



文章栏目：土壤热修复技术应用专题

DOI 10.12030/j.cjee.201906019

中图分类号 X53

文献标识码 A

韩伟, 叶渊, 焦文涛, 等. 污染场地修复中原位热脱附技术与其他相关技术耦合联用的意义、效果及展望[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2302-2310.

HAN Wei, YE Yuan, JIAO Wentao, et al. Significance, effects and prospect of in-situ thermal desorption coupled with other related technologies in the contaminated site remediation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10): 2302-2310.

污染场地修复中原位热脱附技术与其他相关技术耦合联用的意义、效果及展望

韩伟¹, 叶渊^{1,*}, 焦文涛², 张海涛¹, 李彦希¹, 申屠雷吉¹

1. 森特士兴集团股份有限公司, 北京 100176

2. 中国科学院生态环境研究中心, 城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085

第一作者: 韩伟(1984—), 男, 博士, 工程师。研究方向: 污染场地环境修复。E-mail: hanwei@centerint.com

*通信作者: 叶渊(1972—), 男, 硕士, 高级工程师。研究方向: 污染场地环境修复。E-mail: yeyuan@centerint.com

摘要 在有机污染场地修复过程中, 原位热脱附技术因具有土方不开挖、不转运、对周围环境干扰小以及污染物去除彻底等诸多优势, 故其应用范围逐渐增多。但该技术也存在修复施工成本相对较高的弊端, 且此弊端主要是由于采用单一热脱附技术能耗很高的原因造成的。原位热脱附技术与化学氧化、微生物降解以及蒸汽注射等手段的耦合可以很好地弥补这一不足, 尤其是针对大型的复杂有机污染场地。针对目前原位热脱附技术存在的主要问题, 在分析了国内外大量相关研究与案例的基础上, 梳理了原位热脱附与化学氧化、微生物降解及其他原位热处理等技术耦合的应用情况, 提出了原位热脱附耦合技术的工程应用建议。

关键词 污染场地; 原位热脱附; 化学氧化; 微生物降解; 蒸汽注射

近年来, 在污染场地修复领域, 原位修复技术的应用所占比例逐年增加^[1]。其中原位热脱附技术由于具有无须开挖、转运土方以及污染物去除彻底的优势而被应用到越来越多的污染场地治理中^[2-5]。原位热脱附技术是一种通过加热土壤促使污染物挥发并对其进行集中处理的土壤修复方法^[6], 依据加热方式的不同, 常用的原位热脱附方法包括热传导、电阻加热以及蒸汽加热 3 种类型, 其中热传导方法包括电加热热传导与燃气加热热传导^[7-9]。原位热脱附技术对污染物的去除率非常高, 它可以有效地应用于非均相和低渗透性的土壤中^[10]。截至目前, 国内应用此技术的工程项目及中试案例已达 20 余例。但原位热脱附技术也存在能耗大、修复成本高的问题^[7,11], 如上海市某有机污染场地开展的原位热脱附中试结果显示, 使用该技术修复成本为 2 000~2 800 元·m⁻³^[8]。对于水文地质条件复杂与地下存在空洞、空腔情况的大型污染场地, 在应用过程中单一使用原位热脱附技术热损失较大^[7,12]。

目前, 不同修复技术手段的组合应用逐渐成为主流^[6,9-14], 尤其是针对大型复杂污染场地的不同地块、不同分层、不同介质(污染土壤与地下水)或者修复的不同阶段, 往往采取多种技术手段^[11-20]

收稿日期: 2019-06-05; 录用日期: 2019-07-02

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1802106)

