



文章栏目：综述

DOI 10.12030/j.cjee.202002036

中图分类号 X53

文献标识码 A

桑义敏, 余望, 籍龙杰, 等. 土壤直接热脱附过程中二恶英生成特性和抑制机理研究进展[J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 2912-2923.

SANG Yimin, YU Wang, JI Longjie, et al. Research progress on formation characteristics and inhibition mechanism of dioxins during direct thermal desorption of soil[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(11): 2912-2923.

土壤直接热脱附过程中二恶英生成特性和抑制机理研究进展

桑义敏¹, 余望¹, 籍龙杰^{2,3,*}, 马福俊⁴, 朱玲¹, 陈梦巧², 谷庆宝⁴, 李发生⁴

1. 北京石油化工学院环境工程系, 北京 102617

2. 北京建工环境修复股份有限公司, 污染场地安全修复技术国家工程实验室, 北京 100015

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

4. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

第一作者: 桑义敏(1975—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 污染场地调查与修复。E-mail: sangyimin@bipt.edu.cn

*通信作者: 籍龙杰(1989—), 男, 博士, 高级工程师。研究方向: 土壤及地下水修复技术。E-mail: jilongjie@bceer.com

摘要 基于已有热脱附技术和二恶英相关研究, 综述了有机污染土壤直接热脱附修复过程中二恶英生成的工艺环节、影响因素及抑制二恶英生成的相关机理和措施。直接热脱附流程中可能存在二恶英产生的环节有: 污染土壤中存在的二恶英通过加热发生脱附; 加热时土壤中的有机污染物通过分子的解构和重组生成二恶英; 尾气净化流程中各降温段通过非均相合成反应(包括前驱物反应和从头合成反应)生成二恶英。其次, 热脱附工艺参数也会影响二恶英的生成, 如加热温度、加热时间、载气流速、反应气氛等。再次, 污染土壤中含有的金属化合物、水分、碳源会催化二恶英的生成。此外, 场地污染特征对二恶英的产生也存在一定影响。而加入碱基、硫基、氨基或氮硫基阻滞剂则会抑制热脱附过程中二恶英的生成。最后, 总结了目前热脱附过程中二恶英抑制研究面临的挑战, 包括污染物化学转化机制不明、高效实用性阻滞剂的研发等, 并对未来研究方向进行了展望。

关键词 土壤修复; 直接热脱附; 二恶英; 生成特性; 阻滞机理

近年来, 热脱附技术因其高效、快速、适应性强等优势, 广泛应用于有机物污染土壤治理领域。热脱附技术适用于土壤中多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)、多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)、滴滴涕(dichlorodiphenyltrichloroethane, DDT)、总石油烃(total petroleum hydrocarbons, TPH)和汞等挥发性和半挥发性污染物的处理^[1]。根据加热火焰与物料的接触方式又可分为直接热脱附和间接热脱附^[2]。除了污染物蒸发/解吸的物理过程, 直接热脱附过程同时涉及多种去除机制, 比如发生热解、氧化、降解等反应^[1]。然而, 土壤热脱附过程中产生的二恶英问题不容忽视。二恶英(polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans, PCDD/Fs)是一类结构和化学性质上相关的聚卤代芳烃, 主要包括多氯代二苯并二恶英(polychlorinated

收稿日期: 2020-02-07; 录用日期: 2020-07-06

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1802100, 2019YFC1803800); 中国博士后科学基金面上资助项目(2019M660823)

dibenzo-p-dioxins, PCDDs) 和多氯代二苯并呋喃 (polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)^[3]。虽然森林火灾、火山喷发等自然过程中也会产生 PCDD/Fs, 但从 1920 年以后, 钢铁冶炼、造纸、废物焚烧等行业的热处理过程成为 PCDD/Fs 的主要来源^[4]。

本文综述了直接热脱附过程中 PCDD/Fs 生成的影响因素与条件, 总结了 PCDD/Fs 生成的催化和抑制机理, 以为直接热脱附过程中 PCDD/Fs 控制的理论研究和工程实践提供借鉴和参考。

1 土壤直接热脱附各环节二恶英的生成机理

PCDD/Fs 的生成 (见图 1) 有均相 (高温气相合成) 和非均相 (从头合成和前驱物合成) 2 种途径^[5], 2 种机理同时或独立地发生^[6-7]。高温气相合成反应主要发生于焚烧阶段, 包括五氯酚 (pentachlorophenol, PCP)、氯苯 (chlorobenzene, CBz) 和 PCBs 等前驱物通过缩合反应生成 PCDD/Fs; 从头合成即飞灰中残留的 C 或炭黑在金属催化剂存在时与 H、O、Cl 等小分子物质逐步结合并生成前驱物或 PCDD/Fs 的反应过程; 前驱物合成反应是含苯环的小分子化合物, 如 PAHs、CBz、PCP 等前驱物在飞灰表面通过异相催化氯化反应合成 PCDD/Fs^[8]。直接热脱附工艺流程 (见图 2) 中, 加热窑和二燃室的焚烧情况相似, 其中 PCDD/Fs 的生成过程亦相似, 主要存在于土壤加热脱附和尾气净化过程中。

1.1 污染土壤中原有二恶英脱附产生

从城市垃圾焚烧、钢铁冶炼、有机氯化物的合成和使用等行业中形成的 PCDD/Fs, 通过大气沉降、农药施用、废物堆放等多种途径进入土壤, 富集于土壤中。比如, 印度露天燃烧的城市固体废弃物的 PCDDs 和 PCDFs 的毒性当量 (toxic equivalent quantity, TEQ) 分别为 $40 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $300 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[9]; 中国华北某钢铁厂周围的表层土壤中 17 种 PCDD/Fs 的 TEQ 为 $0.2 \sim 4.5 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[10]; 由于除草剂、五氯苯酚等农药的使用, 日本农田中 PCDD/Fs 年排放量超过 10 kg TEQ ^[11]。在加热窑中大部分 PCDD/Fs 从土壤中

