



Research
Environmental Protection—Review

烃污染土壤的热处理工艺：针对可持续修复工艺进展的综述

Julia E. Vidonish^a, Kyriacos Zygourakis^b, Caroline A. Masiello^c, Gabriel Sabadell^d, Pedro J. J. Alvarez^{a,*}

^a Department of Civil and Environmental Engineering, Rice University, Houston, TX 77005, USA

^b Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University, Houston, TX 77005, USA

^c Department of Earth Science, Rice University, Houston, TX 77005, USA

^d Chevron Energy Technology Company, Houston, TX 77002, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 April 2016

Revised 21 June 2016

Accepted 17 August 2016

Available online 2 December 2016

关键词

土壤分解

土地改良

焚烧

裂解

解吸

摘要

在受烃污染的土壤和底泥的修复处理工艺中，热处理工艺因其能快速且稳定地达到修复标准而占有重要地位。然而，持续高温属于能源密集型操作，且可破坏土壤性质，因此尽管此工艺被广泛应用，关于这些工艺的环境兼容性和可持续性却极少被报道。鉴于此，我们对几个针对烃污染土壤的常用热处理工艺进行了概述，对它们的潜在环境影响进行了评估；并基于能源需求、水需求、系统生态和土壤科学的全面考虑，提出了可持续且影响较小的发展框架。至今还没有一种通用适合的热处理工艺。工艺的恰当选择要根据污染状况（包括环境中存在的烃种类）和场地特征（如被污染土壤的性质、水含量和热敏性）而定。总之，处理工程与土壤科学、生态系统和植物生物学研究的有机结合是攻克技术瓶颈、提高去除率和促进热处理工艺可持续性发展的关键所在。

© 2016 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

石油和其他重质烃引起的土壤污染是一个重大的全球性环境问题。例如，美国平均每年有10万桶石油被倒掉，导致一系列石油烃（从原油、油泥到汽油类精炼燃料）污染土壤[1,2]。尽管目前存在大量的修复技术，但是仍然极度缺乏一种修复技术，能够快速处理受多数类别石油烃污染的土壤。例如，原位方式处理受石油污染的土壤需要几年时间，特别是在难降解烃（如高分子重质烃）存在的情况下[3–6]。相反，热处理工艺能够迅速（从几个小时到几个月不等）有效地修复场地，它通常可以在多类

别石油烃组分共同存在的场地中实现超过99%的去除率[7–13]。对于总石油烃量和更常用的管理指标——总石油烃(TPH)的去除，热处理工艺都表现出非常高的效率。

处理方法的选择往往考虑的是是否能够迅速地达到标准，如为了配合合规问题、悬而未决的房地产交易和第三方财产的问题。因此，热处理工艺填补了石油烃修复的重大空白。

尽管热处理工艺拥有如此多的优点，但是该工艺所需的高温仍可能带来一些负面影响。首先，加热受污染土壤到高温需要消耗大量的能源，因此需要付出高昂的成本。其次，高温下土壤矿物质和有机质可能会遭到完

* Corresponding author.

E-mail address: alvarez@rice.edu

全破坏,可能会影响土壤和生态系统恢复到原始状态的能力[8,14,15]。尽管热修复技术能够有效地去除污染,但是高温对生态系统(如植物生长和土壤微生物系统)和生态重建的影响尚未可知。再次,我们急切地需要建立一个优化热修复工艺的框架,以达到节能降耗、保护水资源和生态的可持续发展的目标。为了在治理环境的同时不对环境产生不必要的破坏,同时响应全球未来可持续发展的目标,建立一套热修复工艺的整体框架是势在必行的[12]。

本文概述了修复石油烃污染土壤的热处理工艺技术,并总结了现有知识体系及热处理工艺对生态系统健康的潜在影响。我们考虑了不同类型的烃在不同操作温度下的不同去除机制的相对重要性,以及相关的能源需求和水量需求,从而识别出既能保持过程可持续性、又能保证烃去除率的方法。

2. 热处理工艺

2.1. 热解吸法

热解吸(TD)包括几个步骤:给受污染土壤加热以达到使烃挥发或解吸,之后释放出的烃被载气气体带出或抽真空抽出,最终通过焚烧或炭吸附去除[16-18]。热解吸根据操作温度可分为低温热解吸(LTTD, 100 ~ 300°C)和高温热解吸(HTTD, 300 ~ 550°C)。

热解吸法理论上只包含烃的解吸,但实际上热解吸系统通常通过多种机制以达到去除烃的目的,如氧化焚烧和热反应(热裂解等)[16,18]。不同机制的施用主要依赖于不同温度和氧气分布情况[16]。低氧地区的重质烃可以在合适的温度下被热反应(热裂解等)降解,然而,在高温、氧气含量丰富的区域,可以用焚烧法去除。

2.1.1. 异位热解吸法

在异位处理过程中,污染土壤被挖出,然后被放到如热螺丝或旋转鼓等热解吸单元中加热(图1)。被解吸的烃以尾气形式从主反应器中被带走,最终通过焚烧或者活性炭吸附的方式去除。如果土壤含水量较低,并且烃单位热值(British thermal unit, BTU)较高,燃烧和热回收的方法是可行的。受热土壤必须接着被加湿来控制灰尘。

在用带有旋转鼓和直接加热装置的烘干机(或干燥炉)进行热解吸处理时,污染土壤被开放火焰的燃烧器加热,这个过程通常需要额外的氧气[19]。在逆流操作过程中,加热器位于末端,固体物质在此排出反应器,

同时燃烧气体逆向流动。进入旋转鼓的固体首先要与不含或含有少量氧气的气体混合。当土壤在缺氧或低氧条件下被加热时,就会发生烃的解吸或热解。然而,固体物质在接近出口时会进入一个富氧气的区域,在此剩余的烃和产生的焦炭被燃烧和破坏。

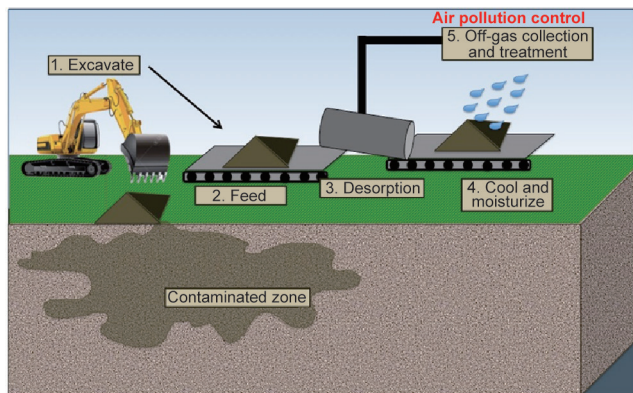


图1. 异位热解吸法是指将污染土壤挖出,然后放到热解吸单元中加热(可以改变气流条件),尾气被回收再利用或处理。

2.1.2. 原位热解吸法

原位热解吸法是在污染原地运用具备加热和真空双重功能的井式燃烧炉通过气体抽排的方式解吸和去除污染物的方法(图2)。热传导加热器能够均匀加热整个污染区域。由于不同土壤的热传导率差异非常小,土壤结构或污染物扩散对加热的影响就会降到最低限度[18]。然而,由于土壤的比热容相对较低,可能需要长时间的能量输入给污染区域预热,才能实现污染物解吸[7]。辐射传热由于能够在井式燃烧炉中呈放射状传播热量,因此这种热传导方式在预热方式中占主导地位。但是,热传导(通过土壤颗粒间的直接接触传播热量)是整个热传播过程的主要形式[7]。井式燃烧炉会根据污染羽的分布和深度设置成横向或纵向分布[18]。表层土壤污染

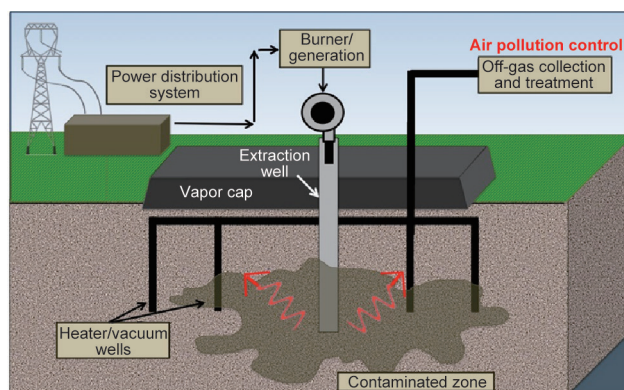


图2. 原位热解吸法运用具有加热和真空双重功能的井式燃烧炉加热土壤,从而去除污染物,尾气被回收再利用或处理。

(深度小于3 ft, 注: 1 ft=0.3048 m)可以用热毯或水平井燃烧炉处理。一旦烃被提取, 满载烃的空气可以被焚烧、利用或利用活性炭吸附处理[20]。

实际上, 原位方法加热、去除烃的机制随距离真空井的远近而不同[7,18]。尽管有时会采取预防措施来维持缺氧条件、防止燃烧, 实际操作起来却并不容易。并且标准的缺乏可能不能确保有连续不断的气体流输入[13,21]。另外, 为了确保整个污染区域有足够的温度, 加热器近端的土壤会达到更高的温度(800 ~ 900°C), 这个区域的重质烃在氧含量水平低的情况下将优先发生热裂解反应, 在氧含量水平高的时候则会燃烧。当温度低于一个特定阈值时, 如一些研究中将其设定为300°C或500°C, 热裂解反应就不会发生了[7,8,18]。另外, 随着时间的推移, 氧气含量会随气流推进和阴燃反应的进行而改变, 因此, 之前有热裂解发生的区域可能最终会暴露在氧气下, 并导致热裂解过程中形成的焦炭发生燃烧。这种燃烧会导致温度更难调节, 但如果可以得到控制, 也会达到节能的目的。例如, 在一个研究中, 用于解吸多环芳烃的25%的能量是通过原位焦炭燃烧提供的[18]。