进行修复。原位化学氧化是向土壤或地下水的污染区域注入氧化剂，通过氧化作用促使污染物转化为无毒或者毒性较小的物质^[21]；原位生物修复是指通过建设注入井等方式向土壤中供给空气、氧气、营养液或者高效降解菌，依靠微生物的代谢活动促进污染物的降解^[22-23]。与原位热脱附技术相比，原位化学氧化与微生物降解是应用较早且较多的传统土壤修复方法^[24-29]，原位化学氧化方法通常具有处理成本低的优势，但不适宜于黏性介质以及有机质含量高的污染土壤，主要原因是存在污染反弹、对污染物去除不彻底^[27,30-31]以及药剂消耗量大等问题^[11,32]，同时对于低渗透性介质（如黏土），很难通过原位注射使氧化剂与地下环境中的污染物有效接触^[6,30,32]。另外，化学氧化将土壤中污染物修复至背景值或者使其浓度降至极低的情况，这可能在技术和经济方面代价较大，还可能造成含水层化学性质的改变以及由于孔隙中的矿物沉淀而造成含水层的堵塞^[10]。微生物技术是一种很有应用前景的绿色可持续污染场地修复方法^[33-34]，尤其是针对石油烃污染的场地^[35-36]。但是该方法也存在修复周期长以及在某些复杂环境条件下难以适用的缺点^[10,32]。蒸汽强化气相抽提利用蒸汽作为热源加热土壤，促进有机污染物的解吸，同时联合气相抽提技术，实现对土壤污染物的去除，该方法适用于处理渗透性好的污染场地中有机污染物的去除^[19,37]，甚至适用于地下水流速较大的场地，但不适用于渗透性差的夹层污染土壤的修复^[11]。

综上所述，单一的原位热脱附、原位化学氧化与微生物降解等土壤修复技术各有利弊。氧化剂的活性直接影响原位化学氧化技术的修复效果，而加热处理可以增强某些氧化剂（如过硫酸盐类）的活性，从而增强其对污染物的削减；环境温度是影响微生物活动的重要因素，适度的升温处理可以提高微生物的降解性能。由于热传导原位热脱附技术的普适性（最高加热温度可达 750~800 ℃），因此，利用蒸汽强化气相抽提难以去除的吸附于顽固介质中的污染物，原位热传导热脱附即为一种很好的处理方法^[38-41]。以上热处理的优势为原位热脱附技术与其他技术的耦合提供了可行性，并且不同处理技术之间的耦合作用可以提高处理效率，实现优势互补，也为降低综合能耗与修复成本提供了潜在的可能性。因此，与单一高耗能的原位热脱附技术相比，研究化学氧化、微生物降解以及其他加热方式与原位热脱附技术的耦合作用具有非常重要的现实意义。

1 原位热脱附与化学氧化技术的耦合联用

近年来，原位化学氧化是一种较为受推崇的有机污染土壤修复技术^[42-46]，但原位化学氧化存在处理不彻底、出现反弹等问题，尤其是针对渗透性较差的黏性污染土壤更是如此。由于实际修复工程现场的复杂性、地面下的低温环境以及天气季节的原因，原位热脱附技术的热强化作用能有助于提高原位化学氧化的处理效率与效果：其一是对所用氧化剂进行活化，改进其处理效果；其二是改善土壤环境条件，增加污染物的可给性，促进污染物与氧化剂的充分接触。而热强化皆可满足以上条件，热强化的原位氧化耦合技术为土壤修复提供了一种新的思路。

原位热脱附与化学氧化耦合技术可以提高氧化剂的反应活性。活化过硫酸盐的使用逐渐成为土壤氧化修复处理的热点^[47-55]，热活化是一种高效的过硫酸盐活化方式，原位热脱附耦合技术可以通过加热将能量传递给氧化剂，热活化过硫酸盐反应过程温和，可利用的反应时间长，对大部分污染物都有很好的降解效果，适用于场地土壤和地下水修复^[42-43,48]。热强化的过硫酸盐活化技术也被称为一种清洁型污染物处理技术，过硫酸盐中 O—O 的键能为 140 kJ·mol⁻¹，一般情况下，需要高温的能量输入才可以促使 O—O 键断裂，进而生成硫酸根自由基^[56]，但为了避免高昂的加热成本，过硫酸盐的活化温度通常选定在 40 ℃^[56-58]。

在原位加热条件下，在一定范围内，温度升高可以增强过硫酸盐的氧化降解效果^[24]，氧化剂与污染物的反应速率也随温度的升高而增大^[59]。PARK 等^[60]的研究结果表明，在氧化剂与污染物初始浓度固定时，PFOA 的降解随温度升高而增大，且在 20~60 ℃ 符合一级反应动力学。LEE 等^[61]