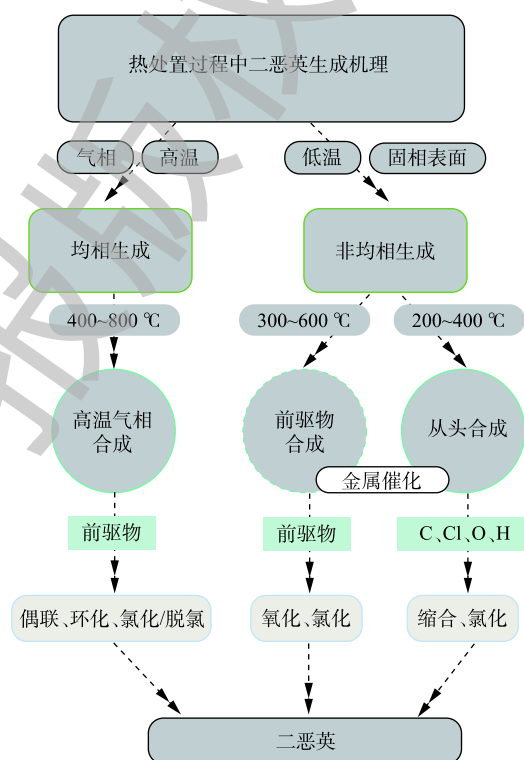


图 1 热处置过程中 PCDD/Fs 的一般生成机理

Fig. 1 General mechanisms of PCDD/Fs formation during thermal treatment

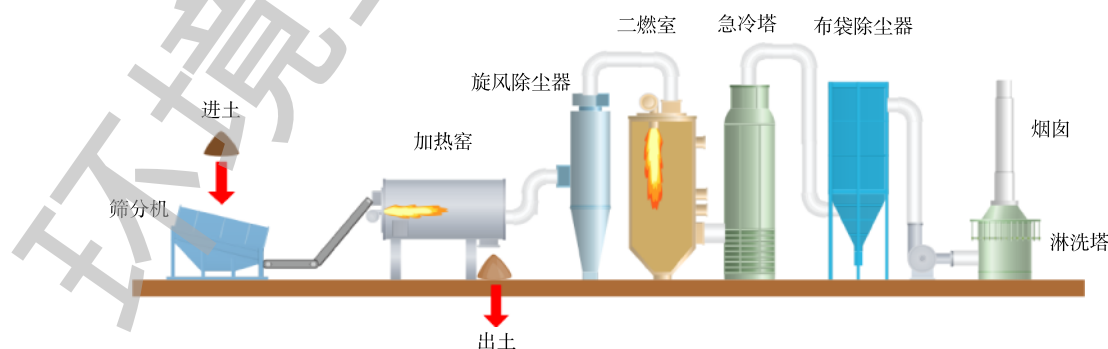


图 2 典型直接热脱附工艺流程

Fig. 2 Typical direct thermal desorption process

脱附出来, 进入尾气处理系统^[12]。LEE等^[13]采用热脱附技术处理TEQ为35 970 ng·kg⁻¹的PCDD/Fs污染土壤, 在750℃和850℃下处理1h后, PCDD/Fs去除率均能达到99.99%, 但烟气中PCDD/Fs浓度仍超过排放限值。因此, 热脱附修复污染土壤时, 土壤中的PCDD/Fs就会进入系统, 增加脱附尾气中PCDD/Fs含量。

1.2 土壤脱附环节中二恶英的生成

在200~500℃的加热窑内, 脱附气相中含有未分解污染物和二次副产物, 可能发生前驱物生成或从头合成反应, 从而生成PCDD/Fs。PCBs^[14]、CBz^[15]、PCP^[16]等含氯有机污染土壤, 在脱附环节均易生成PCDD/Fs。因此, 应格外注意含氯有机污染土壤热脱附尾气中二次污染物的产生情况, 并针对污染场地中主要污染物的物化特征而选择最优热脱附参数, 尽量减少PCDD/Fs生成。

1.3 尾气净化环节中二恶英的产生

1) 旋风除尘阶段。在旋风除尘器的气固分离阶段, 一方面烟气中含有脱附的污染物和经过初次氧化分解的二次产物; 另一方面, 烟气温度处于生成PCDD/Fs适宜温度区间(300~400℃)。大量前驱体化合物(如CBz、PCBs等)在金属氧化物或氯化物催化下生成PCDD/Fs, 从而导致固相残留和气相脱附PCDD/Fs总量大大增加^[17]。此外, 旋风分离器的高湍流环境导致传质效果好^[18], 可能会促进PCDD/Fs的生成, 但高湍流条件影响PCDD/Fs生成的相关报道较少, 值得进一步研究。

2) 急冷阶段。急冷塔内的氧气环境与高水分条件促进了PCDD/Fs的生成。当高温烟气中存在大量O₂时, 冷却过程中极易生成PCDD/Fs。HU等^[19]首先在N₂气氛中加热土壤至800℃, 并维持30min, 然后在冷却过程中通入空气, 结果发现固相中PCDD/Fs浓度急剧增加至原始含量的131倍; 但连续提供N₂时, 几乎没有PCDD/Fs生成。此外, 采用水冷工艺则使急冷塔和管道内存在大量水蒸气, 而水分会催化PCDD/Fs的从头合成反应^[20-21], 水可能活化飞灰表面活性, 为形成PCDD/Fs提供更多的反应位点^[21]。在实际热脱附时, 可考虑控制二燃室后氧气浓度, 或改进冷却方式, 如加装高效热交换器对烟气迅速降温^[22], 以降低急冷段PCDD/Fs生成量。

3) 布袋除尘阶段。集尘设备中的飞灰为PCDD/Fs从头合成反应提供碳源、金属催化剂及活化位置, 若温度控制不当(≥200℃), 则PCDD/Fs会大量生成^[23]。尽管后续尾气处理过程可保证PCDD/Fs达标排放, 但飞灰中PCDD/Fs浓度将很高, 给飞灰处理带来困难^[12]。同时, 除尘器堆积飞灰中PCDD/Fs存在释放或发生反应的情况。随着粉尘不断累积, PCDD/Fs可能从粉尘中释放出来, 从而增加烟气中PCDD/Fs排放量^[24]。因此, 布袋除尘器飞灰处置问题应受重视, 当前研究缺乏对除尘器中PCDD/Fs行为及机理的深入研究。