2.1.3. 热解吸法的应用

不管是单独解吸, 还是与其他去除方法结合, 原位和异位热解吸都有很高的去除率。尽管处理时间会因配置和污染程度的不同而有显著差异, 但低温热解吸和高温热解吸均能达到99%以上的去除率[7]。热解吸和其他所有修复技术的花费会因不同的场地情况而存在明显差异。异位热解吸的花费大约为46 ~ 99美元·t⁻¹, 而原位热解吸的花费大约为460美元·t⁻¹[7,11,18,22-27]。理论上, 在低于热解吸处理温度时, 污染物解吸就会发生, 因此, 沸点低于300 ~ 350°C的烃可以用高温热解吸或低温热解吸方法去除(尽管氧气含量足够高, 热氧化可能去除率更高)。沸点可用于粗略地估计解吸温度(图2), 因此热解吸法可能需要更高的温度。热解吸处理过的土壤会变得干燥, 允许“紧致的黏土变得渗透性足够好, 以利于蒸汽抽提”[18]。

热解吸可成功地用于处理大部分挥发性或半挥发性烃, 包括精炼燃料、焦油、木榴油、橡胶废物和石油烃[20]。由于漫长的加热时间, 原位热解吸可能花费几周或几年时间, 相反异位热解吸需要几分钟的接触时间即可完成[19]。例如, 45%的苯酚在原位用了两年时间才可以去除, 并且有人指出在采用低于一年的原位热解吸处理高分子量的多环芳烃中是不能出现显著解吸的

[18,28]。而低分子量的烃则可以被更快地解吸[29]。原位处理被证实能在几年内去除99%以上的煤焦油[30]。除了处理温度外, 土壤湿度是影响热解吸法处理效率和成本的另一个主要因素, 因为水具有更高的比热容, 需要更大的能量输入来将土壤温度提高到100°C以上[20,31,32]。解吸动力学和处理时间也会受土壤性质的影响, 如土壤紧实度和密度[33]。

2.2. 阴燃法

泥炭和煤炭沉积物里的自然阴燃代表了地球上最大、持续时间最长的火灾, 这强调了阴燃工艺在土壤修复应用中的潜力[34]。阴燃是一种没有火焰的燃烧过程, 如果燃料和氧气浓度达到要求, 这个过程会传播一种通过燃烧放热所产生的独立波(图3)。燃烧把污染物转化成热、二氧化碳和水, 因此省去额外添加燃料的需要[5,34-38]。尽管阴燃产生的温度会随时空分布而有所差异, 但是其平均温度都在600 ~ 1000°C之间[37,39]。阴燃也被用于强化石油回收, 在这些方法的使用过程中, 阴燃会降低油的黏性并把它推向抽油井[38]。

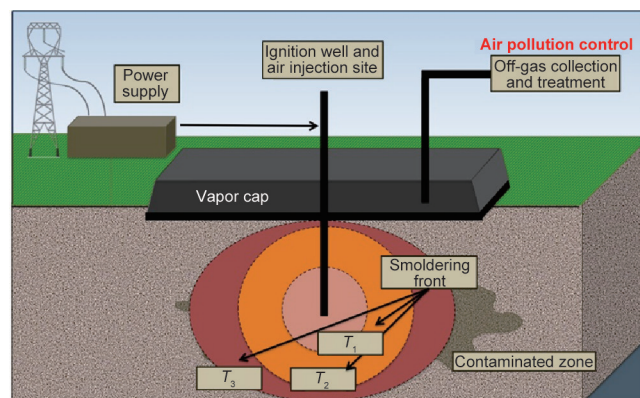


图3. 原位阴燃法不需要将污染土壤挖出, 而是利用独立阴燃波破坏烃。阴燃反应在一个中心引燃井中开始。尾气被回收再利用或处理。

阴燃修复的初始阶段, 需要注入空气和热量。点燃之后, 可以停止热量注入, 而空气注入要持续在整个修复过程中。只要氧气和燃料充足, 并且热量损失很小时, 阴燃氧化将会自我维持且热波会随气流流动[5]。阴燃反应通过土壤与污染物介质之间的热转移来维持。污染物去除通过几种机制发生: 放热燃烧反应是主要的去除机制, 伴随解吸和裂解[5]。这种方法中烃的去除机制因空间而异。在阴燃波前面, 对流和传导会加热土壤, 当温度超过它们的沸点时会导致烃的解吸[5,34]。当氧气供应充足时, 有机质会通过燃烧而遭到破坏[5]。裂

解会在任何缺氧或低氧区域发生，如密集的非水相液体(DNAPLs)底部。传导和对流在阴燃波之前引起加热，烃破坏现象也会发生在这个区域[5]。阴燃反应和整个反应的速度会因场地条件的不同而不同。阴燃前期速度和接下来的污染物去除速度与空气流动速度直接相关，然而热损失同时可能会影响传播速度[5,34]。

利用污染物的点燃来激发阴燃可能需要数小时[5]。处理时间可能需要几个小时到几天不等，一旦开始，可通过控制空气注入速度来调节[5,37]。点火和烃提取能通过加热或真空井式燃烧炉来实现，就像原位热解吸修复中使用的那些。同其他原位热修复工艺一样，阴燃法同样需要控制挥发烃和一氧化碳等气体排放，达到保护空气的目的，这些气体可以被蒸汽萃取或真空抽取，然后用活性炭吸附或焚烧的方式去除[5]。

阴燃修复大多用在煤焦油DNAPLs的修复中，少数用在油田规模试验项目中。然而，由于在实际过程中可以达到更高的温度，因此阴燃法可以用来处理重烃污染的土壤。已有研究成功用此法去除高污染水平的烃。例如，在一个油田试验中，平均98.5%的浅层和深层底泥中的煤焦油，可以用引燃法去除，并且在实验室条件下，通常能实现高达99%以上的烃去除率[5,36-38]。

尽管在实验室研究中，阴燃法能成功地破坏烃，但是这些研究中相对较大的热损失可能不能精确地模拟室外场地的条件和结果。阴燃法可以有效地修复石油砂引起的重质烃污染，说明这些烃能够产生足够的能量来克服热损失[38]。由于阴燃法的自我维持特性，随着处理土壤的容量变大，越大面积的场地就越能有效地利用能源[37]。据估计，为了维持阴燃反应，最理想的石油烃范围是原油 $31.2 \sim 104 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、煤焦油 $28.4 \sim 142 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ [36]。阴燃法的费用估计为 $260 \sim 330 \text{ 美元} \cdot \text{t}^{-1}$ [40]。

目前还没有确定可以有效利用阴燃法的烃浓度。另外，阴燃法的有效性在不同的环境中可能有所不同。尽管土壤水分不会阻碍阴燃传播，但是过高的水分含量会降低温度[5,37]。适宜于用阴燃法的理想土壤既需要拥有足够的空隙以利于氧气传播，又不会受热压缩从而限制热传播[37,38]。微粒级的土壤颗粒可能限制阴燃法所需的氧气含量，因此导致更低的热传播[38]。

2.3. 焚烧法

焚烧法是一种受污染土壤在高温燃烧下，污染物被彻底破坏的方法。焚烧法是一种成熟的方法，不仅可用于去除石油烃，而且可去除很多有毒有害废物。

不需要挖掘的原位焚烧，也称原位燃烧或露天焚烧，可能具有操作困难、费用较高、结果难以预测的特点[41]。因此，焚烧法通常用于异位修复技术中，将污染土壤挖掘出，放到焚烧装置中进行燃烧。焚烧装置主要有四种：①回转窑；②流化床反应器；③液态压注；④红外线加热器[20](图4)。很多其他加热技术也会被用到，如用硅硬质合金棒进行红外焚烧[11]。焚烧之后的土壤，在用于建筑回填或其他非农业应用之前，需要做保湿处理来控制灰尘。尽管处理条件因污染物种类的不同而不同，但焚烧法通常在 $600 \sim 1600^\circ\text{C}$ 之间进行[8,22,42]。在挥发性有机物的燃烧中，注入的氧气含量维持在大约10%。然而，为了确保安全，不管是氧气含量还是土壤载荷率都需要考虑污染物爆炸下限[43]。

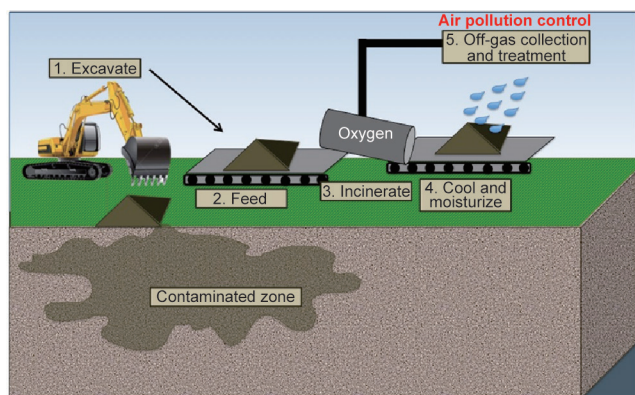


图4. 异位焚烧法是指将污染土壤挖出，在氧含量丰富的条件下进行焚烧的处理方法。尾气被回收再利用或处理。

排放的废气首先经过洗涤器、静电除尘器或袋式除尘器过滤，之后通过焚烧去除由于空气污染和土壤沉积问题而不能排出的气态产物[42,44]。根据土壤湿度和污染物浓度，这些气体也可用于能量回收。除了土壤和气体产物，焚烧过程还会产生灰尘，这些灰尘通常用填埋法处理[11,13,21,42]。

