0.001 94	0.999
Ant	373	0.320	0.454	0.996	0.081	0.866	0.000 15	0.973
	423	0.377	0.576	0.999	0.158	0.976	0.000 33	0.998
	473	0.567	0.553	0.999	0.250	0.987	0.000 66	0.995
	523	0.687	0.595	0.999	0.343	0.997	0.001 18	0.997
	573	0.733	0.646	0.999	0.406	0.999	0.001 71	0.998



(A, C, E 分别为 Pyr 的一级动力学、二级动力学和指数衰减模型；B, D, F 分别为 Fla 的一级动力学、二级动力学和指数衰减模型)

图 11 Pyr 和 Fla 的热脱附过程拟合曲线

Fig. 11 Fitting curve of thermal desorption process of Pyr and Fla

表 4 Fla 和 Pyr 在不同温度下各模型解吸的动力学参数  
Table 4 Kinetic parameters of desorption models of Fla and Pyr at different temperatures

污染物	温度(K)	指数衰减模型			一级动力学模型		二级动力学模型	
		$k_d$	$n$	$R^2$	$k_1$	$R^2$	$k_2$	$R^2$
Fla	373	0.424	0.240	0.992	0.045	0.424	0.000 083	0.767
	423	0.892	0.095	0.999	0.104	0.439	0.000 183	0.773
	473	0.900	0.184	0.999	0.169	0.799	0.000 309	0.941
	523	1.011	0.243	0.996	0.246	0.947	0.000 544	0.990
	573	1.029	0.280	0.995	0.277	0.973	0.000 684	0.995
Pyr	373	0.262	0.405	0.987	0.046	0.719	0.000 081	0.923
	423	0.784	0.227	0.998	0.156	0.818	0.000 287	0.954
	473	0.986	0.234	0.999	0.236	0.918	0.000 496	0.983
	523	1.803	0.149	0.999	0.421	0.985	0.001 400	0.996
	573	2.095	0.122	0.999	0.473	0.990	0.001 820	0.997

### 3 讨论

土壤中污染物初始浓度对于热脱附效率具有重要影响。本试验结果表明,相同热脱附时间下,脱附效率随着 PAHs 浓度增加而上升。这可能是因为当土壤中 PAHs 浓度较低时,PAHs 均被土壤颗粒中的有机质等吸附性物质吸附,去除难度相对较大,而当土壤中 PAHs 的初始浓度较高时,土壤中吸附性物质吸附 PAHs 达到饱和状态,大量多余的 PAHs 直接裸露在土壤表层,利于从土壤中脱除<sup>[18]</sup>。在热脱附早期(0~10 min),由 PAHs 初始浓度增加而引起的去除效率提升效果微弱是由于脱附时间较短而使提升效果难以累计,随着脱附时间的延长,因初始浓度引起的去除效率提升效果逐渐累积,使得不同初始浓度土壤中 PAHs 的去除率差距逐渐变大。然而,随着脱附时间的进一步延长和前期大多数 PAHs 脱附的完成,土壤中剩余的 PAHs 浓度相对较低,且此时大多 PAHs 为吸附于土壤颗粒深层孔径中的顽固组分,致使脱附后期 PAHs 的去除率逐渐趋于一致。

由于水的比热值较大,因此土壤含水率必然作为热脱附过程去除效率关键影响因素之一。结果表明,在热脱附后期,由土壤含水率而引起的去除效率的差别逐渐减小。这说明随着脱附时间的延长,含水率引起的去除效率提升效果会在一定程度上被抵消。这一现象是由于当脱附时间较长时,脱附后期土壤中的水分子均已汽化并脱离土壤,其对 PAHs 去除的影响变低<sup>[19]</sup>,此时脱附效率存在的差异基本取决于脱附前期(0~30 min)的含水率差异。图 6 表明含水率对于 PAHs 不同组分的影响不一致。Falciglia 等<sup>[20]</sup>研究表明,相比于干燥土壤样品,含水率为 10% 的土壤的污染物去除率更好,这是因为适量含水量可以改变土