2 土壤热脱附过程中二恶英生成的影响因素

2.1 热脱附工艺参数的影响

1) 热脱附温度。由于实验物料或反应条件等因素的不同, PCDD/Fs最佳生成温度区间并不固定。ZHAO等^[15]发现热脱附时1,2-二氯苯(1,2-dichlorobenzene, 1,2-DiCBz)生成PCDD/Fs的最高量出现在250℃时, 而六氯苯(hexachlorobenzene, HCBz)在350~400℃左右。THUAN等^[16]热处理PCP污染土壤时, 250℃下PCDD/Fs生成量最高, 而350℃和400℃下生成量无明显差异。在400~600℃下处理PCBs污染土壤时, 气、固相中PCDD/Fs总生成量和平均氯化度均随温度升高而逐渐降低, 说明高温时PCDD/Fs生成弱于分解反应, 加氢脱氯反应更强^[14]。因此, 针对不同污染物选择不同热脱附温度, 不仅能提高污染物热脱附效率, 同时也能改变PCDD/Fs生成趋势, 从源头降低气固相中PCDD/Fs生成。

2) 热脱附时间。热脱附时间影响PCDD/Fs脱氯、降解和气固相分配。若热脱附时间选择不当, 不仅降低热脱附效率, 也会造成PCDD/Fs大量生成。HUNG等^[25]对PCDD/Fs、PCP和Hg污染

土壤于 700 °C 处理后，发现停留时间不足会导致不完全脱氯，从而形成 2,3,7,8-TCDD。而随着热脱附时间的增加，土壤中 PCDD/Fs 总量及 TEQ 均减小，故随着热脱附时间延长，主要发生脱氯或降解反应^[26]。因此，在实际工程中需保证充足处理时间，防止 PCDD/Fs 不完全脱氯导致源头产生大量 PCDD/Fs，对后续尾气处理增加负荷。

3) 载气流速。载气流速对污染物脱附率影响较小^[27]，但对 PCDD/Fs 生成影响较大。白四红等^[28]采用热脱附处理 PCBs 土壤时，发现气相中 PCDD/Fs 生成量随载气流速 (100–600 mL·min⁻¹) 增加而升高，且 600 mL·min⁻¹ 时 TEQ 为 100 mL·min⁻¹ 时的 42.5 倍。载气流速升高意味着脱附或分解的气态有机物停留时间较短，导致热处理时间不足，从而促进 PCDD/Fs 生成。载气流速变化还会影响气固相 PCDD/Fs 分配，导致尾气中 PCDD/Fs 含量升高。高流速惰性气体 (4 cm·s⁻¹) 可降低粉尘中 PCDD/Fs 脱氯率，而气相中的 PCDFs 急剧增加^[29]。因此，在热脱附过程中应根据实际情况控制载气流速，避免 PCDD/Fs 的大量生成。

4) 反应气氛。不同性质载气对 PCDD/Fs 生成的影响存在差异。LIU 等^[30]发现土壤和尾气中 PCDD/Fs 生成量与氧气含量 (0~100%) 正相关，并主要生成 PCDFs。YANG 等^[31]分别在惰性气氛 (N₂) 和还原性气氛 (10% H₂+90% N₂) 下将含 CuCl₂ 模拟飞灰加热至 350 °C，PCDD/Fs 生成总量分别为 589.0 ng·g⁻¹ 和 46.1 ng·g⁻¹，还原性气氛对 PCDD/Fs 有较好抑制作用。氧气是促进 PCDD/Fs 生成的关键因素，而采用惰性/还原性气氛能减少或抑制气固相中 PCDD/Fs 的生成^[32]。因此，间接热脱附技术适宜处理含氯有机污染土壤，当土壤中存在金属催化物时尤其如此。

2.2 土壤组分的影响

1) 金属化合物。实际土壤中存在的金属化合物会影响 PCDD/Fs 生成，如铜、铬、镍、锌等。LIU 等^[33]发现 CuCl₂ 增强了 PCBs 热脱附效果，但在 300 °C 下催化形成大量 PCDFs。金属氧化物主要作为促进 PCDD/Fs 生成的催化剂，金属氯化物为 PCDD/Fs 生成提供氯源并产生催化作用。ZHANG 等^[32]发现不同金属化合物对 PCDD/Fs 生成的影响作用如下：CdO, ZnO, NiO < CdCl₂, Cr₂O₃ < CuO, ZnCl₂ < NiCl₂ < CrCl₃ << CuCl₂。由此可见，金属氯化物的催化作用普遍比金属氧化物更强。其中，CuCl₂ 是已知促进 PCDD/Fs 生成最有效氯化物^[34]。因此，针对复合污染场地，可提前采取预处理措施去除重金属或钝化重金属的催化性质，进而降低其在热脱附过程中的催化特性。

2) 水分。加热窑和后续流程会引入或产生一定水分，对 PCDD/Fs 从头合成具有促进作用^[20-21]。水主要通过活化飞灰的活性位置促进 PCDD/Fs 生成，并提高 TEQ；在无外加氧源时，水也能为 PCDD/Fs 生成过程提供氧^[20]。在 O₂ 氛围中，PCDD/Fs 生成量最大时载气含水率为 6%，而 N₂ 氛围中则为 18%^[21]。因此，土壤含水率也是热脱附过程中控制 PCDD/Fs 生成的一个考虑因素。

3) 碳源。碳源是从头合成 PCDD/Fs 的关键因素，且随着碳含量增加，PCDD/Fs 排放总量、有毒 PCDD/Fs 排放及 TEQ 排放都随之增加^[35]。首先，烟气中生成的炭黑颗粒与 PCDD/Fs 的关联性较大^[36]。炭黑颗粒的老化石墨结构、烟气中氧气、微量氯和吸附在炭黑颗粒上的催化剂为 PCDD/Fs 合成提供充足条件^[37]。其次，活性炭在一定条件下也能生成 PCDD/Fs，用于尾气处理的活性炭，在一定温度、催化剂和其他条件综合作用下也会产生 PCDD/Fs^[35]。再次，部分无氯有机物也是形成 PCDD/Fs 的另一种主要碳源，在 PAHs、CuCl₂ 共同存在时，也能生成 PCDD/Fs^[38-39]。

