

污染土壤热修复技术及其对土壤性质的影响

张汝壮

上海环境绿色生态修复科技有限公司, 上海污染场地修复工程技术研究中心, 上海 200232

摘要 分析了8种典型的土壤热修复技术的修复效果和成本;从可持续化修复的角度出发,探讨了热修复技术对土壤pH、有机质组成、矿物结构、生物结构等造成的不同程度的影响;探究了热修复后土壤的再利用途径。

关键词 土壤污染;热修复技术;土壤性质;热脱附

伴随着中国经济社会的迅速发展、工业化水平的提高,土壤污染问题也日益严重。目前,土壤修复的方法主要有物理修复(包括固化稳定化、热修复、土壤气相抽提等)、化学修复(淋洗、高级氧化等)和生物修复,其中热修复技术因其高效、快速的优点在土壤修复中占据重要地位,热修复技术也在国内外得到广泛的应用^[1]。

土壤热修复是指通过直接或间接加热土壤来实现污染物去除的修复方式,主要目标污染物是石油烃、多环芳烃、多氯联苯和农药等有机污染物,它是目前应用范围较广、较为成熟的一种土壤修复技术。随着土壤修复需求的增加和技术的更新,目前

土壤热修复技术种类较多,按加热温度的不同可分为低温($<300^{\circ}\text{C}$)、中高温($300\sim 500^{\circ}\text{C}$)、高温($>500^{\circ}\text{C}$)3类热修复技术。低温热修复技术主要包括低温原位/异位热脱附、微波加热和热空气注入等。中高温热修复技术主要包括高温原位/异位热脱附、热解等。高温热修复技术主要包括阴燃、焚烧、玻璃化等^[2]。

本研究结合热修复技术的原理对比8种热修复技术的特点、应用效果和成本,最后从可持续修复技术的角度出发探讨热修复技术对土壤本身性质的影响,并对热修复后土壤的再利用提出合理化建议。

收稿日期:2020-02-18;修回日期:2020-05-24

基金项目:上海市科学技术委员会项目(No18DZ2283800);老港污泥暂存库区修复成套技术研究与示范项目(CTKY-ZDXM-2019-003-002)

作者简介:张汝壮,博士,研究方向为污染场地调查和修复技术,电子信箱:qdzrz123@126.com

引用格式:张汝壮. 污染土壤热修复技术及其对土壤性质的影响[J]. 科技导报, 2020, 38(17): 134-140; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857. 2020.17.013