由于需要高温操作，焚烧法通常是最贵的热处理工艺之一。但它仍然是一种有价值的技术，因为它能够有效地去除大范围的目标污染物。因为焚烧法具有高温特性，而烃具有较高的可燃性，因此该方法可以破坏几乎所有的烃。通常污染物质量迁移效率高于99%，该法费用大约为 $150 \sim 2900 \text{ 美元} \cdot \text{t}^{-1}$ [11,21,41,42,45,46]。

2.4. 裂解法

裂解法是在缺氧条件下，将受各种有毒有害物质污染的土壤加热到 $400 \sim 1200^\circ\text{C}$ (对于烃来说加热到低于

550℃)来实现去除污染物的目的[8]。当土壤被原油污染之后,焚烧法可以通过两种机制去除烃。随着土壤温度升高,低分子量的烃达到沸点就会受热分解。当温度的升高到250~300℃以上,化学键断裂并可能形成反应自由基。首先碳杂环原子键(如C—S键)断裂,然后是C—H键和C—C键断裂。自由基迅速地再次反应,或者继续它们的裂解(β 断裂),或者开始一系列芳香缩合反应,形成低H/C比的炭质材料(焦炭)[47–49]。就像Vidonish等[8]讨论的,这个复杂的过程包括:①烷基链从芳香族中裂解;②环烷烃脱氢形成芳族化合物;③芳族化合物冷凝成更高的稠环芳烃;④二聚和齐聚反应[8,50–52]。两个反应途径释放的轻质烃被无氧气体带过裂解反应器。对于大多数石油烃,当温度到达450~500℃,焦炭就完全形成了[18,30,53]。因此通过焦炭的形成,裂解法能够在达到高分子量烃的高沸点温度前将其去除。

裂解法的设置与异位焚化或热解吸法类似,唯一需要注意的是要维持缺氧条件(图5)。除氧的目的可以通过间接(电)加热法达到,而不需要像异位热解吸法那样,通过气体燃料燃烧器直接加热。挥发性产物会像热解吸修复法一样被焚化再利用[20],而产生的焦炭会留在处理后的土壤中。留下来的焦炭会提高土壤炭含量,并可能促进重绿。

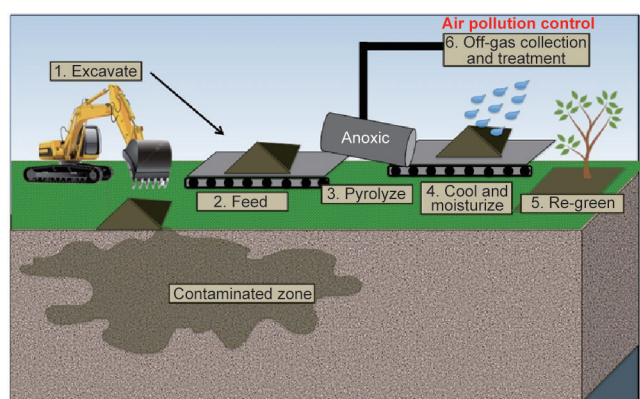


图5. 异位裂解法是指将污染土壤挖出,在缺氧条件下进行加热的处理方法。尾气被回收再利用或处理。土壤可用于重绿。

尽管裂解法还较少应用在烃修复中,室内实验表明裂解法能够在保持土壤营养和土壤性质的基础上,从原油污染的土壤中去掉99%以上的可溶性总石油烃,而焚烧法却会造成土壤营养和性质的破坏[8]。由于重质烃的焚烧反应能够在低于其沸点的温度下形成焦炭,因此焚烧能在低温下($<500^{\circ}\text{C}$)有效处理高分子量烃,节约能源并可能以焦炭的形式隔离少量碳。因此,重质

原油、油泥、焦油、多环芳烃、精炼燃料和燃料油污的染土壤能够利用裂解法有效得到修复[8,20]。由于高分子量的烃的裂解所需的温度与高温热解吸的温度范围类似($<500^{\circ}\text{C}$),因此裂解法理论上与高温热解吸法有类似的能量需求和成本,但是它对土壤几乎没有有害影响[8]。

2.5. 原位玻璃化法

玻璃化需要极高温度(1600~2000℃)来熔化和融合污染物和土壤,以形成类似玻璃的固体。这种方法除了用来处理石油烃外,对于放射性固体废弃物的处理尤其普遍[20,42,54]。熔化的土壤和污染物固体物质具有与黑曜石相似的性质,且比混凝土坚硬10倍以上[42]。通过迅速冷凝将要熔化的土壤和污染物,可预防结晶,并且非挥发性材料会形成稳定的玻璃。就像热解吸法和裂解法一样,挥发物解吸后作为废气处理。大多数土壤有机质在到达玻璃表面进行氧化前,就在玻璃中心的低氧环境下被裂解了[42]。

土壤玻璃化通常用作原位修复[20](图6)。原位玻璃化通常通过钨电极向土壤传热,并通过向土壤中添加石墨或玻璃材料来激活熔化过程[42,54,55]。土壤矿物质熔化后,即关闭电极,以使土壤和里面的污染物冷却成玻璃。根据熔化区域的尺寸,冷却可能需要一年的时间来完成。之后,玻璃块被放置在原地。由于玻璃化会压缩20%~40%的土壤体积,因此必须将外运的土壤回填到污染场地中[42,54]。玻璃化的固体会反复地经历凝固、融解的循环过程,但这个过程不会释放污染物[42]。该技术的空气污染控制与其他的原位热处理工艺类似,包括后续袋式除尘器、静电除尘器和焚烧[42]。

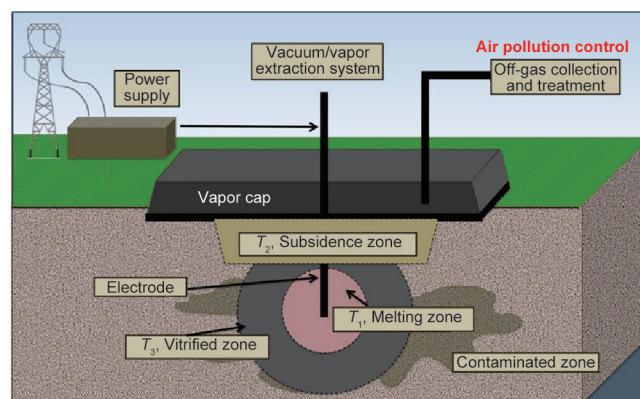


图6. 原位玻璃化法是将污染物和土壤熔化融合,形成稳定的玻璃类最终产物的处理方法。最终的玻璃可以留在土壤中,并将清洁土壤填到近地表的下陷区域。

玻璃化方法除了用于治理石油烃类有机物污染的土壤外，更常用于处理有害无机物污染，如重金属污染[11,20]。玻璃化方法的费用大约为486 ~ 2900美元·t⁻¹[11,42,45,56]。

2.6. 射频加热法 / 微波加热法

在20世纪70年代，射频加热法(RFH，如微波加热)最初被用于强化页岩和含油砂中的石油回收[57]。这门技术可以作为独立的修复工艺，或者与其他工艺相结合，如强化生物修复、曝气和蒸汽回收[58]。射频加热会挥发、吸收低分子量烃，降低土壤黏性，提高土壤的生物可利用性和微生物降解速度[58]。

射频加热法是在土壤、污染物和水的混合物电偶极子中添加一个电场，从而在分子水平上传递热量。由于射频加热法依赖于分子电介质之间的联系，因此无论土壤性质的异质性是否与对流加热相冲突，射频法的加热方式都是可靠的[58]。然而，所需热量的计算过程需要考虑到不同土壤类型的介电性、烃类别和土壤水分含量[58]。尤其是水分，由于它的介电性能，它是微波加热的一个重要因素，因此射频加热法需要较高的土壤含水量[59]。另外，碳纤维和纳米颗粒被证实能够提高土壤的介质加热性能[60]。

射频加热法多数情况下用于原位修复(图7)。热量由一个电极和无线电频率驱动天线提供[61]。当温度高于水蒸气的温度或需要注入热空气，通常在150 ~ 200℃的时候，就可以用射频加热法[10,61]。一般情况下，射频加热法需要数天的处理时间，具体所需时间根据污染物、温度及该法是单独使用还是作为配套技术使用而定[10]。

独立使用的射频加热法通常用于修复低分子量的烃[10]，可去除超过99%的烃污染[9]。在石油烃污染的土

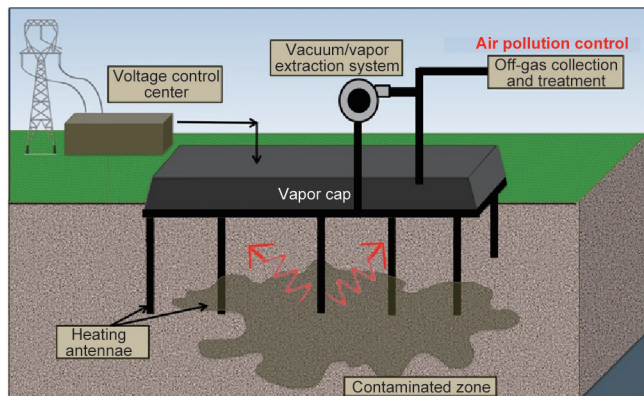


图7. 射频加热法利用加热天线来加热地表下岩石。尾气被回收再利用或处理。

壤中，4 kW的微波加热也被用于300℃的热解吸法的前处理工艺，去除土壤中的水分[9]。也有研究试图利用RFH裂解土壤，但是由于土壤水分含量不足而遇到瓶颈[59]。射频加热法的费用差异较大，为400 ~ 7500美元·t⁻¹不等[10,62,63]。