壤结构,增加孔隙度,有利于污染物的传质<sup>[21]</sup>。Liu 等<sup>[22]</sup>发现适量的水分有助于通过蒸汽蒸馏从土壤中去多氯联苯,也可作为还原剂次磷酸钠的助溶剂和铁粉的氢供体,进而提高土壤中多氯联苯的去除率。一般来说,土壤对有机污染物的吸附是指分配和吸持两个过程<sup>[23]</sup>。当土壤含水率较低时,PAHs 直接吸附于土壤颗粒或进入孔隙中,难以脱除,当含水率增加时,强极性水分子会占据 PAHs 在土壤表面的吸附位置,从而降低 PAHs 与土壤的结合程度,使其易于脱附。然而,当土壤含水率过高时,水分不仅会消耗大量的热能,而且会使土壤黏结,土壤通透性降低,从而阻碍 PAHs 从土壤中脱除。

李秀华等<sup>[24]</sup>研究表明,土壤粒径中有机质的含量不是决定土壤对非吸附能力的唯一因素,有机质的形态结构特征以及样品的性质也会影响污染物的吸附量。而本研究结果出现的原因一方面可能是细颗粒有更大的比表面积,加热过程中升温更快,且能够提供更多用于 PAHs 降解的土壤颗粒表面环境;另一方面是当去除率受土壤内部 PAHs 扩散速率限制时,较小颗粒内部的 PAHs 更易于从土壤内部脱附<sup>[25]</sup>。

此外,本文对各 PAHs 组分进行了脱附动力学研究。图 9 表明,热脱附后土壤中污染物残留浓度随热脱附时间的延长而降低,且 Nap 的解吸速率随着脱附温度的升高而增加;大多数 Nap 在热脱附的前 30 min 均被去除,此后, Nap 的去除速率逐渐减慢。动力学曲线中动力学级数范围和斜率的变化可能与多孔介质热脱附过程中两种不同相的顺序有关:第一步,污染物从土壤颗粒表面快速蒸发,这主要是由于水的蒸发和选择性加热的作用;第二步,污染物的蒸发速率受到土壤孔隙内部扩散的限制<sup>[26]</sup>。图 10 表明, Phe 比 Ant 更难以从土壤中去,造成这种结果的可

能原因是 Phe 和 Ant 自身性质存在的差异: Phe 的  $K_{ow}$  和  $K_{oc}$  的值分别为 4.57 和 4.54, 均高于 Ant 的  $K_{ow}$  和  $K_{oc}$  (4.15 和 4.04); 而污染物质的  $K_{ow}$  和  $K_{oc}$  越大, 证明该物质的脂溶性越强, 越容易在土壤固相中发生吸附<sup>[27]</sup>。此外, 解吸速率在脱附前 10 min 非常高, 且温度越高, 污染物的解吸速率越快; 脱附处理 30 min 后, 动力学曲线趋于平坦。这可能是由于热处理中的两个不同阶段改变了动力学曲线的斜率<sup>[11]</sup>。在第一阶段, 污染物从土壤颗粒表面迅速挥发, 但是在后期, 蒸发速度受到内部扩散的限制。结果表明, 指数衰减模型对于 4 环 PAHs Fla 和 Pyr 的脱附过程的拟合程度更高, 这证明了指数衰减动力学模型与脱附试验数据具有很好的相关性。衰减速率  $k_d$  与温度密切相关, 且随着温度的升高而增大。本文主要探究了土壤 PAHs 初始浓度、含水率和粒径对 PAHs 热脱附效率的影响, 但实际修复中, 土壤粒径无法控制且污染场地多为多种有机物的复合污染, 因此实际 PAHs 污染场地土壤的热脱附行为有待研究。热解吸动力学参数的计算有助于预测修复措施的过程响应, 用于模拟任何给定的初始污染物浓度的土壤热脱附之后的残留浓度、解吸速率, 进而确定达到特定目标所需的脱附温度和时间。动力学研究可为工程应用提供模拟参考, 从而确定实际情况下最优的修复方法和修复成本。

#### 4 结论

1) 土壤中 PAHs 的去除效率随着 PAHs 初始浓度的增加呈上升的趋势; 随着土壤含水率的增大呈现出先增大后减小的趋势; 而土壤粒径对 PAHs 的去除率有明显影响, 指数衰减模型对 PAHs 各组分的脱附过程具有更好的拟合效果。

2) 土壤中 PAHs 热脱附主要分为两个阶段进行:

① PAHs 受到土壤中水的蒸发作用从土壤颗粒表面快速蒸发; ② PAHs 的蒸发速率受到土壤孔隙内部扩散的限制, 以非常缓慢的速度从土壤中脱除。

3) PAHs 热脱附过程关键影响因素优选工况为:

在热脱附时间较短(20~40 min)时, PAHs 初始浓度为 2 500 mg/kg 时其去除效率最佳; 当土壤含水率为 16% 时, PAHs 的去除效率最佳可达 93.5%; 土壤粒径 <0.15 mm 时, PAHs 去除率最高为 90.3%。

#### 参考文献:

[1] 鲁根涛, 向鑫鑫, 张士超, 等. 不同土地利用类型的土壤中多环芳烃的纵向迁移特征[J]. 环境科学, 2019, 40(7): 3369-3377.