1 热修复技术的原理分析

根据不同的污染物,土壤热修复的原理主要包括增强污染物流动性、实现污染物与介质的分离、

分解转化以及固定。不同的热修复技术的原理不同,一种热修复技术可能会涉及多种原理(图1)。下面结合修复技术分类、目标污染物对热修复技术的原理进行分析。

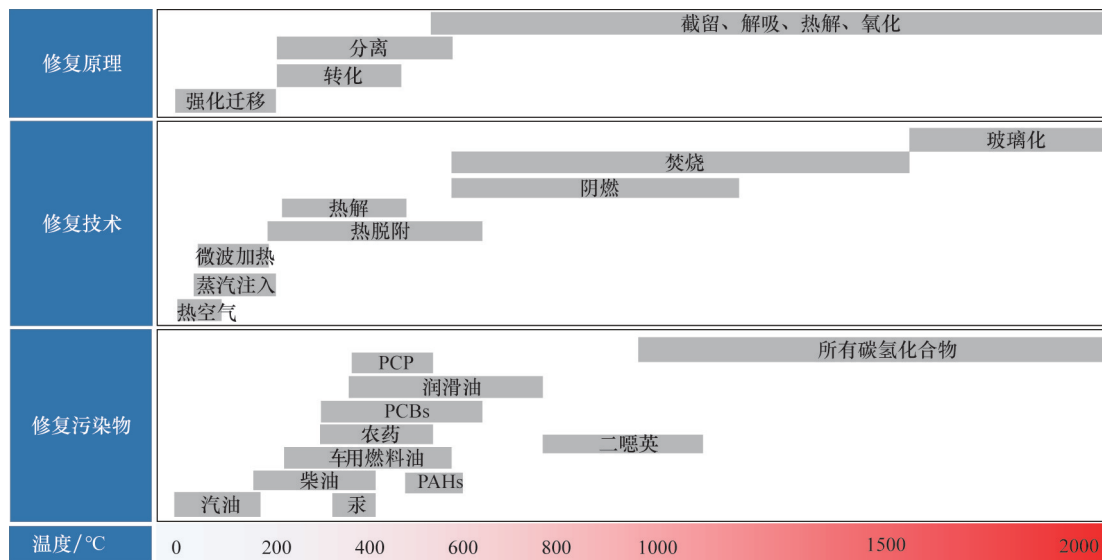


图1 不同热修复温度对应的目标污染物、修复技术和修复原理

1.1 污染物扩散

增强污染物流动性是指通过加热或注入热空气的方法提高污染物的迁移性,使污染物更易从土壤中去,典型的是热空气注入、微波加热等技术,热空气注入通常与生物修复或其他过程一起使用,并且可以应用于任何烃类污染物,从轻质燃料到原油和杂酚油。微波加热通过在土壤、污染物和水中的电偶极子上施加电场,在分子水平上传递热量来实现。水是微波加热的主要因素,因此在微波加热修复过程中需要一定的土壤湿度。为了更好的利用热脱附修复石油污染的土壤,微波加热也被用作预处理以去除土壤中的水分^[2]。

1.2 污染物分离

分离是指通过加热使污染物与土壤介质分开,常见的修复技术是热脱附。热脱附技术是指通过加热使污染物挥发或解吸,然后通过吹扫气或真空将其带走,最后通过焚烧或碳吸附将其破坏^[3]。根据污染物处理场所的不同又分为原位和异位热脱

附,原位热脱附的修复周期较长,可能需要数周或数年,而异位热脱附的接触时间只需要几分钟就能完成修复。热脱附技术能够很好的适应不同的污染场地修复项目,根据污染环境的不同,可以有效调节加热时间、加热温度,可控性和适用性强,这也是热脱附技术被广泛使用的原因。

1.3 污染物分解

分解转化是指通过高温的方式使污染物在有氧或缺氧的条件下发生化学反应,分解生成危害较低的产物,主要涉及热解、阴燃、焚烧技术等。热解是在缺氧条件下加热污染土壤,处理温度通常小于500°C,适用于被石油污染的土壤。热解通过多种机制实现有机污染物的去除,当加热到沸腾温度时,低分子量烃类化合物进行热脱附,随着温度的继续升高,去除机制变为热裂解。阴燃是一种无焰燃烧过程,当土壤中燃料和氧气满足一定要求时,它会持续释放自燃波,无需额外的燃料来完成修复。焚烧修复因为处理温度高,所以往往是热修复

最昂贵的技术之一,但它仍然是一项有价值的技术,因为它可以有效去除各种各样的目标污染物,但是焚烧修复对土壤有很高的破坏性,修复后的土壤不能用作农业或绿化用途。

1.4 污染物固定化

固定化是指采用极高的温度将污染物和土壤熔融形成玻璃化固体,从而实现污染物的固定化处理,典型的是玻璃化技术。玻璃化是指用非常高的温度(1600~2000℃)将污染物和土壤熔融成玻璃状固体,它尤其适用于放射性废物和石油污染处理。土壤冷却成玻璃块后留在原位,玻璃化会导致土壤体积下沉或收缩20%~40%,需添加额外的回填土。

2 热修复技术的应用分析

热修复技术与其他修复技术相比主要的优势在于其修复速度快,能有效的满足修复要求。热修复技术的种类有很多,修复效果不同。目前,在选择热修复技术时,大多以目标污染物为中心,综合考虑修复成本和修复效果。下面对热修复技术的修复效果和修复成本进行分析(表1)。