2.7. 注入热气法

在土壤蒸汽萃取修复中，注入热气法用于增加污染物的迁移率和提取效率[20]。由于空气的比热容较低，要将土壤加热到解吸烃的水平需要大量的高温空气(即大量能源)[10]。

注入法是一种原位修复技术，需要通过井或钻完成注入(图8)[10,61]。在晴朗温暖的区域，太阳能板结合鼓风机和注入井可以作为持续产生热空气的方法[10]。另外，水蒸气常常和热空气结合，从而有效地将解吸有机质带入真空井[10]。

该法通常用于生物修复或其他过程，也可用于光燃料、原油和杂酚油等引起的烃土壤污染[17]。费用为54 ~ 82美元·t⁻¹[64]。注入热气法被证实可比常温曝气提高9%的石油烃去除率[65]。

2.8. 注入蒸汽法

注入蒸汽法最初被能源公司用来强化石油回收，该法可以独立使用，也可与其他工艺串联，通过降低污染物黏度、增加迁移率或冷土壤增温以增加污染物生物降解率等途径，加强其他工艺的去除率。蒸汽的比热容比热空气高，为加热土壤提供了一种更有效的方法[10,17,65]。注入蒸汽主要依靠压差来促进蒸汽压缩和挥发性烃的解吸和蒸发[10,61]。注入蒸汽将形成三个不同处理区[66]。第一个区域，“蒸汽区”，是一个靠近注射

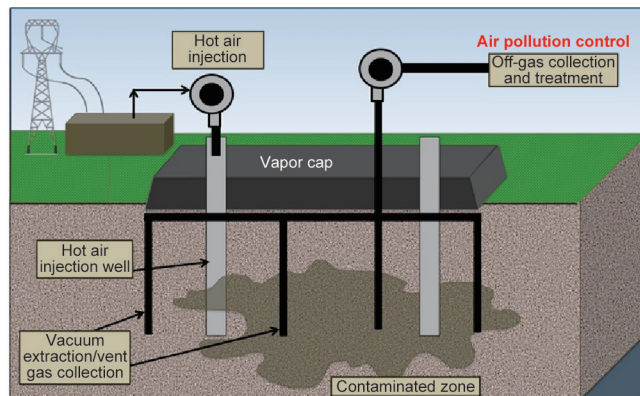


图8. 注入热气法利用注入井或真空井系统来加热地表下岩石。尾气被回收再利用或处理。

部位的近似等温区,在这个区域,蒸汽带动污染物蒸馏剥离。在这个区域的下游会形成一个污染物聚集区。第二个区域,“变温区”,是下游温度降低后,蒸汽和污染物浓缩形成的。第三个区域,“常温区”,包含流动水和自由相污染物[66]。

室外场地中主要有三种传递蒸汽的方法:①蒸汽或真空井;②通过钻头注射蒸汽;③从污染区域下方注入蒸汽,蒸汽凝结后随热水向上流动(图9)[10]。蒸汽一旦被提取出,就会被活性炭吸附、过滤等。原位的蒸汽会通过抽真空系统去除[10]。为了确保环境安全,必须对流出物加以处理,凝结液体尤其会引起水体的二次污染问题[17,66]。

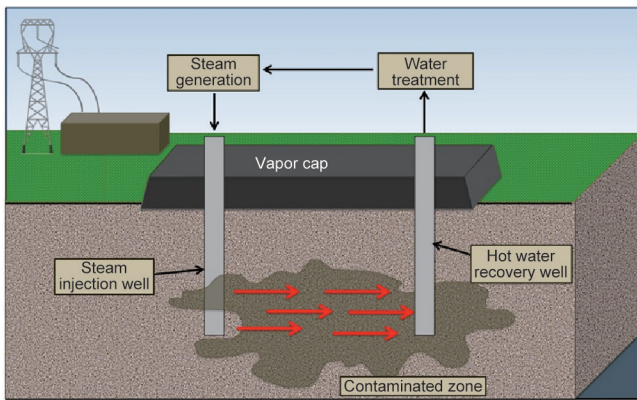


图9. 注入蒸汽法利用注入井或真空井系统来加热地表下岩石。尾气被回收再利用或处理。

根据注入蒸汽法的配置,它可以被成功地用到很多有机物污染土壤的修复中,如重油污染[66]。该法对于沸点低于250℃的有机污染物的去除率表现最高。但是在不同土壤类型(尤其是黏土矿物)、不同污染物极性和不同蒸汽压条件下,提取率差异巨大,从11%到99%不等[10]。注入热水也能达到同样的效果。去除率在不同土壤环境中有所差别。如有研究表明,苯、甲苯、乙苯和二甲苯在黏土中的去除率仅为20%,但在砂土中高达99.5%;萘在黏土中的去除率为60%,在砂土中高达99.9%;多环芳烃在湿地中的去除率为35%,砂土中为97%;苯酚在黏土和砂土中的去除率为20%~80%;丙酮、二甲苯、乙苯和邻二氯苯在黏土和砂土中的去除率都大于98% [10,67,68]。三氯乙烯的去除具有极大的转移率,如果曝气前用热水冲刷,将它的温度从5℃提高到40℃,它的质量传递系数将增加两倍[69]。如果与其他修复工艺串联,如生物修复,蒸汽法可以成功地用于几乎所有烃的污染修复中。蒸汽法的费用为37~380美元·t⁻¹[45,66]。

2.9. 建模评价

关于烃的热修复,不管是否用到催化剂,许多期刊都发表了关于建模的研究内容[70-72]。然而,为了增加原油中液态燃料的产量,绝大多数研究都考虑了用热裂解法产生聚合反应或轻烃的给料。污染土壤的热处理建模在文献中涉及较少。数项研究为轻烃在土壤颗粒床上低于300℃时的传递过程进行了建模,并且通过与实验室反应器获得的数据相比较,从而验证了模型结论[33,73,74]。虽然轻烃的热解吸法处理可以用于建模,但建模时仅考虑了较大的传递过程,这些过程构成了一系列土壤污染的热处理工艺中发生的化学反应和物理过程。因此,有必要建立一些将相关化学反应考虑在内的计算模型,从而决定污染土壤的主要特征(如类型和污染量、土壤组分和含水量)和过程条件(如反应温度和接触时间)是如何影响各种热处理工艺的效果和效率的。

3. 环境友好和可持续性评价

3.1. 热处理工艺导致土壤组分分解

修复技术倾向于关注热处理工艺对污染物的影响及达标的的能力,而对其对土壤的影响却基本不考虑。仅有少数研究考虑了高温对土壤矿物质和有机质的影响[14,15,75-79]。

当温度从200℃升高到460℃后,有机质的结构会发生改变[79]。火焰会通过去掉氧气组分(从而降低溶解性)、打开分子链、增加芳香度和产生焦炭等方式改变有机质结构[79,80]。在一项针对土壤降解如何影响修复效果的研究中,通过裂解法将未受污染且低有机质含量的土壤从350℃升高到1050℃,发现实验导致多种土壤组分的损失。当温度升高到500~600℃以上,总挥发物损失急剧升高,气相色谱-质谱分析法(GC-MS)分析结果表明,一氧化碳、二氧化碳和焦油是主要产物,占总挥发物的四分之三[8,14]。尤其值得关注的是碳含量显著降低,当温度为955℃时,损失达49%,当温度升高到1033℃时,损失达98%[8]。二氧化碳来源于两个部分。当温度高于700℃时,二氧化碳来自于碳酸盐降解;当温度在350~550℃之间时,二氧化碳含量有一个小峰值,这部分二氧化碳主要来自于重碳酸盐和腐殖质的降解[8,81]。另外,在300~600℃时,有机质会降解成轻烃,如C₂H₂、C₂H₄和CH₄[14,15,76,78,82]。由于腐殖质(多糖、木质素、肽和脂质)的热稳定性更高,有机质中的富里酸部分(多糖、碳水化合物和多酚类物质)比

腐殖质降解更快[15,78]。当有金属物质存在时,腐殖质形成表面积极大的焦炭[75]。由于无机和有机土壤物质的组分和来源复杂,预测它们的降解比较困难。有机质含量高的土壤可能比低有机质土壤能经受更为激烈的化学、形态学和结构改变[76],而这种改变会成倍地放大反应到温度上。高温与颗粒表面积、孔隙度增加和表面断裂有关,但高温对这些改变的响应差异较大[76]。

由于有机质在农田土壤中非常重要,我们有待开展更多的研究来探究高有机质降解对农业的影响,探求拯救珍贵的土壤资源的措施[82]。另外,因土壤中复杂的无机和有机质成分,较难预测土壤的热降解效果。

土壤组分的热降解信息可用于选择修复工艺,使其在实现达标处理的基础上对土壤的破坏最小。从这些信息中可以收集到的清晰经验就是,要使土壤分解最低,就要用最低的有效修复温度。焚烧、玻璃化和阴燃法所用到的高温虽能够有效地去除几乎所有类型的烃,但同时也可能破坏土壤,如引起黏土、碳酸盐和有机质分解等。这些物质的分解会从物理结构上改变土壤,并改变土壤的地球化学、生物和肥力特性[39]。