研究了自然环境温度范围内过硫酸盐对PFOA的氧化降解效果,结果表明:在其他参数固定的条件下,温度为40℃时,反应72h便可实现PFOA的完全降解;但是在20℃的低温条件下,反应648h后,PFOA的降解效率只能达到80.5%。类似地,在20℃温度条件下,14d内彻底降解 γ -HCH须选用4 mmol·kg⁻¹的过硫酸钠;但在40℃温度条件下,过硫酸钠的使用浓度仅为0.4 mmol·kg⁻¹时即可达到同样的降解效果^[59]。同样地,YUKSELEN-AKSOY等^[62]研究了不同温度下活化过硫酸盐降解高岭土和冰碛土中的PCBs,结果表明:PCBs的去除率随温度升高而增加,当温度为45℃时,反应24h后,2种土壤中的PCBs去除率分别达到了92.6%和62.3%;而当温度为23℃时,两者的去除率仅为22.5%和10%。在一项针对四氯化碳污染土壤的原位热耦合处理案例中^[63],经过19d的电阻加热以及3次过硫酸盐处理,土壤中四氯化碳的去除率为93%,其中在非加热条件下化学氧化的去除率仅为3%,由此也可以看出耦合热处理的重要性。

原位热脱附除了能够活化氧化剂,也可提高土壤与地下水中污染物的可给性。原位化学氧化与原位热修复耦合可以明显改善混合效率,加热可以减少水的黏度、增加水的浮力,使得氧化剂与污染物接触混合^[24,64-66]。此外,两者耦合作用可以通过局部热活化-氧化实现重污染区域的修复^[24]。USMAN等^[67]的研究结果表明,热预处理对污染土壤中PAHs的可给性有很重要的影响,特别是针对可给性受限的污染物。针对2种来自法国西北部焦化厂的PAHs污染土壤,在未经热预处理条件下,直接氧化处理几乎不能去除其中的PAHs,在60、100和150℃条件下,经过7d热处理,PAHs的削减量均低于10%,而经过热处理后的污染土壤再进行化学氧化处理,在3种温度条件下,2种污染土壤中的PAHs的削减量分别为19%、29%、43%和31%、36%、47%,表明原位热预处理不但能够直接用于污染物的消除,而且可以有效提高土壤中污染物的可给性,增加氧化剂与污染物的接触概率^[67],从而提高化学氧化剂对污染物的氧化去除率。

2 原位热脱附与微生物降解耦合联用

土壤原位热处理可以增加有机污染物的蒸气压,降低有机污染物的黏度并增加有机污染物的水中溶解度,从而可以增强有机污染物在土壤上的解吸能力,提高有机污染物的可给性以及微生物的可降解性,因此,温度对微生物的降解反应速率的影响尤为重要。细菌生长率是温度的函数,有研究^[10,41]证实:在低于10℃时,地下微生物的活力极大降低;在低于5℃时,活性几乎消失。污染物的微生物降解过程遵循阿伦尼乌斯定律,即在一定的温度内(10~45℃),温度每增加10℃,反应速率常数可增加1倍^[10,24,58]。随着地下环境温度的增加,污染物的溶解度以及挥发性都会显著增大。有研究^[24,58]表明,在中等温度条件下,环境温度增加5~6℃,可使重质非水相液体(DNAPL)的传质速率增加4~5倍。因此,地下环境中度升温处理能够促进污染物的解吸,强化微生物的降解过程。

一些电阻低温加热与微生物降解耦合技术处理有机污染场地的应用案例也证实,热强化能够显著提高微生物的总量、活性以及污染物的去除率。RICHARDSON等^[68]的研究证实,在蒸汽喷射处理众多烃类物质的过程中,嗜热菌的生物降解起着非常关键的作用,尤其是用作土壤冷却剂的空气被作为微生物的氧源时。TOM等^[69]对原位电阻加热与微生物耦合作用的研究表明:与环境条件下的微生物降解效果相比,在35℃热强化温度下,微生物对三氯乙烯等污染物的降解速率与效果明显增加;而在30~70℃内,土壤中三氯乙烯的脱附以及脱氯反应速率随温度的升高而加大;在45~50℃时,脱氯速率超过了脱附速率。随着温度的升高,特征污染物三氯乙烯的脱氯产物氯乙烯和乙炔的浓度均有所增大,同时土壤中脱氯菌的微生物数量显著增加。类似地,MARCET等^[70]研究了原位加热条件下的微生物对四氯乙烯的脱氯行为,结果表明,随着温度的升高(15~43℃),降解产物二氯乙烯以及乙炔的含量逐渐增加,在43℃时,还原性脱卤基因的丰度是15℃时的1~2.5倍。