2.1 修复效果分析

不同热修复技术的修复效果不能一概而论,要结合污染物的种类和浓度、土壤的性质、技术的实施等多种因素进行综合判定,以求达到最佳的修复效果。

微波加热技术一般用于低分子量烃的污染,通常与其他方法结合使用,去除率可以达到99%以

上。热空气注入可以应用于轻质燃料、原油、杂酚油等大部分的有机污染,与直接空气注入相比,它可以提高9%的石油去除率。热脱附技术可以成功地应用于各种挥发性和半挥发性的烃类污染,包括精炼燃料、焦油、杂酚油、橡胶废料等,并且热脱附对污染物的去除效果好,低温和高温热脱附的去除效果均能达到99%以上。热解是一种新兴的热修复技术,可以有效地处理修复重质原油、石油污泥、焦油、多环芳烃以及精制燃料和燃料油污染,它和高温热脱附有一定相似性,但对土壤的影响相对较小。阴燃、焚烧、玻璃化等高温热修复技术可以修复所有烃类的有机污染。阴燃主要应用于煤焦油污染修复中,平均去除率可达98.5%。焚烧由于很强的破坏力,几乎可以分解所有的碳氢化合物,污染物去除率通常大于99%。虽然玻璃化可以应用于包括石油在内的各种有机污染物的土壤,但它更常用于处理有害的无机废物^[2]。

2.2 成本效益分析

在确保热修复过程能够达到去除污染物同时,修复成本也是需要考虑的重要因素。通常情况下成本和热修复温度呈现正相关,污染物去除需要输入的能量越高,加热温度就越高,时间越长,相应的成本就会增加。

热空气注入的方法由于所需的加热温度较低、方法较简单,所以是热修复技术中成本最低的,成本约为300~600元/t。其次是异位热脱附,成本约为400~700元/t,而原位热脱附受现场条件、修复时间长等因素的限制,成本比异位热脱附要高,约

表1 土壤热修复技术分析

技术名称	修复原理	处理条件/℃	成本/(元/t)
热脱附	热解吸	低温:100~300	400~700(异位)
		高温:300~550	600~3000(原位)
阴燃	氧化、热解、解吸	600~1100	1800~3000
焚烧	氧化	600~1600	2100~20000
热解	热解反应、解吸	< 550	800~2000
玻璃化	截留、解吸、热解、氧化	1600~2000	3500~21000
微波加热加热	提高污染物流动性	150~200	2800~50000
热空气注入	提高污染物流动性	100	300~600
蒸汽注入	提高污染物流动性	250	400~3000

600~3000 元/t。阴燃技术由于具有自我维持的特性,处理成本相对适中,成本为 1800~3000 元/t,并且成本会随着场地和土壤体积的增加而降低。焚烧和玻璃化因为需要较高的温度,所以是 2 种比较昂贵的技术,焚烧的成本为 2100~20000 元/t,玻璃化的成本为 3500~21000 元/t。微波加热技术的成本估算范围较大,低至 2800 元/t,高至 50000 元/t。

3 热修复对土壤性质的影响

目前,土壤热修复主要关注污染物的去除效果

和修复成本,通常不考虑热修复对土壤理化性质的影响。但随着可持续性修复理念的推广,仅消除污染、降低成本已不能满足社会的需要。土壤热修复过程还要结合土壤科学、土壤生态学和植物学等学科,以期在消除污染的同时,最大程度地减少对土壤环境的影响,保障土壤的功能,并降低二次污染。

热修复技术对土壤性质的影响正受到越来越多的关注。热修复过程会改变土壤的诸多性质,主要包括土壤有机质、矿物质、pH、营养元素、土壤生物和植物等(图 2)。不同热修复的温度会对土壤本身的性质产生不同程度的影响。