4) 氯源。在从头合成过程中，氯源可能来自有机氯化物 (PCBs、CBz 等)，金属氯化物 (CuCl₂、FeCl₃ 等)，固体盐 (NaCl、KCl 等) 或气相氯 (HCl、Cl₂ 和原子氯等)^[40]。土壤热脱附相关研究主要集中于有机氯污染物作为氯源时的 PCDD/Fs 生成情况，如 PCBs、CBz、PCP、DDT 等 (见表 1)。其他有机污染物，如氯化石蜡^[41-42]、含氯和金属元素的废润滑油^[43]等在热处理过程中能生成 PCDD/Fs，但鲜有准确数据支撑。热脱附时土壤中无机氯化物对 PCDD/Fs 的影响尚未见相关报道。氯源浓度也是土壤热脱附过程中生成 PCDD/Fs 重要的影响因素。在 300 °C 下加热 2 h，向模拟

飞灰中添加质量分数为0.5%~6%的KCl后, PCDD/Fs生成量随着氯化物含量的增加而增加, 并在KCl的质量分数为4%时, PCDD/Fs生成量达到最大值^[40]。有机氯(PVC)和无机氯(NaCl)都明显影响PCDD/Fs的形成, Cl含量与PCDD/Fs生成量正相关^[44]。因此, 对于氯源浓度较高的污染土壤, 可通过预处理去除氯和金属降低PCDD/Fs排放量。

表1 有机污染土壤热脱附过程中PCDD/Fs生成的影响条件

Table 1 Influence conditions of PCDD/Fs formation during thermal desorption of organic contaminated soil

序号	影响因素	污染物	反应基质	反应气氛	污染物浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	热脱附温度/ $^{\circ}\text{C}$	热脱附时间/min	载气流速/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	PCDD/Fs生成量/($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)		来源
									土壤	尾气	
1	工艺参数	PCBs	实际土壤	N_2	505	400~600	40	400	753~1 750	1 100~7 950	[14]
2	工艺参数	1,2-DiCBz	沙土	空气	1 000	250~400	10	400	33.7~61.2	109~223	[15]
3	工艺参数	HCBz	沙土	空气	1 000	350~400	10	400	524~1 200	231~333	[15]
4	工艺参数	PCP	沙土	N_2	90	200~400	30	250	10~1 436	—	[16]
5	工艺参数	PCP	实际土壤	N_2	9.35~12.4	400~750	30	10	—	—	[25]
6	工艺参数	PCBs	实际土壤	空气	500	—	10~40	400	—	—	[26]
7	工艺参数	PCBs	实际土壤	N_2	8 512	500	60	100~600	—	—	[28]
8	工艺参数	PCBs	实际土壤	0~100% O_2	>6 000	500	60	400	$1.91\times 10^6\sim 2.53\times 10^6$	$1.84\times 10^6\sim 6.51\times 10^6$	[30]
9	土壤组分	PCBs+ CuCl_2	实际土壤	N_2	>500	300~600	60	400	47~1 120	102~118	[33]
10	土壤组分	PCBs	沉积物	$\text{O}_2/\text{N}_2:10\%/90\%$	11~62	400	5	—	$2.73\times 10^4\sim 3.69\times 10^4$	$5.75\times 10^4\sim 1.96\times 10^5$	[46]
11	土壤组分	^{13}C -PCBs	沉积物	$\text{O}_2/\text{N}_2:10\%/90\%$	10	450	5	1 000	—	—	[47]
12	场地污染特征	<i>p,p'</i> -DDT	沙土	空气	100	300	10	400	20	8.8	[45]
13	场地污染特征	<i>p,p'</i> -DDT	黏土	空气	100	300	10	400	45.2	6.4	[45]
14	场地污染特征	<i>p,p'</i> -DDT	红土	空气	100	300	10	400	37.1	5.4	[45]
15	场地污染特征	<i>p,p'</i> -DDT	红土	空气	100	300	10	400	806.8	57.7	[45]
16	场地污染特征	<i>p,p'</i> -DDT	红土	空气	200	300	10	400	1 119.7	91.3	[45]

注: —为文中无准确信息。

2.3 场地污染特征的影响

污染物浓度和土壤质地也会影响热脱附后PCDD/Fs生成量。初始浓度分别为 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的*p,p'*-DDT污染土壤, 在热脱附后产生的PCDD/Fs浓度从 $806.5\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 升至 $1\,119.6\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$; 在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下对不同土质的*p,p'*-DDT污染土壤进行10 min热脱附实验, 发现沙土、黏土和壤土产生的PCDD/Fs总量分别为331、803和 $865\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[45]。相比于沙土, 黏土和壤土含砂量少, 保水性好, 且与污染物结合更紧密, 污染物质更难从土壤中迅速挥发出来, 为PCDD/Fs的形成提供反应时间和场所。此外, 腐殖质、有机质等土壤组分会吸附重金属和有机污染物, 它们对PCDD/Fs生成的影响有待进一步探讨。有机污染土壤热脱附过程中PCDD/Fs生成的影响条件见表1。

3 土壤热脱附过程中二恶英生成的抑制机制

3.1 碱基阻滞剂的抑制机制

CaO 、 CaCO_3 等碱性阻滞剂较实用, NaOH ^[48]对PCBs有较好去除效果, 但不经济。碱基阻滞

剂主要通过吸收或中和烟气中的 HCl、Cl₂ 来减少生成 PCDD/Fs 所必须的氯源^[49]，还可通过吸收 PCDD/Fs 前驱物等途径达到阻滞效果^[50]。ZHAO 等^[51]以 CaO、(NH₄)₂SO₄、CO(NH₂)₂ 对 PCBs 污染土壤进行热脱附处理，发现 CaO 对 PCDD/Fs 生成量和 TEQ 的抑制率最高，促进 PCBs 脱附和降解是抑制 PCDD/Fs 生成的主要途径。水泥生料中含有大量 CaO、CaCO₃ 等碱性物质，对 PCDD/Fs 也有较好抑制作用^[52]，但是添加量过大，不利于推广应用。此外，温度过高会影响 PCDD/Fs 阻滞剂的抑制性能。在较低温度 (280~450 °C) 时，CaO 抑制效果均可超过 90%^[50]，而高温下 (850 °C) 则会促进 PCDD/Fs 生成^[53]。尽管如此，热脱附在常用加热温度 (200~500 °C) 条件下，碱基阻滞剂的 PCDD/Fs 生成抑制效果仍然较好，可满足需要。