HUESEMANN 等^[71] 针对石油烃与 PAH 污染土壤的研究结果表明, 在原位加热温度为 25~70 °C 时, 污染物的降解速率与温度呈正比。在 3 个月的实验中, 25 °C 时没有观察到异丁烯的生物降解, 而在 50 °C 和 70 °C 原位加热的温度条件下, 同样时间内, 异丁烯的生物降解量分别为 85% 和 100%。尤其是对于挥发性较低的多环芳烃和 C21~C23 的石油烃, 在 70 °C 时, 碳氢化合物的生物降解速率比低温的对照组更快^[71]。除了增强污染物的去除效果, 原位电阻加热与微生物等其他技术的耦合使用较单一热处理方式成本更低^[69-70]。需要注意的是, 在使用热处理与微生物的耦合过程中, 应避免使用过高的温度。但也有研究^[68,72] 表明, 在经过蒸汽强化处理后冷却的污染土壤中, 微生物仍具有良好的活性, 尤其是针对嗜热型细菌。

3 原位热脱附与其他热处理技术的耦合联用

针对有机污染场地的原位热脱附修复过程, 土壤在加热的过程中伴随着复杂的物理化学反应, 尤其是在与其他技术相耦合的过程中伴随着水热裂解、氧化以及挥发等反应^[73], 原位热脱附与蒸汽强化的耦合使上述现象更为显著^[74]。

对于水文地质条件差异性较大的污染场地, 热传导技术与低温蒸汽注射技术可以联用, 如可采用电阻热脱附或热传导热脱附技术处理土层渗透性较差的地区, 而蒸汽注射热脱附用来处理渗透性较高和地下水流较快的区域, 同时前者用来处理包气带中的难降解有机污染物, 后者用来处理饱和区中的有机污染物^[19,75]。在另一原位热脱附耦合应用案例中, 针对黏土层中的氯代烃、苯系物与石油烃等非水相组分, 利用电阻加热与蒸汽强化相耦合技术处理 6 周后, 污染物的去除率增加了 1 000 倍, 污染物总削减量达到 2 500 kg, 所有污染物的去除率均大于 99.85%^[73]。因此, 2 种原位热脱附技术的耦合可以避免使用单一高温热脱附能耗高的劣势, 同时也可以避免使用蒸汽注射抽提技术处理难降解有机污染物不彻底的弊端。

4 研究展望

尽管原位热脱附技术的应用逐渐增多, 但是, 与国外的研究与应用相比, 国内关于原位热脱附与其他相关技术耦合联用的研究与应用较少。鉴于目前我国存有较多大型复杂的有机物污染场地的现实情况以及亟待修复治理的实际需求与节能降耗的绿色修复原则, 为进一步优化原位热脱附及耦合联用工艺, 建议将来重点在以下几个方面开展研究工作。

1) 进一步研究热场存在条件下的氧化剂传质扩散规律, 获取关键参数, 优化影响半径, 用于指导方案设计与实际现场修复工程。

2) 深入分析大型复杂复合污染场地的水文地质条件及不同分区分层的污染特征, 为蒸汽热脱附与其他热处理等耦合技术的使用提供精准参数与信息支持。

3) 实现化学氧化药剂注射、微生物菌剂注入设备与热强化装置的自动化联动控制, 实现精准注药、减少能耗、确保性价比最高。

4) 研发原位化学氧化、微生物降解与原位热脱附技术相耦合的装备, 搭建相应的实验及应用装置平台, 并在实际土壤修复工程项目中落地使用。

5) 筛选嗜热细菌并扩大培养, 进一步研究其在热强化现场条件下对有机污染物的降解规律、性能及相关的影响因素。

6) 进一步研究 2 种不同加热方式存在下的热传递规律及不同水文地质条件对温度场、流场与传热升温效果的影响。

参 考 文 献

[1] EPA. Superfund remedy report[R]. New York, 2017.