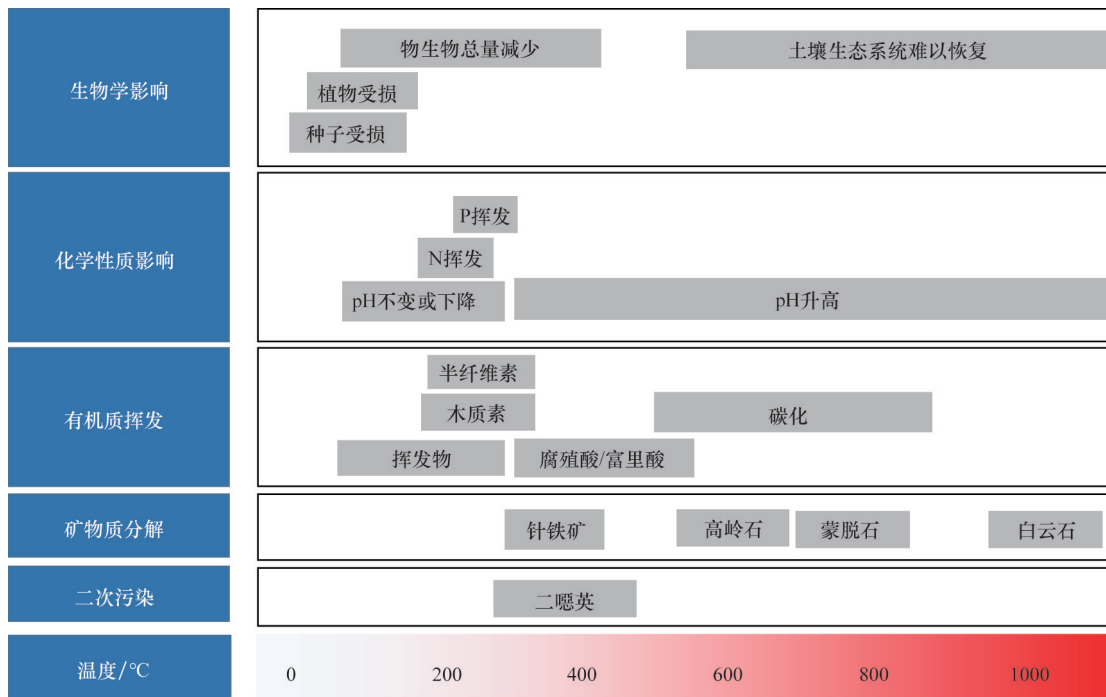


图2 不同热修复温度对土壤性质的影响

3.1 对土壤有机质的影响

土壤有机质与土壤的结构性、通气性、渗透性、吸附性和缓冲性有密切的关系。土壤的热修复过程中所需的温度大都会破坏土壤有机质稳定的状态,使得有机质发生降解。受温度的影响,土壤有机质的总含量以及结构都会发生改变,发生挥发、碳化或氧化。热修复技术处理的温度越高,则对土

壤有机质的影响越大(图 2)。当处理温度在 100~300°C 时,挥发性成分挥发,木质素和半纤维素降解;300~500°C 时,腐殖酸和富里酸会发生脱羧分解成其轻质烃;温度高于 500°C 时,所有的烷基芳烃、脂质和固醇会挥发,并引起碳化^[4]。在实际工程应用中,不同热修复技术会造成不同程度的土壤有机质含量的降低。在低温热脱附中,将土壤在 200°C

下加热 15 min, 土壤有机质总量仅降低 10% 左右; 利用焚烧技术, 将土壤在 600℃ 持续处理 180 min, 有机质会降低 90% 以上^[5]; 阴燃处理 60 min 后土壤有机质几乎完全被分解。

3.2 对土壤 pH 的影响

高温除了对土壤的有机质产生影响, 对 pH 也会产生影响。当热修复温度小于 250℃ 时, 土壤 pH 基本不变或者轻微下降, 下降的原因是热修复会使土壤发生一些氧化反应, 同时矿化过程生成的 CO₂ 生成了碳酸。在 200℃ 加热土壤 pH 变化不大, 但是当温度高于 250℃ 时, 土壤 pH 会上升, 主要有 2 个原因: 1) 有机酸被燃烧, 酸化作用减弱; 2) 有机质分解后碱金属离子在土壤中富集, 土壤胶体的高温脱水过程中碱离子取代了 H⁺, 导致 pH 变大。因此, 有机质含量高的土壤经过热修复后 pH 升高的幅度比较大。在热脱附的研究中, 土壤在 350℃ 下加热 10 min, pH 从 7.3 增加到 7.7; 而 600℃ 下加热 10 min 后, pH 进一步增加到 8.2。另外, 土壤中的碳酸钙在 700℃ 以下时, 可以成为 pH 缓冲物, 降低加热对土壤 pH 的影响^[6]。

