

# 焦化场地多环芳烃(PAHs)修复技术研究进展

曹 银<sup>1</sup>, 陈佳进<sup>1</sup>, 杨成方<sup>1\*</sup>, 戴雨婷<sup>1</sup>, 姚 帆<sup>2\*</sup>, 张 静<sup>2</sup>

<sup>1</sup>徐州工程学院环境工程学院, 江苏 徐州

<sup>2</sup>徐州山河青生态环境技术研究院有限公司, 江苏 徐州

收稿日期: 2023年6月15日; 录用日期: 2023年7月17日; 发布日期: 2023年7月21日

## 摘 要

我国是一个焦炭生产大国, 焦化过程中产生的废气、废水和固体废物含有多种有害物质, 最主要的是多环芳烃(PAHs)。PAHs具有较高的毒性和持久性, 对环境和人体健康造成潜在风险。本文通过对国内外PAHs各修复技术的机理及过程, 及修复技术使用时的局限性进行总结分析, 并对未来PAHs修复技术进一步的探索方向进行展望。这为后续开展PAHs修复技术的研究提供参考和借鉴。

## 关键词

多环芳烃, 修复技术, 降解机理

# Research Progress on Remediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Sites

Yin Cao<sup>1</sup>, Jiajin Chen<sup>1</sup>, Chengfang Yang<sup>1\*</sup>, Yuting Dai<sup>1</sup>, Fan Yao<sup>2\*</sup>, Jing Zhang<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>College of Environmental Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou Jiangsu

<sup>2</sup>Xuzhou Shanheqing Ecological Environment Technology Research Institute Co., Ltd., Xuzhou Jiangsu

Received: Jun. 15<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jul. 17<sup>th</sup>, 2023; published: Jul. 21<sup>st</sup>, 2023

## Abstract

China is a major producer of coke, and the emissions from coking processes contain various harmful substances, with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) being the most significant. PAHs are highly toxic and persistent, posing potential risks to the environment and human health.

\*通讯作者。

文章引用: 曹银, 陈佳进, 杨成方, 戴雨婷, 姚帆, 张静. 焦化场地多环芳烃(PAHs)修复技术研究进展[J]. 土壤科学, 2023, 11(3): 127-133. DOI: 10.12677/hjss.2023.113017

This article provides a summary and analysis of the mechanisms and processes of various remediation technologies for PAHs, both domestically and internationally. It also discusses the limitations of these techniques and provides prospects for future exploration in PAHs remediation technologies. This serves as a reference for future research on PAHs remediation.

## Keywords

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Rremediation Technologies, Degradation Mechanisms

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

我国是一个焦炭生产大国，焦炭生产量长期位居世界前列。焦化产能也从 2017 年的 6.5 亿 t 增加至 2018 的 6.9 亿 t。焦化厂在炼焦过程中将烟煤放入焦化炉中隔绝于空气，并加热到(1000 ± 100)℃，再经过干燥、热解、熔融、黏结、固化和收缩等阶段最终制得焦炭。炼焦过程会产生有机或无机的污染物，对环境产生影响，使得水资源和地下土壤资源短缺的问题更加严峻，从而影响人类自身[1] [2]。焦化行业中典型污染物为 PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), PAHs 是一类含有 2 个或 2 个以上苯环的碳氢化合物，具有致癌、致畸、致突变和难被生物降解的特性。PAHs 还因其疏水性、辛醇 - 水分配系数高而易于吸附在土壤有机质中，同时容易通过食物链富集到人体中，危害人体健康。因此，修复焦化类工业场地 PAHs 污染土壤已成为研究者普遍关注的问题[3] [4] [5]。

PAHs 污染场地修复技术主要为化学氧化修复技术(光催化氧化、臭氧氧化、超声波氧化等技术)、生物修复技术、热脱附技术、化学淋洗、电动修复技术等[2] [3] [6] [7]。需要注意的是，选择适当的修复技术应考虑 PAHs 的类型和浓度、土壤或水体的特性、环境条件和治理目标等因素。