加热速度、处理时间和土壤/污染物类型也会影响反应,因此除了峰值温度外,也需要将这些因素考虑在内[15,30,83]。石油污染土壤通常需要在700℃以上进行焚烧,这将引起普通的碳酸盐矿物(方解石、白云石和菱铁矿)、碳酸盐类和金属类物质的降解[81]。碳酸盐经受热降解,产生二氧化碳并留下金属氧化物[84]。由于钙质(尤其是碳酸盐形式的钙)代表了土壤中75%~85%的可交换性盐基,因此碳酸盐的降解将导致土壤酸性降低[39,85,86]。低温下,土壤pH值也可能因有机酸的变性而增加,但是当温度低于500℃时,pH值通常可以得到碳酸盐等物质充分的缓冲效应,从而避免剧烈变化[79]。土壤pH值的改变会影响很多土壤交互作用,如植物耐受性、根和叶的生长及阳离子交换量(CEC)等[86]。有研究指出,经过650℃的焚烧之后,有两个污染土壤的pH值增加了,分别从7.2增加到11.1、从7.7增加到11.9[8]。森林火灾之后,同样观察到了土壤pH值升高,这是由木灰的存在引起的[8,87]。尽管森林火灾不是热修复工艺的完美模拟,但是森林火灾会导致类似的土壤矿物质和有机质的改变,一般情况下疏水性、土壤密度和无机碳增加,而CEC、土壤结构和有机质含量降低。这些影响的程度会因场地条件和火焰温度的不同而变化[79]。

焚烧类的高温工艺可能更适合于砂质土污染修复,

因为石英比其他土壤矿物质的热稳定性更高。因此,植被稀疏的砂土地,如沿海海滩和沙漠,高温修复工艺可能是理想的选择。另外,像高温热解吸和裂解等低温方法应该用于敏感生态系统的高分子烃的去除。

土壤类型和颗粒物粒径也可能影响修复效果。蒸汽注入法被证实在砂地土壤中的修复效果远优于在黏性土壤中的效果,因此其可能对砂地区的石油泄漏的处理更有效。

尽管处理温度影响热修复工艺的能量需求和处理土壤的农艺性状,但土壤配置同样是有影响的。原位热解吸法、射频加热法和热空气/蒸汽注入法等原位修复技术具备几乎不破坏土壤的潜在优势,这对于土壤/水分动力学、气体流动和根部熔深的影响是至关重要的[41,61,88-92]。由于热空气和蒸汽的低温特性,它们被认为是除暂时性消毒方式外能最低限度破坏微生物群落的修复工艺。然而,原位法很难使土壤均匀受热,这也会影响烃的去除和能源利用效率。例如,大多数热解吸处理并没有控制氧气含量,这意味着很难精确控温,可能导致不均匀加热。土壤过低或过高的受热都可能加重土壤的破坏或造成能源浪费,更甚者可能危害修复效果。

为了加强修复和公众的可接受度,考虑最终排放到环境中的土壤质量是非常重要的。成功的修复项目仅仅考虑到简单的修复达标是不够的,还需要治理出当地群众期望且具有肥力的土壤。对于修复团队来说,简单地达到修复的法定化学阈值是很有可能,但是他们应该意识到只有兼顾当地群众的期望才能做到长期的成功。

废气收集和处理技术的选择是节能节水的键。然而,据我们所知,还没有严格的针对这些重要因素的公开研究成果,指出建立过程模型的必要性,并用这些模型评价不同热处理工艺中各个过程选择对能源和水资源需求的影响。

3.2. 生态修复的挑战和机遇

热修复工艺伴随的化学降解和机械扰动对土壤性质的改变会影响肥力。重绿肥力的改变又会反过来影响处理区域重绿的能力,或者改变场地的生态动力学。尽管土壤变质影响植物生长的结论性和定量研究还很少,但是土壤性质的改变,如pH值随碳酸盐降解的增加,说明最好选择尽可能低的有效修复温度来治理土壤。超过了这个温度,对土壤肥力的影响就会改变,且影响程度难以确定。例如,尽管有研究提出热解吸法处理过的土

壤可以维持植物生长,但这些土壤还是通常仅用于回填或建筑用途[88]。几乎无人研究过热解吸法对土壤性质或植物生长的影响。有些研究基于目测方式推测土壤性质变化,也有人未经研究或直接引用相关信息,即得到热解吸法“非常的环境友好”的简单结论[16,93]。有几个涉及热解吸法处理多环芳烃污染土壤的研究,他们得到了不一样的结果。在一个研究中,被焦化厂多环芳烃污染的土壤经过治理后,蚯蚓的基因毒性增加了,这可能是处理过程增加了残留污染物的生物可利用性[94]。然而在另一个多环芳烃和金属污染修复的研究中,热解吸法处理后的土壤可以用于重绿[95]。很显然,在确定热解吸法对土壤和植物健康的影响前,我们需要设计很好的控制实验做系统研究。因为现实生活中的热解吸不仅包含解吸,也包含辅助氧化或裂解。那么,很有可能它对土壤性质的影响会因地制宜,尤其是原位修复。另外,原位热解吸法可能因为缺乏对土壤的扰动效应而表现更强的环境友好。

类似的,焚烧法因土壤再利用的局限性而闻名,焚烧过的土壤大多被推荐用作建材或回填,而非用于农业或绿化[21]。关于这方面的参考文献较少,也没有确定性结论。在一个研究中,土地表面燃烧、植物修复或添加石灰等处理后,土壤重绿能力没有显著差异[96]。与此相反,土地焚烧后严重抑制植物生长的案例也有所报道,事实上,焚烧后的土壤中,植物的发芽、生长和死亡率比污染土壤更差[8,43]。有研究发现,在沼泽植物 *Sagittaria lancifolia* 恢复到能够再次燃烧的水平之前,焚烧对该植物有短期(5~6周)的负面影响[43]。

土壤团聚体对肥力至关重要。并且团聚体的稳定性高度依赖于土壤含水量、微生物群落和土壤有机质,而这些都会被焚烧过程所破坏[92,97-100]。然而,通过地上燃烧进行原油清理(这种方法不会像异位焚烧那样扰动土壤),和异位焚烧一样被证实对土壤的物理性质没有显著影响[101]。

实验室裂解研究表明,阻碍氧化可调和肥力的损失,提高了植物和土壤性能,但这种情况还没有在场地中被证实[8]。低温热处理修复工艺,如蒸汽/空气注入和低温热解吸,更可能在低于许多土壤组分的分解温度之下进行操作,突显了采用最低需求温度进行土壤修复的重要性。这些研究暗示在热修复工艺的最低需求温度下进行土壤修复,能够最低限度地破坏土壤,并达到重绿目的[14,76]。总之,我们需要更多的研究来从土壤科学和植物生物学角度考虑焚烧的环境影响。

3.3. 节能挑战和机遇

利用最小的处理温度进行土壤污染修复,不仅对于保护土壤性质和肥力有益,而且对节能和控制成本也非常重要(表1、图10)。因此,我们建议用低温处理工艺代替焚烧和玻璃化等高温工艺。精炼燃料、大部分的原油和多环芳烃污染土壤可以用消耗能源少、对土壤性质影响小的工艺进行修复(图11)[8]。高温工艺可应用于处理复杂有毒的混合固体废弃物,如放射性污染物或氯化溶剂[42]。值得注意的是,在热修复工艺安全有效地处理混合废弃物的同时,要注意避免有毒副产物的产生,如氯化溶剂释放出的二噁英。二噁英的形成可能有两种机制[102-105]。第一种来自源头,碳、氧、氢和氯混合反应最终形成二噁英和氧芴(PCDD/Fs)。源头机制是燃烧系统内二噁英的主要形成途径[102]。另一种途径是前驱体机制,包含前驱体化合物的表面催化反应,如氯苯和氯酚转化成氧芴。在某些条件下,前驱体机制也能产生气相二噁英[106]。因此,当不包含前驱体的污染土壤在缺氧条件下被热处理(如裂解)时,可能不会形成氧芴。然而,即使没有达到这些条件,如果用末端治理污染控制系统去除排放气体中的二噁英,那么仍然可以选择热处理工艺修复污染土壤[102,107-110]。

对于所有的修复工艺,要么在反应器中将烃破坏(焚烧),要么作为尾气排放,进而进行空气污染控制。如果有可能(如低含水量和高BTU含量条件下),为了降低这些工艺的碳封装,需要考虑能源回收。

由于热解吸法需要的温度低于焚烧法,其费用也相对较低。在一个多氯联苯的修复案例中,低温热解吸法的费用比焚烧法低75%[93]。尽管污染物种类和其他参数决定了修复费用,原位热解吸法因表面加热技术的限制,基本上费用更高,平均为70~460美元·t⁻¹[16,18]。

热解吸法有几个缺点。大多数热解吸工艺中缺少氧气含量的控制,这意味着很难精确地调节温度,从而可能导致不均匀受热。过低或过高地加热土壤可能增加土壤的损坏程度并影响能源利用效率,更有甚者,可能危害修复效果。此外,保持治理温度至最低的有效污染物去除温度是非要重要的,这不但会节省能源,并且通过限制土壤矿物质、有机质和营养物质的分解,最大可能地保证土壤的重绿能力。

另外,阴燃法具有自我维持的优势,尽管它的热量更难得到控制。由于阴燃修复工艺的自我维持特性,这种工艺的能源消耗远低于其他工艺。例如,激发阴燃法处理土壤需要1.1 kJ·kg⁻¹,而原位热解吸法需要