3.3 对土壤质地的影响

土壤质地与土壤的通气性和耕作的难易息息相关, 是土壤的基本性质之一, 主要由土壤矿物质颗粒所决定。热修复可以引起土壤矿物质的改变, 因为矿物晶格结构在过度加热下会脱水或分解, 比如高岭石晶格结构通常在加热 420~500℃ 之间时开始变化, 而蒙脱石晶格结构在 700℃ 以上时才发生变化。热修复后土壤颗粒粒径呈增大趋势, 主要是因为矿物结构分解之后, 粘土颗粒与铁/铝氢氧化物粘合在一起生成更大尺寸的颗粒。一般情况下, 当土壤修复温度低于 400℃ 时, 土壤的粒径分布不会发生明显的变化, 加热温度超过 400℃ 时, 粘土颗粒的含量会减少, 同时砂粒含量会增加。因此, 焚烧等高温修复技术更适用于沙质土壤, 如沿海沙滩和沙漠等地区的修复, 因为石英比其他矿物热稳定性更好, 土壤的质地不会受太大的影响^[6]。另外, 热修复后土壤中可溶性盐含量增多, 土壤的稳定性、抗压强度、盐渍化程度均增强。

3.4 对土壤生物的影响

由于热修复会对土壤有机质、pH 和土壤质地造成一定程度的影响, 势必会影响土壤中的微生物和植物的生长。土壤加热一方面会降低土壤微生物的含量, 另一方面会改变土壤微生物群落的结构。在低温条件下 (20~125℃), 加热可以杀灭土壤中的病原体和有害的细菌、真菌。当温度到达 200℃ 时, 土壤微生物总量不会有太大变化。当温度低于 300℃ 时, 尽管微生物总量会有所降低, 但是如果加热时间较短, 几天之内就能够恢复。但是, 当加热温度在 300℃ 以上, 加热时间超过 100 d 后, 土壤微生物量可能无法自行恢复, 这时需要人为添加肥料或有机改良剂来改善土壤^[7]。另外, 加热会改变微土壤生物群落的组成, 耐热的物种会成为优势物种。热空气注入、低温热脱附等技术由于温度较低, 对土壤微生物群落的破坏性较小, 而焚烧、热解等方式对土壤微生物群落的破坏性大。另外, 热修复后微土壤生物最终能否恢复到原有水平还取决于土壤经过处理后的理化性质, 如有机质、有效养分和含水量等。

此外, 热修复对植被的影响显著, 主要是因为植被的营养元素受高温的影响较大, 通常加热会导致土壤中碳、氮元素的损失, 营养成分降低, 导致植物产量下降。当温度高于 220℃ 时, 土壤总氮就会下降, 土壤中的磷元素比较稳定, 磷元素的挥发温度相比碳和氮都要高。此外, 热修复也会对土壤中的重金属元素产生影响, 比如在 600℃ 下会提高铁元素的生物可利用性, 从而对植被产生积极影响, 但是此时有机质已经基本被完全破坏^[8]。

3.5 潜在二次污染

热修复除了对土壤本身产生的影响, 修复过程中还可能会产生有毒副产物, 比如二噁英就是最具代表的一类污染物。高温条件下氯苯和氯酚类化合物中的碳、氧、氢和氯等元素经催化反应生成二噁英, 因此在设计土壤修复方案时需要根据不同污染物的类型设计适宜的方案, 尤其对含有氯苯和氯酚类化合物不宜采用过高的热修复温度, 避免二次污染^[9]。

4 修复后土壤再利用

土壤修复的目的是为了降低环境风险和实现土壤再利用,土壤再利用的方式主要有2种:农业用地(耕地、绿地、林地、牧草地等)和建设用地。热修复在去除污染物的同时会对土壤性质产生一定的影响,进而影响到修复后土地的再利用方式,因此热修复应尽量降低对土壤性质的影响,保留土壤的原有功能。

当热修复后的土壤被用作农业或绿化用途时,务必要关注土壤的理化性质。如前文所述,热修复会降低土壤中的有机质、改变土壤pH、降低土壤营养成分,进而降低土壤的生产力。因此,当修复后的土壤被用作农业或绿化用途时,必须考虑使用加热温度低、加热时间短的热修复技术,降低热修复对土壤性质的影响,必要条件下还需对修复后的土壤进行复垦,帮助其尽快恢复原有功能。

当热修复后的土壤被用作建设用地时,热修复反而会增强其土工性能。陈星等^[10]在实验室研究中发现,将污染土壤在400℃下加热72 h后,土壤的抗压强度、抗剪强度增强,土壤的总体稳定性、承载力增强,理论上讲更适合进行施工建设。