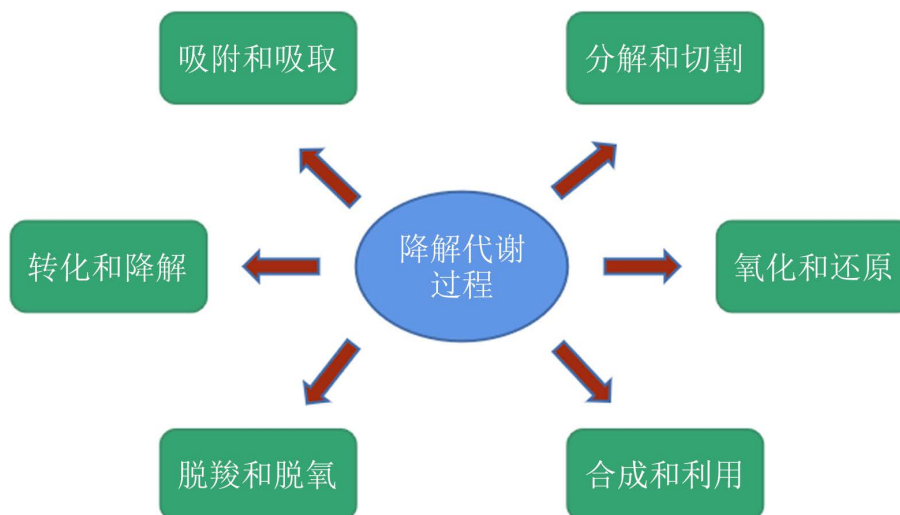
## 2. 多环芳烃主要修复技术

### 2.1. 生物修复技术

焦化场地 PAHs 土壤生物修复的机理是微生物对 PAHs 的降解能力。微生物(如细菌、真菌和放线菌)具有 PAHs 代谢酶系统，可以利用 PAHs 作为碳源和能源，通过代谢过程将其降解为较简单的化合物[8]。当前主要研究主要集中在以下几个方面：1) 生物菌株降解能力筛选、适应性培养及降解效果；2) 生物激活剂应用，通过添加生物激活剂可以有效降低土壤中 PAHs 浓度，有效提高生物修复技术；3) 土壤微生物群落结构对焦化场地 PAHs 修复效果的影响，优势菌株的丰度可以直接影响修复效果。

生物降解代谢过程如图 1 所示，包括：1) 吸附和吸取：PAHs 首先与微生物细胞表面发生物理吸附和化学吸取，使 PAHs 分子与微生物紧密接触。2) 分解和切割：微生物通过特定的酶系统，将 PAHs 分子切割成较小的代谢产物。这个过程涉及酶的作用，如氧化酶、还原酶和水解酶等。3) 转化和降解：降解产物进一步转化为更简单的化合物。这可能涉及酶的作用，如脱氢酶、氧化酶和水解酶等，以改变降解产物的化学结构。4) 氧化和还原：微生物利用氧化酶和还原酶等酶的作用，将降解产物中的氧化态和还原态之间进行转换，以促进降解过程。5) 脱羧和脱氧：部分降解产物可能经历脱羧和脱氧等反应，使其分子结构进一步简化。6) 合成和利用：在降解过程中，微生物可能利用产生的代谢产物合成自身所需

的物质，如能源和细胞组分。



**Figure 1.** Biological degradation metabolic pathway  
**图 1.** 生物降解代谢过程

生物降解修复 PAHs 是一个复杂的过程，其中涉及多种酶的协同作用。研究指出，土壤微生物通过多种酶系统对 PAHs 进行降解，降解产物通常具有较低的毒性和生物可降解性[9]，降解代谢过程还会受到土壤环境条件(如温度、氧气供应、pH 值等)和微生物群落的影响。