表1 热修复工艺概览

Technology	Removal mechanisms	Treatment conditions	Contaminants targeted	Cost (2016 USD per metric ton)
Incineration	Oxidation	Atmosphere: aerobic temp.: 600–1600 ° C [8,22,42]	Full range of hydrocarbons	\$150–\$2900
<i>Ex situ</i> TD	Desorption (pyrolysis and oxidation often occur)	Low temp.: 100–300 ° C High temp.: 300–550 ° C	Volatile and semi-volatile hydrocarbons, including refined fuels, creosote, rubber wastes, and TPH (boiling points below 300–550 ° C) [20]	\$46–\$99 [16,18,22]
<i>In situ</i> TD	Desorption (pyrolysis and oxidation often occur)	Low temp.: 100–300 ° C High temp.: 300–550 ° C	Volatile and semi-volatile hydrocarbons, including refined fuels, creosote, rubber wastes, and TPH (boiling points below 300–550 ° C) [20]	\$70–\$460 [16,18]
Vitrification	Entrapment in molten glass, desorption, pyrolysis, oxidation	1600–2000 ° C [20,42,54]	Full range of hydrocarbons [11,20]	\$486–\$2900 [11,42]
Pyrolysis	Pyrolytic reactions (thermal cracking, etc.), desorption	< 550 ° C [8]	Full range of hydrocarbons [8,20]	Lab scale only [8]
Radio frequency/ microwave heating	Desorption, enhanced biodegradation, decreased viscosity	150–200 ° C	Low molecular weight hydrocarbons [10]	\$400–\$7500 [10,11]
Hot air injection	Enhanced contaminant mobility	100 ° C	Usually used in conjunction with other methods. Light fuels, crude oils, and creosote [17]	\$54–\$82 [64]
Steam injection	Enhanced contaminant mobility	250 ° C [10]	Hydrocarbons with boiling points below 250 ° C [10]	\$37–\$380
Smoldering	Oxidation, pyrolysis, desorption	600–1100 ° C [38,39,111]	Full range of hydrocarbons; ideal TPH range of 31.2–104 g · kg ⁻¹ for crude oil; 28.4–142 g · kg ⁻¹ for coal tar [36]	\$260–\$330 [40]

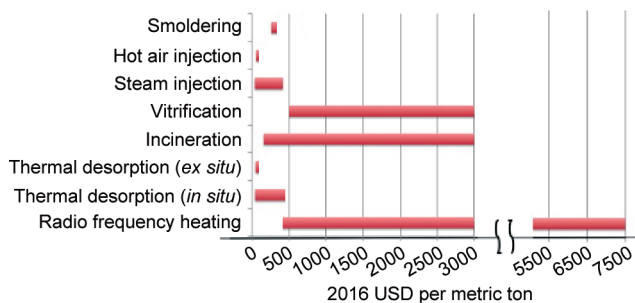


图10. 各个热修复工艺的费用范围。由于污染类型、含水量和操作过程等因素的差异，费用可能差异较大。

300~700 kJ·kg⁻¹ [5]。另外，由于引燃只需要在该工艺的初始阶段，因此，无论是从单位重量土壤所需的激发能源而言，还是从降低热量损失(如更快的前体移动和更少的处理时间)而言，场地越大，效率就越高[5]。因此，对于大场地而言，阴燃法是一种非常好的选择，尤其是对那些没有能源网的偏远地区来说。

如果位置允许，替代能源的利用可以降低成本。例如，太阳能可以用于持续加热空气[10]。然而，因为空气的导热性欠佳，对于没有现场太阳能等大量廉价能源的地区而言，这种方法可能不能长时间维持下去。尽管空气的导热性相对较差，但是利用替代能源可以使热空气注入工艺更持久。像热带这种有大量降雨的温暖地

区，可以利用太阳能和水能的双重优势有效地产生日光蒸汽。

3.4. 水源保护和再利用的挑战和机遇

事实上，除了蒸汽注入外，本文中论述的所有热处理工艺都会造成土壤干燥。因此，对于重绿的场地需要在后续处理中添加水分。在蒸汽法案例中，必须注意监控地下水，防止污染物进入水体。因此，蒸汽法最好用于水体较深的区域。

射频加热法极大地依赖水分来加热，因此，相比于干燥气候，它更适宜于在湿润地区应用。在干燥的土壤中用该方法，需要额外添加水分，这在部分地区可能受到环境和经济的限制[9,112]。对于低分子量烃而言，射频加热法是一种可行的替代方法，而且它比焚烧法更合适。

当为一个污染场地选择修复工艺时，需要考虑到水分需求。例如，在干燥地区，热空气注入法可能比蒸汽法更好。如果可能，要考虑从废气中回收水分，从而降低水消耗量。最后，改变土壤团聚体可能会改变土壤的水分动力学，原位技术可能帮助保护一些土壤结构并减轻这种影响。然而，我们仍需要更多热修复处理中的团聚体动力学相关研究。

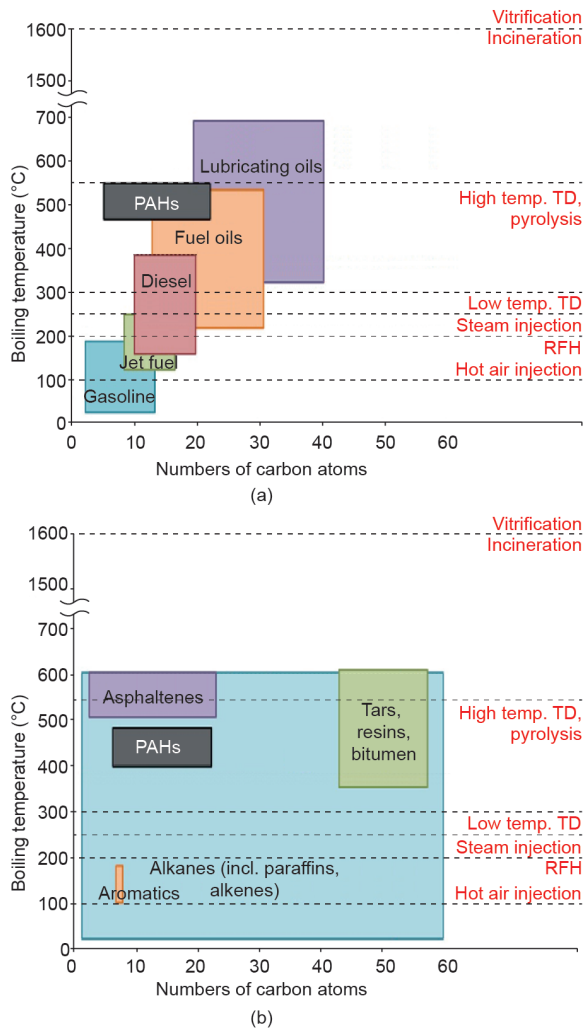


图11. (a)各类石油烃的沸点; (b)各种烃类的沸点。沸点可用于估计不同热修复工艺修复各类烃的有效性。焚烧、裂解和玻璃化等方法同时依赖解吸或沸腾以外的机制,但是这些工艺所要求的高温使它们可用于修复所有烃类。

4. 总结

热修复工艺在快速有效地修复污染土壤方面是无与伦比的,并将继续在长期受石油烃污染土壤的修复中占重要地位。然而,如果没有综合考虑土壤、植物和生态系统的影响,热修复工艺就不能达到生态修复的目标。鉴于此,我们的研究就不能局限于简单去除。

首先,应该选择最低的处理温度,来达到节能和减轻土壤破坏的目的。尽管焚烧和玻璃化工艺的效率很高,但是这种高温技术要应用到有毒污染物的治理中,包括混合固体废弃物。协同考虑水分需求和场地参数,当水分充足时,蒸汽注入法和微波加热法是理想工艺,而当水分含量较低时,热空气注入法、热解吸法、阴燃法和裂解法是较好的选择。为了确保治理之后的重绿和生态修复效果,污染土壤的热参数必须与处理温度一起

考虑。

总之,处理过程工程和土壤科学、生态系统生态学、植物生物学的协同考量是选择和设计热处理工艺的关键,从而在有效去除污染的同时,最低限度地减小环境影响。

Acknowledgements

This work was supported by Chevron Corporation. Any results, conclusions, and recommendations expressed in this research are those of the authors, and do not necessarily reflect the views of Chevron Corporation. Masiello also acknowledges the support of NSF EAR 0949337.

Compliance with ethics guidelines

Julia E. Vidonish, Kyriacos Zygourakis, Caroline A. Masiello, Gabriel Sabadell, and Pedro J. J. Alvarez declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Schmidt-Etkin D. Spill occurrences: a world overview. In: Fingas M, editor Oil spill science and technology. Burlington: Gulf Professional Publishing; 2011. p. 7–48.
- [2] Organization of the Petroleum Exporting Countries. OPEC Basket Price. 1998–2007.
- [3] Alvarez PJJ, Illman WA. Bioremediation and natural attenuation: process fundamentals and mathematical models. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.; 2005.
- [4] Block R, Stroo H, Swett GH. Bioremediation: why doesn't it work sometimes? Chem Eng Prog 1993;89(8):44–50.
- [5] Scholes GC, Gerhard JI, Grant GP, Major DW, Vidumsky JE, Switzer C, et al. Smoldering remediation of coal-tar-contaminated soil: pilot field tests of STAR. Environ Sci Technol 2015;49(24):14334–42.
- [6] Molnaa BA, Grubbs RB. Bioremediation of petroleum contaminated soils using a microbial consortia as inoculum. In: Calabrese EJ, Kostecki PT, editors Petroleum contaminated soils. Chelsea: Lewis Publishers; 1989. p. 219–232.
- [7] Stegemeier GL, Vinegar HJ. Thermal conduction heating for *in-situ* thermal desorption of soils. In: Oh CH, editor Hazardous and radioactive waste treatment technologies handbook. Boca Raton: CRC Press; 2001. p. 4.6–1–4.6–37.
- [8] Vidonish JE, Zygourakis K, Masiello CA, Gao X, Mathieu J, Alvarez PJ. Pyrolytic treatment and fertility enhancement of soils contaminated with heavy hydrocarbons. Environ Sci Technol 2016;50(5):2498–506.
- [9] Cioni B, Petarca L. Petroleum products removal from contaminated soils using microwave heating. Chem Eng Trans 2011;24:1033–8.
- [10] Hinchey RE, Smith LA. *In situ* thermal technologies for site remediation. Boca Raton: CRC Press; 1992.
- [11] Pellerin C. Alternatives to incineration: there's more than one way to remediate. Environ Health Perspect 1994;102(10):840–5.
- [12] Shearer TL. A comparison of *in situ* vitrification and rotary kiln incineration for soils treatment. J Air Waste Manage Assoc 1991;41(9):1259–64.
- [13] Valenti M. Cleaning soil without incineration. Mech Eng 1994;116(5):50–5.
- [14] Bucalá V, Saito H, Howard JB, Peters WA. Products compositions and release rates from intense thermal treatment of soil. Ind Eng Chem Res 1996;35(8):2725–34.
- [15] Saiz-Jimenez C, De Leeuw JW. Chemical characterization of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. J Anal Appl Pyrol 1986;9(2):99–119.
- [16] Khan FI, Husain T, Hejazi R. An overview and analysis of site remediation technologies. J Environ Manage 2004;71(2):95–122.
- [17] Riser-Roberts E. Remediation of petroleum contaminated soils: biological, physical, and chemical processes. Boca Raton: CRC Press; 1998.
- [18] Baker RS, Kuhlman M. A description of the mechanisms of *in-situ* thermal destruction (ISTD) reactions. In: Al-Ekabi H, editor Current Practices in Oxidation and Reduction Technologies for Soil and Groundwater: Proceedings