- [2] 吴嘉茵, 方战强, 薛成杰, 等. 我国有机物污染场地土壤修复技术的专利计量分析[J]. 环境工程学报, 2019, 13(8): 2015-2024.
- [3] 李书鹏, 焦文涛, 李鸿炫, 等. 燃气热脱附技术修复有机污染场地研究与应用进展[J]. 环境工程学报, 2019, 13(9): 2037-2048.
- [4] 迟克宇, 李传维, 籍龙杰, 等. 原位电热脱附技术在某有机污染场地修复中的应用效果[J]. 环境工程学报, 2019, 13(9): 2049-2059.
- [5] 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.
- [6] 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): 993-1000.
- [7] 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): 2833-2844.
- [8] 王锦淮. 原位热脱附技术在某有机污染场地修复中试应用[J]. 化学世界, 2018, 59(3): 182-186.
- [9] TZOVOLOU D N, AGGELOPOULOS C A, THEODOROPOULOU M A, et al. Remediation of the unsaturated zone of NAPL-polluted low permeability soils with steam injection: An experimental study[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(1): 72-81.
- [10] 隋红, 李洪, 李鑫钢, 等. 有机污染土壤和地下水修复[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [11] STROO H F, LEESON A, MARQUSEE J A, et al. Chlorinated ethene source remediation: Lessons learned[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(12): 6438-6447.
- [12] FRIIS A K, ALBRECHTSEN H J, HERON G, et al. Anaerobic dechlorination and redox activities after full-scale electrical resistance heating (ERH) of a TCE-contaminated aquifer[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2006, 88: 219-234.
- [13] CALIMAN F A, ROBU B M, SMARANDA C, et al. Soil and groundwater cleanup: Benefits and limits of emerging technologies[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2011, 13(2): 241-268.
- [14] JOHNSEN A R, LIPTHAY J R D, REICHENBERG F, et al. Biodegradation, bioaccessibility and genotoxicity of diffuse polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution at a motorway site[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(10): 3293-3298.
- [15] XU S, WANG W, ZHU L. Enhanced microbial degradation of benzo[a]pyrene[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 653: 1293-1300.
- [16] AHMED I A C, JASON I G, DAVID R, et al. Low permeability zone remediation via oxidant delivered by electrokinetics and activated by electrical resistance heating: Proof of concept[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(22): 13295-13303.
- [17] KHAITAN S, KALAINESAN S, ERICKSON L E, et al. Remediation of sites contaminated by oil refinery operations[J]. *Environmental Progress*, 2006, 25(1): 20-31.
- [18] LI Y, LIAO X, HULING S G, et al. The combined effects of surfactant solubilization and chemical oxidation on the removal

- of polycyclic aromatic hydrocarbon from soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 647: 1106-1112.
- [19] NILSSON B, JECZALIK T M, KASELA T, et al. Combining steam injection with hydraulic fracturing for the in-situ remediation of the unsaturated zone of a fractured soil polluted by jet fuel[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 695-707.
- [20] ROLAND U, BUCHENHORST D, HOLZER F, et al. Engineering aspects of radio-wave heating for soil remediation and compatibility with biodegradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 1232-1237.
- [21] 中华人民共和国生态环境部. 污染场地修复技术目录: 第一批[S]. 北京, 2014.
- [22] GERSBERG R M, CARROQUINO M J, FISCHER D E, et al. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(13): 5296-5308.
- [23] LEVAKOV I, RONEN Z, DAHAN O. Combined in-situ bioremediation treatment for perchlorate pollution in the vadose zone and groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369: 439-447.
- [24] 刘希涛. 活化过硫酸盐在环境污染控制中的应用[M]. 北京: 中国环境出版集团, 2018.
- [25] KREMBS F J, SIEGRIST R L, CRIMI M L, et al. ISCO for groundwater remediation: Analysis of field applications and performance[J]. *Groundwater Monitoring and Remediation*, 2010, 30(4): 42-53.
- [26] MORILLO E, VILLAVARDE J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 586: 576-597.
- [27] MUNDLEI K, REYNOLDS D A, WEST M R, et al. Concentration rebound following in situ chemical oxidation in fractured clay[J]. *Groundwater*, 2007, 45(6): 692-702.
- [28] HULING S G, ROSS R R, PRESTBO K M. In situ chemical oxidation: Permanganate oxidant volume design considerations[J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2017, 37(2): 78-86.
- [29] BRUSSEAU M L, CARROLL K C, ALLEN T, et al. Impact of in situ chemical oxidation on contaminant mass discharge: Linking source-zone and plume-scale characterizations of remediation performance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45: 5352-5358.
- [30] LIU Y, WANG S, WU Y, et al. Degradation of ibuprofen by thermally activated persulfate in soil systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 799-810.
- [31] PARDO F, SANTOS A, ROMERO A. Fate of iron and polycyclic aromatic hydrocarbons during the remediation of a contaminated soil using iron-activated persulfate: A column study[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 566: 480-488.
- [32] 庄国泰. 土壤修复技术方法与应用: 第一辑[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [33] TENG Y, CHEN W. Soil microbiomes: A promising strategy for contaminated soil remediation[J]. *Pedosphere*, 2019, 29(3): 283-297.
- [34] HARMSSEN J, RIETRA J J. 25 years monitoring of PAHs and petroleum hydrocarbons biodegradation in soil[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 229-238.