3.2 硫基阻滞剂的抑制机制

硫基阻滞剂主要有 SO₂^[54]、SO₃^[55]、单质 S^[56]、含硫煤^[57] 等。硫基阻滞剂主要通过 Cl₂ 反应消耗氯源，使金属催化剂中毒失活，与前驱物发生反应，生成的硫酸盐覆盖飞灰活性位置等途径抑制 PCDD/Fs^[58]。含硫煤和硫铁矿热处理后分解产生 SO₂，对 PCDD/Fs 产生抑制作用。但是硫基阻滞剂的抑制效果与 S/Cl 比有较大相关性。在 400 °C 加热条件下，当 S/Cl=1 时，促进生成 PCDD/Fs，生成总量及 TEQ 达最大值；当 S/Cl>1.5 时，PCDD/Fs 生成总量及 TEQ 均下降^[59]。此外，温度对硫基阻滞剂的抑制效果也有较大影响，200~400 °C 温度区间内，SO₂ 的抑制效果从不足 20.0% 提升至 89.2%^[54]。而且，S/Cl 和温度具有交互影响作用。当 S/Cl=1 时，若大于 500 °C 则单质 S 会抑制 PCDD/Fs 生成，若低于 500 °C 则会促进 PCDD/Fs 生成；当 S/Cl>1.5 时，若等于 400 °C 则单质 S 能抑制 PCDD/Fs 生成^[56]。

3.3 氨基阻滞剂的抑制机制

氨基阻滞剂主要有 CO(NH₂)₂、(NH₄)₂SO₄ 等^[51, 60]。污泥干化气含有大量 NH₃，HCN、H₂S、SO₂ 等抑制性气体^[61]，也可作为一种高效清洁的 PCDD/Fs 阻滞剂。氨基阻滞剂主要通过消耗氯源，使金属催化剂中毒，与前驱物反应，降低飞灰表面活性等方式抑制 PCDD/Fs^[58]。热脱附时，CO(NH₂)₂ 的抑制效果与 CaO 相当，CO(NH₂)₂ 的主要抑制机制是在高温 (400 °C) 下分解产生 NH₃，与烟气中 Cl₂ 或 HCl 反应，降低气氛中的氯源，从而减少 PCDD/Fs 的生成；而 (NH₄)₂SO₄ 主要通过将金属催化剂转化为硫酸盐，毒化金属催化剂，从而达到抑制效果^[51]。温度对氨基阻滞剂的抑制效果有一定影响^[62]。高温 (650 °C) 时 CO(NH₂)₂ 对 PCDD/Fs 抑制效果比低温 (350 °C) 更好，但高温时从头合成的 PCDD/Fs 比低温时显著减少，说明温度的变化对 PCDD/Fs 的生成和抑制影响显著^[60]。这与前文温度影响 PCDD/Fs 生成量的描述一致，因此，实际热脱附过程中需适当考虑温度和阻滞剂的综合影响。针对重金属复合污染场地时，可采用 (NH₄)₂SO₄ 作为阻滞剂，降低金属化合物的催化作用。直接热脱附技术产生的烟气含有一定 HCl 等酸性气体，故直接热脱附可采用 CO(NH₂)₂ 作为阻滞剂。

3.4 氮硫协同阻滞剂的抑制机制

硫脲 (SC(NH₂)₂)、氨基磺酸 (NH₂SO₃H)、硫代硫酸铵 ((NH₄)₂S₂O₃) 是 3 种较为典型的氮硫协同阻滞剂，能高效阻滞从头合成 PCDD/Fs。在加热温度 350 °C、载气含 12% O₂ 的条件下，三者抑制效果排序为 SC(NH₂)₂ > NH₂SO₃H > (NH₄)₂S₂O₃。SC(NH₂)₂ 抑制效果较好，主要与粉尘中金属催化剂反应，造成催化剂中毒，从而影响氯化反应。SC(NH₂)₂ 产生的 SO₂、NH₃、HCN 有抑制作用，但在 650 °C 时，产生的抑制性气体持续时间短，导致抑制效果严重降低^[63]。LIN 等^[64]往垃圾焚烧炉中加入 SC(NH₂)₂ 后，烟气中 PCDD/Fs 的质量分数降低了 55.8%，飞灰中 PCDD/Fs 的质量分数减少了 90.3%，并且 PCDD/Fs 平均氯化度有所下降，而飞灰中硫含量增加，氯含量下降。热处置过程中碱基、硫基、氨基、氮硫协同阻滞剂的 PCDD/Fs 抑制条件与效果见表 2。

表2 热处置过程中多种阻滞剂的PCDD/Fs抑制条件与效果

Table 2 Inhibition conditions and effects of PCDD/Fs with different inhibitors during thermal treatment