## 2.2. 化学修复技术

化学修复技术是利用化学方法来降低土壤中污染物的浓度和毒性。在焦化场地 PAHs 污染修复中，土壤化学修复过程包括吸附、氧化及使用降解助剂等。

### 2.2.1. 吸附

土壤中的 PAHs 可以与土壤颗粒表面发生物理或化学吸附，利用吸附剂将 PAHs 吸附在其表面，从而降低其在土壤中的可溶性和生物有效性。土壤中常见的吸附剂包括活性炭、蒙脱土、天然有机质等。这些吸附剂具有大量的孔隙和表面活性位点，能够吸附 PAHs 分子，从而有效地降低其浓度。研究了焦化废水对土壤 PAHs 污染的影响以及化学修复的效果。研究表明，通过添加适当的吸附剂(如活性炭、蒙脱土)可以显著降低土壤中 PAHs 的浓度，吸附剂的投加量和接触时间对修复效果有明显影响[10]。

### 2.2.2. 氧化

利用氧化剂和还原剂来促进 PAHs 的降解和转化。氧化剂可以将 PAHs 氧化成较低毒性的化合物，常用的氧化剂包括过氧化氢、高锰酸钾等。氧化反应可以破坏 PAHs 的分子结构，将其转化为氧化产物，如羧酸、酮类和醛类，这些产物通常具有较低的毒性和生物降解性。化学氧化法修复焦化场地 PAHs 污染土壤的效果。研究发现，使用过氧化氢等氧化剂可以有效降解 PAHs，降低其浓度，达到修复目标。还原剂可以还原 PAHs，将其转化为较低毒性的化合物，常用的还原剂包括亚铁离子、硫酸亚铁等[11]。不同还原剂对焦化场地 PAHs 污染土壤修复效果的影响[12]。亚铁离子和硫酸亚铁等还原剂可以有效还原 PAHs，将其转化为较低毒性的化合物，并降低其在土壤中的残留[13]。

### 2.2.3. 使用降解助剂

一些化学物质被用作降解助剂，可以增强 PAHs 的降解过程。这些助剂可能包括增强微生物降解的

营养物质、活性物质和催化剂等。它们可以促进微生物的生长和降解代谢活性，加速 PAHs 的降解过程。

#### 2.2.4. 其他化学处理方法

还有一些其他的化学处理方法可以应用于焦化场地 PAHs 污染土壤的修复，例如化学氧化、还原、配位等方法。这些方法通过改变 PAHs 的结构或形态，从而降低其毒性和生物可利用性。需要注意的是，具体的化学修复方法的选择和应用要根据 PAHs 的类型、污染程度、土壤特性以及环境条件等因素来确定[10]。此外，化学修复通常需要综合考虑其他修复技术(如生物修复、热解等)以达到更好的修复效果。在实际应用中，应该进行现场调查和实验研究，以确定最合适的修复方案。

### 3. 热解和热脱附修复技术

#### 3.1. 机理及过程

土壤热解是通过高温加热土壤，将 PAHs 在高温下分解和转化为气体和液体产物，从而实现其去除和降解。热脱附是利用高温加热将 PAHs 从土壤颗粒表面脱附出来，从而降低其在土壤中的残留和可溶性。土壤热解和热脱附修复包括前处理、热解和热脱附三步。

土壤热解和热脱附修复技术可以有效地去除 PAHs 污染物，降低其在土壤中的残留浓度。研究表明，在适当的温度范围内，土壤热解和热脱附可以实现 PAHs 的高效降解和去除，修复效果受多种因素的影响，包括温度、处理时间、土壤性质和污染物类型等[14]。

#### 3.2. 在实际应用中需要考虑的问题

虽然热解和热脱附修复技术在一些研究和实践中显示出潜力，但其应用仍面临一些挑战和限制。如高温处理需要大量的能源和设备投资，成本较高；且高温处理可能会导致土壤结构的改变，影响土壤质量和生态功能。因此，在实际应用中，应综合考虑污染程度、土壤特性、环境影响和经济可行性等因素，以确定是否适合采用热解和热脱附修复技术，并与其他修复技术进行比较和评估。此外，还需要进一步的研究和实践，以完善该技术的操作参数和效果评估方法。