- of the 2nd International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for Soil and Groundwater; 2002 Nov 17–21; Toronto, Canada; 2002.
- [19] Troxler WL, Cudahy JJ, Zink RP, Yezzi JJ Jr, Rosenthal SI. Treatment of nonhazardous petroleum-contaminated soils by thermal desorption technologies. *J Air Waste Manage* 1993;43(11):1512–25.
 - [20] Yeung AT. Remediation technologies for contaminated sites. In: Chen Y, Zhan L, Tang X, editors *Advances in environmental geotechnics*. Hangzhou: Zhejiang University Press; 2010. p. 328–69.
 - [21] Exner JH. Alternatives to incineration in remediation of soil and sediments assessed. *Rem J* 1995;5(3):1–18.
 - [22] Barnes DL, Laderach SR, Showers C. Treatment of petroleum-contaminated soil in cold, wet, remote regions. Missoula: USDA Forest Service; 2002.
 - [23] Vermeulen F, McGee B. *In-situ* electromagnetic heating for hydrocarbon recovery and environmental remediation. *J Can Pet Technol* 2000;39(8):24–8.
 - [24] TerraTherm: FAQ [Internet]. Gardner: TerraTherm, Inc.; c2015 [cited 2016 Feb 1]. Available from: <http://www.terra-therm.com/resources/faq.htm>.
 - [25] Beyke G, Fleming D. *In situ* thermal remediation of DNAPL and LNAPL using electrical resistance heating. *Rem J* 2005;15(3):5–22.
 - [26] Li L. Remediation treatment technologies: reference guide for developing countries facing persistent organic pollutants. Vancouver: University of British Columbia; 2007.
 - [27] Committee on Innovative Remediation Technologies. Comparing costs of remediation technologies: limitations of existing cost reporting structures. In: Committee on Innovative Remediation Technologies. *Innovations in ground water and soil cleanup: from concept to commercialization*. Washington, DC: National Academy Press; 1997. p. 252–3.
 - [28] Lief RN, Aines RD, Knauss KG. Hydrous pyrolysis of pole treating chemicals. Lawrence Livermore laboratory report. Livermore (US): Lawrence Livermore National Laboratory; 1997 Nov. Report No.: UCL-97-129838.
 - [29] Smith MT. Treatment of contaminated soils by batch thermal desorption [dissertation]. Calgary: University of Calgary; 1997.
 - [30] Hansen KS, Conley DM, Vinegar HJ, Coles JM, Menotti JL, Stegemeier GL. *In situ* thermal desorption of coal tar. In: Proceedings of the IGT/GRI International Symposium on Environmental Biotechnologies and Site Remediation Technologies; 1998 Dec 7–9; Orlando, United States. Washington, DC: US Environmental Protection Agency; 1998. p. 1–22.
 - [31] Marsh KN, editor. Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties. Oxford: Blackwell; 1987.
 - [32] Mabery CF, Goldstein AH. On the specific heats and heat of vaporization of the paraffine and methylene hydrocarbons. *P Am Acad Arts Sci* 1902;37(20):539–49.
 - [33] Gilot P, Howard JB, Peters WA. Evaporation phenomena during thermal decontamination of soils. *Environ Sci Technol* 1997;31(2):461–6.
 - [34] Rein G. Smouldering combustion phenomena in science and technology. *Int Rev Chem Eng* 2009;1:3–18.
 - [35] Hasan T, Gerhard JJ, Hadden R, Rein G. Self-sustaining smouldering combustion of coal tar for the remediation of contaminated sand: two-dimensional experiments and computational simulations. *Fuel* 2015;150:288–97.
 - [36] Pironi P, Switzer C, Gerhard JJ, Rein G, Torero JL. Self-sustaining smouldering combustion for NAPL remediation: laboratory evaluation of process sensitivity to key parameters. *Environ Sci Technol* 2011;45(7):2980–6.
 - [37] Switzer C, Pironi P, Gerhard JJ, Rein G, Torero JL. Volumetric scale-up of smouldering remediation of contaminated materials. *J Hazard Mater* 2014;268:51–60.
 - [38] Switzer C, Pironi P, Gerhard JJ, Rein G, Torero JL. Self-sustaining smouldering combustion: a novel remediation process for non-aqueous-phase liquids in porous media. *Environ Sci Technol* 2009;43(15):5871–7.
 - [39] Pape A, Switzer C, McCosh N, Knapp CW. Impacts of thermal and smouldering remediation on plant growth and soil ecology. *Geoderma* 2015;243–244:1–9.
 - [40] Griffin T. Discussion of remediation strategies and anticipated budgetary cost estimates former Clyde Morris Landfill Site. 2013, Cardno TBE.
 - [41] Fingas M. An overview of *in-situ* burning. In: Fingas M, editor. *Oil spill science and technology*. Burlington: Gulf Professional Publishing; 2010. p. 737–903.
 - [42] Shearer TL. A comparison of *In situ* vitrification and rotary kiln incineration for soils treatment. *J Air Waste Manage Assoc* 1991;41(9):1259–64.
 - [43] Nyer EK. *In situ* treatment technology, second edition. Boca Raton, FL: CRC Press; 2000.
 - [44] Morselli L, De Robertis C, Luzi J, Passarini F, Vassura I. Environmental impacts of waste incineration in a regional system (Emilia Romagna, Italy) evaluated from a life cycle perspective. *J Hazard Mater* 2008;159(2–3):505–11.
 - [45] Federal Remediation Technologies Roundtable. *In situ* physical/chemical treatment for soil, sediment, bedrock and sludge. In: Remediation technologies screening matrix and reference guide, version 4.0. Washington, DC: Federal Remediation Technologies Roundtable; 2005.
 - [46] Nyer EK, Kidd DF, Palmer PL, Crossman TL, Fam S, Johns II FJ, Boettcher G, Suthersan SS. *In situ* treatment technology. Boca Raton, FL: Lewis Publishers; 1996.
 - [47] Speight JG. The desulfurization process. In: Speight JG. *The desulfurization of heavy oils and residua*. New York: Marcel Dekker, Inc.; 2000.
 - [48] Speight JG. Thermal chemistry of petroleum constituents. In: Speight JG, editor. *Petroleum chemistry and refining*. Washington, DC: Taylor & Francis; 1998.
 - [49] Dolbear GE. Hydrocracking: reactions, catalysts, and processes. In: Speight JG, editor. *Petroleum chemistry and refining*. Washington, DC: Taylor & Francis; 1998.
 - [50] Banerjee DK, Laidler KJ, Nandi BN, Patmore DJ. Kinetic studies of coke formation in hydrocarbon fractions of heavy crudes. *Fuel* 1986;65(4):480–4.
 - [51] Guisnet M, Magnoux P. Organic chemistry of coke formation. *Appl Catal A: Gen* 2001;212(1–2):83–96.
 - [52] Sullivan RF, Boduszynski MM, Fetzer JC. Molecular transformations in hydrotreating and hydrocracking. *Energy Fuel* 1989;3(5):603–12.
 - [53] Saito HH, Bucalá V, Howard JB, Peters WA. Thermal removal of pyrene contamination from soil: basic studies and environmental health implications. *Environ Health Perspect* 1998;106(Suppl 4):1097–107.
 - [54] Hamby DM. Site remediation techniques supporting environmental restoration activities—a review. *Sci Total Environ* 1996;191(3):203–24.
 - [55] McCullough ML, Dagdigian JV. Evaluation of remedial options for treatment of heavy metal and petroleum hydrocarbon contaminated soil. *Rem J* 1993;3(3):265–86.
 - [56] Gavrilesco M. Overview of *In situ* remediation technologies for sites and groundwater. *Environ Eng Manag J* 2006;5(1):79–114.
 - [57] Downey DC, Elliott MG. Performance of selected *In situ* soil decontamination technologies: an air force perspective. *Environ Prog* 1990;9(3):169–73.
 - [58] Price SL, Kasevich RS, Johnson MA, Wiberg D, Marley MC. Radio frequency heating for soil remediation. *J Air Waste Manage* 1999;49(2):136–45.
 - [59] Wu TN. Environmental perspectives of microwave applications as remedial alternatives: review. *Pract Period Hazard Toxic Radioact Waste Manage* 2008;12(2):102–15.
 - [60] Li D, Zhang Y, Quan X, Zhao Y. Microwave thermal remediation of crude oil contaminated soil enhanced by carbon fiber. *J Environ Sci (China)* 2009;21(9):1290–5.
 - [61] Dettmer K. A discussion of the effects of thermal remediation treatments on microbial degradation processes. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office; 2002.
 - [62] Bientinesi M, Scali C, Petarca L. Radio frequency heating for oil recovery and soil remediation. In: Proceedings of 9th IFAC Symposium on Advanced Control of Chemical Processes ADCHEM 2015; 2015 Jun 7–10; Whistler, Canada. IFAC-PapersOnLine; 2015. p. 1198–203.
 - [63] Kawala Z, Atamańczuk T. Microwave-enhanced thermal decontamination of soil. *Environ Sci Technol* 1998;32(17):2602–7.
 - [64] Fann S, Pal D, Lory E, Karr L, Mathews AP, Price PA. Hot air vapor extraction for remediation of petroleum contaminated sites. In: Chung JS, Matsui T, Naito S, Sayed M, editors *Proceedings of the Eighth International Offshore and Polar Engineering Conference*; 1998 May 24–29; Montreal, Canada. Cupertino: ISOPE; 1998. p. 313–21.
 - [65] Mohamed AM, El-menshawly N, Saif AM. Remediation of saturated soil contaminated with petroleum products using air sparging with thermal enhancement. *J Environ Manage* 2007;83(3):339–50.
 - [66] Davis EL. Ground water issue: steam injection for soil and aquifer remediation. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Solid Waste and Emergency Response; 1998. Report No.: EPA/540/8-97/505.
 - [67] Nunno T, Hyman J, Spawn P, Healy J, Spears C, Brown M, Jonker C. *In situ* steam stripping of soils. In: Assessment of international technologies for superfund applications—technology identification and selection. US government technology transfer report. Washington, DC: US Environmental Protection Agency; 1989. Report No.: EPA/600/2-89-017.
 - [68] Udell KS, Stewart LD. Field study of *In situ* steam injection and vacuum extraction for recovery of volatile organic solvents. UCB-SEEHL report. Berkeley (CA): Department of Mechanical Engineering, University of California; 1989. Report No.: 89-2.
 - [69] Imhoff PT, Frizzell A, Miller CT. Evaluation of thermal effects on the dissolution of a nonaqueous phase liquid in porous media. *Environ Sci Technol* 1997;31(6):1615–22.
 - [70] Plehiers PM, Reyniers GC, Froment GF. Simulation of the run length of an ethane cracking furnace. *Ind Eng Chem Res* 1990;29(4):636–41.
 - [71] Sundaresan S. Modeling the hydrodynamics of multiphase flow reactors: current status and challenges. *AIChE J* 2000;46(6):1102–5.
 - [72] Quann RJ, Jaffe SB. Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining. *Chem Eng Sci* 1996;51(10):1615–35.
 - [73] Lighty JS, Silcox GD, Pershing DW, Cundy VA, Linz DG. Fundamentals for the thermal remediation of contaminated soils. Particle and bed desorption models. *Environ Sci Technol* 1990;24(5):750–7.
 - [74] Keyes BR, Silcox GD. Fundamental study of the thermal desorption of toluene from montmorillonite clay particles. *Environ Sci Technol* 1994;28(5):840–9.
 - [75] Kawana Y. Reactivity of coke. III. Effects of some metallic additions on the surface area of cokes from humic acid and on the absolute reaction rates of the coke-carbon dioxide system. *Bull Chem Soc Jpn* 1954;27(9):574–8.
 - [76] Merino J, Piña J, Erraz AF, Bucalá V. Fundamental study of thermal treatment of soil. *J Soil Contam* 2003;12(3):417–41.
 - [77] Schulten HR. Analytical pyrolysis of humic substances and soils: geochemical, agricultural and ecological consequences. *J Anal Appl Pyrol* 1993;25:97–122.
 - [78] Schulten HR, Abbt-Braun G, Frimmel FH. Time-resolved pyrolysis field ionization mass spectrometry of humic material isolated from freshwater. *Environ Sci Technol* 1987;21(4):349–57.