序号	阻滞剂类型	抑制手段	反应基质	反应气氛	热脱附温度/°C	热脱附时间/min	载气流速/(mL·min ⁻¹)	抑制效果/% PCDD/Fs生成量	来源 TEQ
1	碱基	1% NaOH	PCBs污染土壤	N ₂	300	60	400	98.0	— [48]
2	碱基	1% NaOH	PCBs污染土壤	N ₂	600	60	400	99.0	— [48]
3	碱基	50% CaCO ₃	垃圾衍生燃料	15% O ₂ +85% N ₂	350~850	30	300	76.6	76.1 [52]
4	碱基	50% CaO	垃圾衍生燃料	15% O ₂ +85% N ₂	350~850	30	300	64.3	68.4 [52]
5	碱基	CaCO ₃	PCP	空气	850	45	300	>70	— [53]
6	碱基	CaO	PCP	空气	850	45	300	促进生成	— [53]
7	碱基	CaO+飞灰	PCP	空气	850	45	300	促进生成	— [53]
8	碱基	1% CaO	PCBs污染土壤	N ₂	400	40	400	94.3	— [51]
9	氨基	1% (NH ₄) ₂ SO ₄	PCBs污染土壤	N ₂	400	40	400	73.2	— [51]
10	氨基	1% CO(NH ₂) ₂	PCBs污染土壤	N ₂	400	40	400	93.7	— [51]
11	氨基	CO(NH ₂) ₂	索提飞灰	10% O ₂ +90% N ₂	350	60	300	52.8	42.1 [60]
12	氨基	(NH ₄) ₂ SO ₄	索提飞灰	10% O ₂ +90% N ₂	350	60	300	34.6	23.3 [60]
13	氨基	CO(NH ₂) ₂	索提飞灰	10% O ₂ +90% N ₂	650	60	300	80.4	82.0 [60]
14	氨基	(NH ₄) ₂ SO ₄	索提飞灰	10% O ₂ +90% N ₂	650	60	300	81.6	80.5 [60]
15	氨基	污泥干解气	模拟飞灰	12% O ₂ +88% N ₂	350	50	300	96.7	91.0 [65]
16	硫基	SO ₂	模拟飞灰	300×10 ⁻⁶ Cl ₂ /10% O ₂ /10% H ₂ O/N ₂	350	30	—	90.3	91.8 [55]
17	硫基	SO ₃	模拟飞灰	300×10 ⁻⁶ Cl ₂ /10% O ₂ /10% H ₂ O/N ₂	320	30	—	90.5	92.4 [55]
18	硫基	单质S(S/Cl=1)	PCP+SiO ₂	空气	>500	30	300	抑制生成	— [56]
19	硫基	单质S(S/Cl=1)	PCP+SiO ₂	空气	<500	30	300	促进生成	— [56]
20	硫基	单质S(S/Cl=1.5)	PCP+SiO ₂	空气	400	30	300	促进生成	— [56]
21	硫基	煤(S/Cl=0.68)	PCP	空气	800	30	300	95.0	70.0 [57]
22	硫基	煤(S/Cl=1~3)	PCP	空气	800	30	300	>80.0	— [57]
23	氮硫协同	3% SC(NH ₂) ₂	模拟飞灰	12% O ₂ +88% N ₂	350	50	300	99.8	— [63]
24	氮硫协同	3% NH ₂ SO ₃ H	模拟飞灰	12% O ₂ +88% N ₂	350	30	300	92.4	— [63]
25	氮硫协同	3% (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	模拟飞灰	12% O ₂ +88% N ₂	350	30	300	85.4	— [63]
26	氮硫协同	0.05% SC(NH ₂) ₂	烧结料	空气	1 000	23	3.75×10 ⁵	38.8	67.6 [66]
27	氮硫协同	0.1% SC(NH ₂) ₂	烧结料	空气	1 000	23	3.75×10 ⁵	47.8	72.6 [66]
28	氮硫协同	0.5% SC(NH ₂) ₂	烧结料	空气	1 000	23	3.75×10 ⁵	77.6	76.5 [66]

注：—为文中无相关信息。

4 问题与展望

热脱附技术日益广泛地应用于污染场地修复, 相关研究和技术应用也逐渐深入和成熟, 但在二次污染物处理方面存在一些问题, 主要有以下几个方面: 1) 热脱附过程中各环节PCDD/Fs生成

特性不清，成因不明，热脱附过程中污染物化学转化规律尚不明了；2) 缺乏热脱附工艺、土壤各因素对 PCDD/Fs 生成影响的基础性研究和机理性分析；3) 缺少针对不同污染场地特征的热脱附调理剂选择开发，特别是能同时提高脱附效率和 PCDD/Fs 阻滞效果的热脱附调理剂。研发一系列高效、节能、环保的热脱附设备势在必行，进一步明晰热脱附过程中尾气生成机制和抑制措施将成为重点问题。

目前，由于排放标准日趋严格和尾气处理技术的非普适性，为了进一步提升热脱附技术的尾气处理技术，可重点从污染物化学转化机理与机制、污染物抑制机理及防控技术等方面开展深入研究。

1) 热脱附全过程中污染物化学转化机理研究。开展各工艺流程中污染物化学转化研究，针对各段工艺区域，如加热窑、除尘器、二燃室等，探索沿程污染物分布特性；开展各段 PCDD/Fs 行为研究，探明 PCDD/Fs 分布情况，进行相关动力学及化学转化规律研究；开展各工艺流程间污染物转化成因关联研究，探索各段尾气及 PCDD/Fs 形成的关联性。

2) 热脱附尾气生成机制及影响因素研究，并进行应用优化。一是针对不同基本热脱附工艺参数下 PCDD/Fs 生成行为及尾气生成机制进行研究，主要包括热脱附温度、载气流速、反应气氛等各单因素的影响，不同工艺参数组合的影响及针对不同污染场地情况的最优热脱附工艺参数优选；二是针对不同污染场地的实际特征，对影响二次污染物生成的各因素进行研究，如金属、水分、土质、土壤矿物组分、污染物组成等，给出各因素对二次污染物生成的影响机制，为实际应用提供污染土壤前处理参考，优化相关操作条件或工艺。基于工艺参数和影响因素等基础性研究，获得从源头上控制 PCDD/Fs 生成的综合优化措施。

3) 热脱附尾气抑制机理及二次污染防控措施研究。开展 PCDD/Fs 阻滞机理及控制措施研究，探明各阻滞剂对热脱附过程中 PCDD/Fs 的抑制性能及机理，并探索新型绿色高效 PCDD/Fs 阻滞剂的开发利用；开展阻滞剂抑制效能影响因素研究，掌握热脱附工艺参数、土壤因素或阻滞剂添加条件对 PCDD/Fs 抑制效果及影响机理，优化操作条件；开展阻滞剂抑制效能经济性分析和可行性评估，提出一系列可操作二次污染防控措施，满足针对不同污染场地特征选用不同阻滞剂的实际需求。

参 考 文 献

- [1] ZHAO C, DONG Y, FENG Y, et al. Thermal desorption for remediation of contaminated soil: A review[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 841-855.
- [2] 杨勇, 黄海, 陈美平, 等. 异位热解吸技术在有机污染土壤修复中的应用和发展[J]. *环境工程技术学报*, 2016, 6(6): 559-570.
- [3] KULKARNI P S, CRESPO J G, AFONSO C A M. Dioxins sources and current remediation technologies: A review[J]. *Environment International*, 2008, 34(1): 139-153.
- [4] KANAN S, SAMARA F. Dioxins and furans: A review from chemical and environmental perspectives[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2018, 17: 1-13.
- [5] RATHNA R, VARJANI S, NAKKEERAN E. Recent developments and prospects of dioxins and furans remediation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 223: 797-806.
- [6] ADDINK R, OLIE K. Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(6): 1425-1435.