- [35] XU X, LIU W, WANG W, et al. Potential biodegradation of phenanthrene by isolated halotolerant bacterial strains from petroleum oil polluted soil in Yellow River Delta[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 664: 1030-1038.
- [36] GAO S, LIANG J, TENG T, et al. Petroleum contamination evaluation and bacterial community distribution in a historic oilfield located in loess plateau in China[J]. *Applied Soil Ecology*, 2019, 136: 30-42.
- [37] TRINE L S D, DAVIS E L, ROPER C, et al. Formation of PAH derivatives and increased developmental toxicity during steam enhanced extraction remediation of creosote contaminated superfund soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(8): 4460-4469.
- [38] ZHAO C, DONG Y, FENG Y, et al. Thermal desorption for remediation of contaminated soil: A review[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 841-855.
- [39] TSITONAKI A, PETRI B, CRIMI M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using PS: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40: 55-91.
- [40] BESHA A T, BEKELE D N, NAIDU R, et al. Recent advances in surfactant-enhanced in-situ chemical oxidation for the remediation of non-aqueous phase liquid contaminated soils and aquifers[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2018, 9: 303-322.
- [41] PERELO L W. Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 81-89.
- [42] 朱长银. 过硫酸盐体系还原性自由基对氯代污染物的降解机制研究[D]. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2018.
- [43] 龙安华, 雷洋, 张晖. 活化过硫酸盐原位化学氧化修复有机污染土壤和地下水[J]. *化学进展*, 2014, 26(5): 898-908.
- [44] HORI H, NAGAOKA Y, MURAYAMA M, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 7438-7443.
- [45] EBERLE D, BALL R, THOMAS B, et al. Boiling impact of ISCO treatment on PFAA co-contaminants at a former fire training area[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51: 5127-5136.
- [46] SONG Y, FANG G, ZHU C, et al. Zero-valent iron activated persulfate remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: An in situ pilot-scale study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 65-75.
- [47] 吴昊, 孙丽娜, 李玉双, 等. 活化过硫酸钠去除长期污染土壤中的TPH[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 5231-5237.
- [48] CHEN L W, HUA X, CAI T, et al. Degradation of triclosan in soils by thermally activated persulfate under conditions representative of in-situ chemical oxidation (ISCO)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 344-352.
- [49] WALDEMER R H, TRATNYEK P G, JOHNSON R L, et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 1010-1015.
- [50] WANG J, WANG S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1507.
- [51] DEVI P, DAS U, DALAI A K. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and PS treatments in

- wastewater systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 571: 643-657.
- [52] ZRINYI N, PHAM A L. Oxidation of benzoic acid by heat-activated PS: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution[J]. *Water Research*, 2017, 120: 43-51.
- [53] JOHNSON R L, TRATNYEK P G, JOHNSON R O. PS persistence under thermal activation conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 9350-9356.
- [54] ZENELI A, KASTANAKI E, SIMANTIRAKI F, et al. Monitoring the biodegradation of TPH and PAHs in refinery solid waste by biostimulation and bioaugmentation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(3): 2213-3437.
- [55] LI W, OROZCO R, CAMARGOS N, et al. Mechanisms on the impacts of alkalinity, pH, and chloride on persulfate-based groundwater remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51: 3948-3959.
- [56] ZHOU Z, LIU X, SUN K, et al. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372(15): 836-851.
- [57] WANG Z, DENG D, YANG L. Degradation of dimethyl phthalate in solutions and soil slurries by persulfate at ambient temperature[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2014, 271: 202-209.
- [58] Unified Facilities Criteria (UFC). Design: In situ thermal remediation[S]. Florida, USA: Air Force Civil Engineer Support Agency, 2006.
- [59] PENG L, DENG D, GUAN M, et al. Remediation HCHs POPs-contaminated soil by activated persulfate technologies: Feasibility, impact of activation methods and mechanistic implications[J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, 150: 215-222.
- [60] PARK S, LEE L S, MEDINA V F, et al. Heat-activated persulfate oxidation of PFOA, 6:2 fluorotelomer sulfonate, and PFOS under conditions suitable for in-situ groundwater remediation[J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 376-383.
- [61] LEE Y C, LO S L, KUO J, et al. Persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid under the temperatures of 20-40 °C[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 198-199: 27-32.
- [62] YUKSELEN-AKSOY Y, KHODADOUST A P, REDDY K R. Destruction of PCB 44 in spiked subsurface soils using activated persulfate oxidation[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2010, 209(1/2/3/4): 419-427.
- [63] COSTANZA J, MARCET J, CÁPIRO N L, et al. Tetrachloroethene release and degradation during combined ERH and sodium persulfate oxidation[J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2017, 37(4): 43-50.
- [64] WALDEMER R H, TRATNYEK P G, JOHNSON R L, et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3): 1010-1015.
- [65] HORVATH A, GETZEN F W, MACZYNSKA Z. Halogenated ethanes and ethenes with water[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1999, 28: 395-627.
- [66] SHE H Y, SLEEP B. The effect of temperature on capillary pressure-saturation relationships for air-water and perchloroethylene-water systems[J]. *Water Resources Research*, 1998, 34: 2587-2597.