5 结论和建议

5.1 结论

(1) 针对不同的污染类型选择不同的热修复技术,热修复技术对污染物的去除效果普遍较好。各种热修复技术的成本随加热温度的升高而增加,低温热脱附技术的性价比相对较高。

(2) 高温对土壤性质产生较大影响。当温度超过200℃甚至更高时,土壤有机质含量降低;土壤中黏土减少、砂土增多;土壤pH升高;土壤生物减少;土壤营养元素流失、肥力下降,植物产量下降。

(3) 修复后土壤再利用为农业或绿化用土时,热修复过程会产生较大不利影响,但当修复后土壤用作建设用土时,热修复过程反而会增强土壤土工性能。

5.2 建议

在实际的土壤修复项目中,热修复技术的选择不应仅考虑修复效果和修复成本,还应考虑环境的兼容性,在修复处理过程中需尽量融合工程学与土壤科学、土壤生态学、植物学和动物学等学科,尽量减少热修复对土壤性质的影响。因此,针对土壤热修复技术的使用提出以下3点建议。

(1) 根据污染物类型和修复预算寻找能够达到修复目标的最佳热修复技术。

(2) 在确保消除污染的前提下,尽量采用低温热修复技术,减少对土壤性质的影响,保存土壤的原有功能。

(3) 结合热修复对土壤性质的影响,确定修复后土壤最佳的再利用途径。

参考文献(References)

- [1] 陶贵荣, 王莉衡. 浅析土壤污染与修复技术[J]. 化学与生物工程, 2010, 27(6): 4-6.
- [2] Julia E, Vidonish K Z. Thermal treatment of hydrocarbon-impacted soils: A review of technology innovation for sustainable remediation[J]. Engineering, 2016(2): 426-437.
- [3] 张学良, 廖朋辉, 李群, 等. 复杂有机物污染地块原位热脱附修复技术的研究[J]. 土壤通报, 2018, 49(4): 243-250.
- [4] Badía D, Martí C. Plant ash and heat intensity effects on chemical and physical properties of two contrasting soils [J]. Arid Land Research & Management, 2003, 17(1): 23-41.
- [5] Certini G. Effects of fire on properties of forest soils: A review[J]. Oecologia, 2005, 143(1): 1-10.
- [6] O'Brien P L, Desutter T M, Casey F X M, et al. Thermal remediation alters soil properties—a review[J]. Journal of Environmental Management, 2017(206): 826-835.
- [7] Menno V D V, Kempenaar M, Van Driel M, et al. Impact of soil heat on reassembly of bacterial communities in the rhizosphere microbiome and plant disease suppression[J]. Ecology Letters, 2016, 19(4): 375-382.
- [8] Roh Y, Edwards N T, Lee S Y, et al. Thermal-treated soil for mercury removal: Soil and phytotoxicity tests[J]. Journal of Environment Quality, 2000, 29(2): 415-424.
- [9] 杜玉吉, 刘文杰, 王海刚, 等. 污染土壤原位热修复应用

进展及综合评价[J]. 环境保护与循环经济, 2018, 38(12): 30-35.

[10] 陈星, 宋昕, 吕正勇, 等. PAHs 污染土壤的热修复可行性[J]. 环境工程学报, 2018, 12(10): 123-134.

Thermal remediation of contaminated soils—A review of thermal remediation technologies and influence on soil properties

ZHANG Ruzhuang

Shanghai Environment Ecological Remediation Technology Co., Ltd., Shanghai Engineering Research Center of Contaminated Sites Remediation, Shanghai 200232, China

Abstract Soil remediation has become a hotspot in China. There are many researches on soil thermal remediation but little attention has been paid to the change of soil property during thermal remediation. This paper compares eight typical soil thermal repair technologies and analyzes each thermal repair technology in terms of target pollutants and costs. Then, from the perspective of sustainable repair, it discusses innovative thermal repair technology. Effects on soil properties such as soil pH, organic matter, mineral structure, biological structure, vegetation, secondary pollution, etc. are analyzed. Next an in-depth approach to soil reuse after thermal repair is explored. In the end, suggestions are given to the thermal repair technologies and soil reuse after remediation so as to provide a certain theoretical basis for sustainable application of thermal repair technology.

Keywords soil contamination; thermal remediation technology; soil properties; thermal desorption ●



(责任编辑 徐丽娇)