- [7] ZHOU H, MENG A, LONG Y, et al. A review of dioxin-related substances during municipal solid waste incineration[J]. *Waste Management*, 2015, 36: 106-118.
- [8] 詹明秀. 水泥窑协同处置固废二恶英排放特性和生成机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [9] KUMARI K, KUMAR S, RAJAGOPAL V, et al. Emission from open burning of municipal solid waste in India[J]. *Environmental Technology*, 2017, 40(17): 1-43.
- [10] ZHOU T, BO X, QU J, et al. Characteristics of PCDD/Fs and metals in surface soil around an iron and steel plant in North China Plain[J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 413-418.
- [11] GUEMIZA K, COUDERT L, METAHNI S, et al. Treatment technologies used for the removal of As, Cr, Cu, PCP and/or PCDD/F from contaminated soil: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 333: 194-214.
- [12] 李秀莉. 垃圾焚烧中抑制二噁英二次生成的方法探讨[J]. *能源技术*, 2010, 31(3): 143-144.
- [13] LEE W, SHIH S, CHANG C, et al. Thermal treatment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(1): 220-227.
- [14] ZHAO Z, NI M, LI X, et al. Combined mechanochemical and thermal treatment of PCBs contaminated soil[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(34): 21180-21186.
- [15] ZHAO Z, NI M, LI X, et al. PCDD/F formation during thermal desorption of chlorobenzene contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(29): 23321-23330.
- [16] THUAN N T, DIEN N T, CHANG M B. PCDD/PCDF behavior in low-temperature pyrolysis of PCP-contaminated sandy soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 443: 590-596.
- [17] 张峰, 张海军, 陈吉平, 等. 飞灰中二噁英热脱附行为的研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(2): 525-528.
- [18] 郑玉峰, 祁国恕. 固体废物焚烧二恶英的生成机制及其控制技术[J]. *环境保护科学*, 2008, 34(3): 16-18.
- [19] HU Z, SAMAN W R, NAVARRO R R, et al. Removal of PCDD/Fs and PCBs from sediment by oxygen free pyrolysis[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(5): 989-994.
- [20] 章骥, 李晓东, 严建华, 等. 水对垃圾焚烧飞灰二噁英从头合成的影响[J]. *工程热物理学报*, 2006, 27(S2): 191-194.
- [21] LI X, ZHANG J, YAN J, et al. Effect of water on catalyzed de novo formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 57-61.
- [22] 许优, 顾海林, 詹明秀, 等. 有机污染土壤异位直接热脱附装置节能降耗方案[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 2074-2082.
- [23] EVERAERT K, BAEYENS J. The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(3): 439-448.
- [24] ZHAN M, FU J, HAVUKAINEN J, et al. Recycling ash into the first stage of cyclone pre-heater of cement kiln[J]. *Waste Management*, 2016, 56: 229-237.
- [25] HUNG P, CHANG S, OU-YANG C, et al. Simultaneous removal of PCDD/Fs, pentachlorophenol and mercury from contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 50-58.
- [26] 赵中华. 含氯有机污染土壤热脱附及联合处置研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [27] MECHATI F, ROTH E, RENAULT V, et al. Pilot scale and theoretical study of thermal remediation of soils[J]. *Environmental Engineering Science*, 2004, 21(3): 361-370.

- [28] 白四红, 陈彤, 祁志福, 等. 载气流量及升温速率对污染土壤中多氯联苯热脱附的影响[J]. *化工学报*, 2014, 65(6): 2256-2263.
- [29] WU H, LU S, YAN J, et al. Thermal removal of PCDD/Fs from medical waste incineration fly ash: Effect of temperature and nitrogen flow rate[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(3): 361-367.
- [30] LIU J, QI Z, LI X, et al. Effect of oxygen content on the thermal desorption of polychlorinated biphenyl-contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(16): 12289-12297.
- [31] YANG J, LI X D, MENG W J, et al. Reducing dioxin formation by adding hydrogen in simulated fly ash[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(17): 13077-13082.
- [32] ZHANG M, YANG J, BUEKENS A, et al. PCDD/F catalysis by metal chlorides and oxides[J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 536-544.
- [33] LIU J, QI Z, LI X, et al. Thermal desorption of PCBs from contaminated soil with copper dichloride[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(23): 19093-19100.
- [34] 张梦玫, 李晓东, 陈彤. 氯化铜催化二噁英生成实验及指纹特性分析[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(8): 2735-2746.
- [35] 陆胜勇, 严建华, 李晓东, 等. 废弃物焚烧飞灰中从头合成二噁英的试验研究: 氧、碳、催化剂的影响[J]. *中国电机工程学报*, 2003, 23(11): 178-183.
- [36] RYAN S P, ALTWICKER E R. The formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from carbon model mixtures containing ferrous chloride[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(9/10/11): 1009-1014.
- [37] NI M, HUANG J, LU S, et al. A review on black carbon emissions, worldwide and in China[J]. *Chemosphere*, 2014, 107: 83-93.
- [38] 尹雪峰, 李晓东, 罗建松, 等. 温度和气氛对PAHs由从头合成反应生成PCDD/Fs的作用[J]. *燃烧科学与技术*, 2008, 14(2): 117-121.
- [39] 陆胜勇, 尹雪峰, 李晓东, 等. 模拟飞灰催化生成二噁英试验研究[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2007, 41(5): 756-760.
- [40] ZHANG M, BUEKENS A. De novo synthesis of dioxins: A review[J]. *International Journal of Environment and Pollution*, 2016, 60(1/2/3/4): 63-110.
- [41] XIN S, GAO W, WANG Y, et al. Thermochemical emission and transformation of chlorinated paraffins in inert and oxidizing atmospheres[J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 899-906.
- [42] XIN S, GAO W, WANG Y, et al. Identification of the released and transformed products during the thermal decomposition of a highly chlorinated paraffin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(17): 10153-10162.
- [43] BADERNA D, BORIANI E, GIOVANNA F D, et al. Lubricants and additives: A point of view[M]//BILITEWSKI B, DARBRA R M, BARCELÓ D. *Global Risk-Based Management of Chemical Additives I: Production, Usage and Environmental Occurrence*. Berlin: Springer, 2012: 109-132.
- [44] HATANAKA T, IMAGAWA T, TAKEUCHI M. Formation of PCDD/Fs in artificial solid waste incineration in a laboratory-scale fluidized-bed reactor: Influence of contents and forms of chlorine sources in high-temperature combustion[J].