[2] 曹云者, 柳晓娟, 谢云峰, 等. 我国主要地区表层土壤中多环芳烃组成及含量特征分析[J]. 环境科学学报, 2012, 32(1): 197-203.

[3] 冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 等. 典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素[J]. 环境科学, 2019, 40(10): 4594-4603.

[4] 韩金涛, 彭思毅, 杨玉春. 土壤中 PAHs 的污染现状及修复对策[J]. 环境科学导刊, 2019, 38(S1): 7-11.

[5] 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.

[6] Smith M T, Berruti F, Mehrotra A K. Thermal desorption treatment of contaminated soils in a novel batch thermal reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(23): 5421-5430.

[7] 中华人民共和国国家环境保护部. 土壤和沉积物 PAHs 的测定气相色谱-质谱法: HJ 805—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.

[8] 中华人民共和国国家环境保护部. 土壤和沉积物有机物的提取超声波萃取法: HJ 911—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.

[9] 马栋. 焦化工业场地土壤的 PAHs 污染特征及微生物修复应用[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.

[10] 陈春红, 徐成华, 于天, 等. 低环多环芳烃异位热脱附行为分析[J]. 环境工程, 2022, 40(1): 78-85.

[11] Liu H, Li J B, Zhao M, et al. Remediation of oil-based drill cuttings using low-temperature thermal desorption: Performance and kinetics modeling[J]. Chemosphere, 2019, 235: 1081-1088.

[12] 北京市环境保护局. 场地土壤环境风险评价筛选值: DB11-T811—2011[S]. 北京: 北京市环境保护局, 2011.

[13] 石辉, 孙亚平. 萘在土壤上的吸附行为及温度影响的研究[J]. 土壤通报, 2010, 41(2): 308-313.

[14] Chen J S, Chiu C Y. Characterization of soil organic matter in different particle-size fractions in humid subalpine soils by CP/MAS <sup>13</sup>C NMR[J]. Geoderma, 2003, 117(1/2): 129-141.

[15] 王中婵. 不同孔结构超高交联树脂上的脱附动力学研究[J]. 广州化工, 2018, 46(12): 63-67.

[16] Tse K K C, Lo S L. Desorption kinetics of PCP-contaminated soil: Effect of temperature[J]. Water Research, 2002, 36(1): 284-290.

[17] Uzgiris E E, Edelstein W A, Philipp H R, et al. Complex thermal desorption of PCBs from soil[J]. Chemosphere, 1995, 30(2): 377-387.

[18] 张攀, 高彦征, 孔火良. 污染土壤中硝基苯热脱附研究[J]. 土壤, 2012, 44(5): 801-806.

[19] 梁贤伟, 孙袭明, 吴晓霞. 原位热脱附土壤修复技术的关键影响因素研究[J]. 广州化工, 2020, 48(10): 79-82.

[20] Falciglia P P, De Guidi G, Catalfo A, et al. Remediation of soils contaminated with PAHs and nitro-PAHs using microwave irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 296: 162-172.

- [21] Falciglia P P, Urso G, Vagliasindi F G A. Microwave heating remediation of soils contaminated with diesel fuel[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(8): 1396–1407.
- [22] Liu X T, Zhang Q, Zhang G X, et al. Application of microwave irradiation in the removal of polychlorinated biphenyls from soil contaminated by capacitor oil[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(11): 1655–1658.
- [23] 刘本定. 土壤有机质对多环芳烃(菲)的吸附行为及其对植物有效性的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2008.
- [24] 李秀华, 倪进治, 骆永明. 土壤不同粒径组分对菲的吸附解吸行为的研究[J]. *土壤*, 2006, 38(5): 584–590.
- [25] 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.
- [26] Keyes B R, Silcox G D. Fundamental study of the thermal desorption of toluene from montmorillonite clay particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(5): 840–849.
- [27] 郑蕾, 谭文捷, 丁爱中, 等. 微生物作用下多环芳烃在土壤中的迁移特征[J]. *化工学报*, 2010, 61(1): 200–207.