- [67] USMAN M, CHAUDHARY A, BIACHE C, et al. Effect of thermal pre-treatment on the availability of PAHs for successive chemical oxidation in contaminated soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2): 1371-1380.
- [68] RICHARDSON R E, JAMES C A, BHUPATHIRAJU V K, et al. Microbial activity in soils following steam treatment[J]. *Biodegradation*, 2002, 13(4): 285-295.
- [69] TOM P. Heat-enhanced bioremediation and destruction[R]. Washington, 2019.
- [70] MARCET T F, CAPIRO N L, YANG Y, et al. Impacts of low-temperature thermal treatment on microbial detoxification of tetrachloroethene under continuous flow conditions[J]. *Water Research*, 2018, 145: 21-29.
- [71] HUESEMANN M H, HAUSMANN T S, TIMOTHY F, et al. Evidence of thermophilic biodegradation for PAHs and diesel in soil[C]//Battelle Memorial Institute. Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Monterey, California, USA, 2002: 1921-1928.
- [72] 曾静, 郭建军, 邱小忠, 等. 极端嗜热微生物及其高温适应机制的研究进展[J]. *生物技术通报*, 2015, 31(9): 30-37.
- [73] HERON G, CARROLL S, NIELSEN S G. Full-scale removal of DNAPL constituents using steam-enhanced extraction and electrical resistance[J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2010, 25(4): 92-107.
- [74] SMITH C D M. White paper on thermal remediation technologies for treatment of chlorinated solvents[R]. California: Santa Susana Field Laboratory Simi Valley, 2018.
- [75] TERRA T. In-situ thermal desorption (ISTD) combined with steam enhanced extraction (SEE) at an active manufacturing facility in Florida[R]. Massachusetts, 2013.

(本文编辑: 张利田, 曲娜, 郑晓梅)

Significance, effects and prospect of in-situ thermal desorption coupled with other related technologies in the contaminated site remediation

HAN Wei¹, YE Yuan^{1*}, JIAO Wentao², ZHANG Haitao¹, LI Yanxi¹, SHENTU Leiji¹

1. Center International Group Co. Ltd., Beijing 100176, China

2. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

*Corresponding author, E-mail: yeyuan@centerint.com

Abstract The technology of in-situ thermal desorption (ISTD) has been gradually applied on the remediation of contaminated sites due to its special advantages of no-excavation, no-transportation, less environmental disturbance and complete organic pollutants removal. However, it has an obvious disadvantage of the relatively high cost of remediation and construction due to high energy consumption of the single thermal desorption technology. ISTD coupled with other remediation technologies like chemical oxidation, microbial degradation and steam injection could make up for this disadvantage, especially for the large and complex contaminated site. Aiming at the main problems in the application of ISTD technology, the application status of ISTD coupled with chemical oxidation, biodegradation and other thermal technologies was introduced in this review. At the same time, the engineering application and research direction of ISTD coupled with other technologies are proposed.

Keywords contaminated site; in-situ thermal desorption; chemical oxidation; biodegradation; steam injection