### 4. 高级氧化修复技术

#### 4.1. 各种高级氧化修复技术

高级氧化修复技术包括光催化氧化、高级氧化气化、臭氧氧化、高级氧化过氧化物，如图 2 所示。

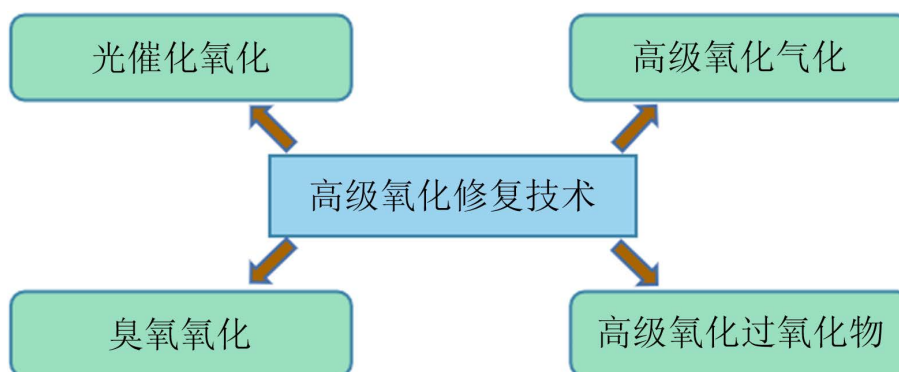


Figure 2. Various advanced oxidation remediation technologies

图 2. 各种高级氧化修复技术

这些高级氧化修复技术可以在适当的操作条件下有效降解焦化场地 PAHs 污染物[4]。在实际应用中，

高级氧化修复技术往往与其他修复方法结合使用,以获得更好的修复效果。此外,根据具体情况选择适当的工程措施,如改善氧化剂的输送和分布、优化反应条件等,也对修复效果的最大化起着重要作用。

#### 4.2. 高级氧化修复的降解机理和过程

高级氧化修复技术通过产生高度活性的氧化自由基来降解焦化场地 PAHs。这些活性自由基能够与 PAHs 发生氧化反应,使其分解为较小的化合物,从而降低其浓度和毒性。高级氧化修复技术主要依赖于活性氧化自由基的产生,最常见的自由基是羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )。这些自由基具有强氧化能力,能够与 PAHs 分子中的碳氢键发生反应,引发氧化反应。并且在高级氧化修复过程中,活性氧化自由基(如 $\cdot\text{OH}$ )与 PAHs 发生氧化反应,产生碳氧化物、羰基化合物、羟基化合物等较小的分解产物[15]。这些分解产物通常具有较低的毒性和生物降解性,相对于 PAHs 更容易被自然环境降解。因此,降解产物的进一步监测和评估对于确定修复过程的完整性和效果非常重要。

#### 4.3. 影响高阶氧化修复技术修复效率的主要因素

高级氧化修复技术的降解效率受多种因素的影响,包括氧化剂的种类和浓度、反应温度、反应时间、pH 值、土壤性质等,适当选择和调控这些因素可以优化降解效果,如图 3 所示。



Figure 3. Factors affecting the remediation efficiency of advanced oxidation technologies

图 3. 影响高阶氧化修复技术修复效率的因素

需要指出的是,具体的修复效率会受到上述因素的综合影响,因此无法给出一个固定的效率数值。不同的研究和实际应用中,高级氧化修复的效率可能会有所差异。为了了解更具体的数据和效率结果,建议参考相关的研究论文和实地调查报告。

### 5. 未来新型修复技术展望

随着环境污染治理需求的增加,研究人员将继续努力开发和改进新型的修复技术。包括高级氧化技术,基于生物技术的修复方法(如生物电化学系统、基因工程菌株和生物吸附材料)、纳米材料的应用等,可能会在焦化场地 PAHs 修复中发挥更重要的作用。

#### 1) 高级氧化技术:



包括光催化氧化、臭氧氧化、超声波氧化等方法, 利用高能量的氧化剂或反应条件来降解 PAHs, 通过生成自由基或其他活性物质来破坏有机污染物的化学结构。

### 2) 基因工程菌株:

通过基因工程手段改造微生物, 使其具有高效降解 PAHs 的能力, 可以增强微生物对特定化合物的亲和性和降解能力, 提高修复效率。

### 3) 纳米材料应用:

利用纳米材料, 如纳米铁、纳米氧化物等, 具有高比表面积和活性的特点, 可用于吸附、催化降解和还原 PAHs, 纳米材料在修复过程中具有高度的反应活性和选择性, 可以提高修复效果。