- [79] Certini G. Effects of fire on properties of forest soils: a review. *Oecologia* 2005;143(1):1–10.
- [80] González-Pérez JA, González-Vila FJ, Almendros G, Knicker H. The effect of fire on soil organic matter—a review. *Environ Int* 2004;30(6):855–70.
- [81] Halikia I, Zoumpoulakis L, Christodoulou E, Pratts D. Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis. *EJMP & EP* 2001;1(2):89–102.
- [82] Schulten HR. Analytical pyrolysis of humic substances and soils: geochemical, agricultural, and ecological consequences. *J Anal Appl Pyrol* 1993;25:97–122.
- [83] Bucala V, Saito H, Howard JB, Peters WA. Thermal treatment of fuel oil-contaminated soils under rapid heating conditions. *Environ Sci Technol* 1994;28(11):1801–7.
- [84] Aydinalp C, Marinova S. Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils. *Pol J Environ Stud* 2003;12(5):629–33.
- [85] Sposito G. The chemistry of soils. Oxford: Oxford University Press; 1989.
- [86] Troeh FR, Thompson LM. Calcium, magnesium, and sulfur. In: *Soils and soil fertility*. Oxford: 5th ed. Oxford University Press; 1993.
- [87] Ulery AL, Graham RC, Amrhein C. Wood-ash composition and soil pH following intense burning. *Soil Sci* 1993;156(5):358–64.
- [88] Scullion J. Remediating polluted soils. *Naturwissenschaften* 2006;93(2):51–65.
- [89] Cosentino D, Chenu C, Bissonnais LY. Aggregate stability and microbial community dynamics under drying–wetting cycles in a silt loam soil. *Soil Biol Biochem* 2006;38(8):2053–62.
- [90] Abiven S, Menasseri S, Chenu C. The effects of organic inputs over time on soil aggregate stability—a literature analysis. *Soil Biol Biochem* 2009;41(1):1–12.
- [91] Spohn M, Giani L. Impacts of land use change on soil aggregation and aggregate stabilizing compounds as dependent on time. *Soil Biol Biochem* 2011;43(5):1081–8.
- [92] Troeh FR, Thompson LM. Physical properties of soils. In: *Soils and soil fertility*. 5th ed. Oxford: Oxford University Press; 1993.
- [93] Norris G, Al-Dhahir Z, Birnstingl J, Plant SJ, Cui S, Mayell P. A case study of the management and remediation of soil contaminated with polychlorinated biphenyls. *Eng Geol* 1999;53(2):177–85.
- [94] Bonnard M, Devin S, Leyval C, Morel JL, Vasseur P. The influence of thermal desorption on genotoxicity of multipolluted soil. *Ecotox Environ Safe* 2010;73(5):955–60.
- [95] Dazy M, Féraud JF, Masfarau JF. Use of a plant multiple-species experiment for assessing the habitat function of a coke factory soil before and after thermal desorption treatment. *Ecol Eng* 2009;35(10):1493–500.
- [96] Overton EB, Miles MS. Reevaluation of an *in-situ* burn and phytoremediation studies for onshore spills. Baton Rouge (LA): Oil Spill Research and Development Program, Louisiana State University; 1999.
- [97] Six J, Bossuyt H, Degryze S, Deneff K. A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil Till Res* 2004;79(1):7–31.
- [98] Jastrow JD, Miller RM, Lussenhop J. Contributions of interacting biological mechanisms to soil aggregate stabilization in restored prairie. *Soil Biol Biochem* 1998;30(7):905–16.
- [99] Bronick CJ, Lal R. Soil structure and management: a review. *Geoderma* 2005;124(1–2):3–22.
- [100] Monger HC, Daugherty LRA, Lindemann WC, Liddell CM. Microbial precipitation of pedogenic calcite. *Geology* 1991;19(10):997–1000.
- [101] Youdeowei PO. The effect of crude oil pollution and subsequent fire on the engineering properties of soils in the Niger Delta. *B Eng Geol Environ* 2008;67(1):119–21.
- [102] Huang H, Buekens A. On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes. *Chemosphere* 1995;31(9):4099–117.
- [103] Altwicker ER. Relative rates of formation of polychlorinated dioxins and furans from precursor and *de novo* reactions. *Chemosphere* 1996;33(10):1897–904.
- [104] Huang H, Buekens A. Chemical kinetic modelling of PCDD formation from chlorophenol catalysed by incinerator fly ash. *Chemosphere* 2000;41(6):943–51.
- [105] Huang H, Buekens A. Chemical kinetic modeling of *de novo* synthesis of PCDD/F in municipal waste incinerators. *Chemosphere* 2001;44(6):1505–10.
- [106] Babushok VI, Tsang W. Gas-phase mechanism for dioxin formation. *Chemosphere* 2003;51(10):1023–9.
- [107] Addink R, Govers HAJ, Olie K. Desorption behaviour of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans on a packed fly ash bed. *Chemosphere* 1995;31(8):3945–50.
- [108] McKay G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chem Eng J* 2002;86(3):343–68.
- [109] Rordorf BF. Thermal properties of dioxins, furans and related compounds. *Chemosphere* 1986;15(9–12):1325–32.
- [110] Kasai E, Harjanto S, Terui T, Nakamura T, Waseda Y. Thermal remediation of PCDD/Fs contaminated soil by zone combustion process. *Chemosphere* 2000;41(6):857–64.
- [111] Switzer C, Pironi P, Gerhard JI, Rein G, Torero JL. Volumetric scale-up of smouldering remediation of contaminated materials. *J Hazard Mater* 2014;268:51–60.
- [112] Ha SA, Choi KS. A study of a combined microwave and thermal desorption process for contaminated soil. *Environ Eng Res* 2010;15(4):225–30.