这些新型修复技术在焦化场地 PAHs 污染修复中具有潜在的应用前景, 但仍需要进一步的研究和实践来评估其效果、可行性和适用性。此外, 将不同的修复技术相结合, 形成综合修复方案, 可能会更有效地处理复杂的 PAHs 污染场地。

## 基金项目

江苏省徐州市科技计划(重点研发)项目:(KC20198); 徐州工程学院培育项目(XKY201813); 徐州工程学院大学生创新创业训练计划项目(xcx2023027)。

## 参考文献

- [1] Wang, Y., Liu, X., Zhang, H. and Duan, L. (2022) Pollution Characteristics and Population Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Contaminated Soils. *Environmental Challenges*, **9**, Article ID: 100613. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2022.100613>
- [2] Jia, T., et al. (2021) Spatial Distributions and Sources of PAHs in Soil in Chemical Industry Parks in the Yangtze River Delta, China. *Environmental Pollution*, **283**, Article ID: 117121. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117121>
- [3] Yan, D., et al. (2019) Characteristics, Sources and Health Risk Assessment of Airborne Particulate PAHs in Chinese Cities: A Review. *Environmental Pollution*, **248**, 804-814. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.068>
- [4] Kuppusamy, S., et al. (2017) Remediation Approaches for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Contaminated Soils: Technological Constraints, Emerging Trends and Future Directions. *Chemosphere*, **168**, 944-968. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.115>
- [5] Hou, W., et al. (2015) Distribution and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil from a Typical Contaminated Urban Coking Sites in Shenyang City. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **95**, 815-821. <https://doi.org/10.1007/s00128-015-1677-3>
- [6] Jiao, H., et al. (2017) Distributions and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils around a Chemical Plant in Shanxi, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **14**, Article No. 1198. <https://doi.org/10.3390/ijerph14101198>
- [7] Wang, F., Xing, S. and Hou, X. (2012) Study on the Distribution Pattern of PAHs in the Coking Dust from the Coking Environment. *Procedia Engineering*, **45**, 959-961. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.265>
- [8] Kwon, H.-O. and Choi, S.-D. (2014) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils from a Multi-Industrial City, South Korea. *Science of the Total Environment*, **470-471**, 1494-1501. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.031>
- [9] Wang, J., et al. (2017) Contamination and Health Risk Assessment of PAHs in Soils and Crops in Industrial Areas of the Yangtze River Delta Region, China. *Chemosphere*, **168**, 976-987. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.113>
- [10] Liao, X., Zhao, D. and Yan, X. (2011) Determination of Potassium Permanganate Demand Variation with Depth for Oxidation-Remediation of Soils from a PAHs-Contaminated Coking Plant. *Journal of Hazardous Materials*, **193**, 164-170. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.045>
- [11] Tang, L., et al. (2005) Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Soils in Beijing, China. *Environment International*, **31**, 822-828. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.031>
- [12] Cao, W., et al. (2020) Post Relocation of Industrial Sites for Decades: Ascertain Sources and Human Risk Assessment of Soil Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **198**, Article ID: 110646. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110646>

- 
- [13] Park, K.S., Sims, R.C. and Dupont, R.R. (1990) Transformation of PAHs in Soil Systems. *Journal of Environmental Engineering*, **116**, 632-640. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1990\)116:3\(632\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1990)116:3(632))
- [14] Xu, K., *et al.* (2021) Effect of Temperature on Shenfu Coal Pyrolysis Process Related to Its Chemical Structure Transformation. *Fuel Processing Technology*, **213**, Article ID: 106662. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106662>
- [15] Zhou, Y., *et al.* (2018) Applications and Factors Influencing of the Persulfate-Based Advanced Oxidation Processes for the Remediation of Groundwater and Soil Contaminated with Organic Compounds. *Journal of Hazardous Materials*, **359**, 396-407. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.083>