- Environmental Science & Technology, 2000, 34(18): 3920-3924.
- [45] ZHAO Z, NI M, LI X, et al. PCDD/F formation during thermal desorption of *p, p'*-DDT contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(15): 13659-13665.
- [46] SATO T, TODOROKI T, SHIMODA K, et al. Behavior of PCDDs/PCDFs in remediation of PCBs-contaminated sediments by thermal desorption[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(2): 184-189.
- [47] ZHAO L, HOU H, SHIMODA K, et al. Formation pathways of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in sediments contaminated with PCBs during the thermal desorption process[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(11): 1368-1374.
- [48] LIU J, QI Z, ZHAO Z, et al. Thermal desorption of PCB-contaminated soil with sodium hydroxide[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(24): 19538-19545.
- [49] SUN R, IRIE H, NISHIKAWA T, et al. Suppressing effect of CaCO₃ on the dioxins emission from poly(vinyl chloride) (PVC) incineration[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79(2): 253-256.
- [50] LIU W, ZHENG M, ZHANG B, et al. Inhibition of PCDD/Fs formation from dioxin precursors by calcium oxide[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(6): 785-790.
- [51] ZHAO Z, NI M, LI X, et al. Suppression of PCDD/Fs during thermal desorption of PCBs-contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(24): 25335-25342.
- [52] 王灵树, 詹明秀, 李泽杰, 等. 不同RDF/生料比例下二噁英抑制特性研究[J]. *能源工程*, 2017(1): 54-59.
- [53] LU S Y, CHEN T, YAN J H, et al. Effects of calcium-based sorbents on PCDD/F formation from pentachlorophenol combustion process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1): 663-671.
- [54] 付建英, 陈彤, 吴海龙, 等. SO₂抑制二噁英从头合成的实验及其过程模拟[J]. *化工学报*, 2014, 65(9): 3687-3693.
- [55] SHAO K, YAN J, LI X, et al. Effects of SO₂ and SO₃ on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by de novo synthesis[J]. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 2010, 11(5): 363-369.
- [56] 严建华, 陆胜勇, 徐旭, 等. 硫和五氯酚加热生成二噁英的试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2003, 23(10): 180-185.
- [57] 石谊双, 李晓东, 陆胜勇, 等. 硫对煤与五氯酚混烧过程二噁英生成影响规律的试验研究[J]. *热动力工程*, 2005, 20(3): 280-283.
- [58] 付建英. 硫胺/铵基复合阻滞剂抑制二噁英生成实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [59] 石谊双, 李晓东, 陆胜勇, 等. 硫对垃圾焚烧过程中二噁英生成的抑制作用[J]. *能源工程*, 2005(1): 36-41.
- [60] 严密, 杨杰, 李晓东, 等. 硫酸铵和尿素抑制飞灰合成二噁英[J]. *化工学报*, 2013, 64(11): 4196-4202.
- [61] 詹明秀, 陈彤, 林晓青, 等. 氨基阻滞剂抑制二噁英生成研究综述[J]. *能源工程*, 2013(6): 43-49.
- [62] RYAN S P, LI X, GULLETT B K, et al. Experimental study on the effect of SO₂ on PCDD/F emissions: Determination of the importance of gas-phase versus solid-phase reactions in PCDD/F formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(22): 7040-7047.
- [63] FU J, LI X, CHEN T, et al. PCDD/Fs' suppression by sulfur-amine/ammonium compounds[J]. *Chemosphere*, 2015, 123: 9-16.
- [64] LIN X, YAN M, DAI A, et al. Simultaneous suppression of PCDD/F and NO_x during municipal solid waste incineration[J].

Chemosphere, 2015, 126: 60-66.

[65] CHEN T, ZHAN M, LIN X, et al. Inhibition of the de novo synthesis of PCDD/Fs on model fly ash by sludge drying gases[J].

Chemosphere, 2014, 114: 226-232.

[66] 陈祖睿, 严密, 白四红, 等. 硫脲对铁矿石烧结过程中二恶英的抑制作用[J]. *能源工程*, 2014(4): 48-52.

(本文编辑: 靳炜, 郑晓梅)

Research progress on formation characteristics and inhibition mechanism of dioxins during direct thermal desorption of soil

SANG Yimin¹, YU Wang¹, JI Longjie^{2,3,*}, MA Fujun⁴, ZHU Ling¹, CHEN Mengqiao², GU Qingbao⁴, LI Fasheng⁴

1. Department of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China

2. National Engineering Laboratory for Site Remediation Technologies, Beijing Construction Engineering Group Environmental Remediation Co. Ltd., Beijing 100015, China

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

4. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

*Corresponding author, E-mail: jilongjie@bceer.com

Abstract Based on the existing researches related to thermal desorption technology and dioxins, this paper provides a comprehensive review on the technological process, influencing factors of dioxins formation, and the mechanisms and measures of dioxins inhibition during the direct thermal desorption remediation of organic contaminated soil. Firstly, dioxins may be produced during different technological processes: dioxins present in contaminated soil are desorbed by heating; the organic pollutants in soil undergo molecular deconstruction and recombination, thus causing the generation of dioxins during the heating process of rotary kiln; dioxins are generated by heterogeneous catalytic reactions (including precursor and de-novo synthesis reactions) at each cooling stage in the exhaust gas purification process. Secondly, thermal desorption process parameters can also affect dioxins formation, such as heating temperature, heating time, flowing rate of carrier gas, reaction atmosphere and so on. Thirdly, the presence of metal compounds, water, carbon and chlorine source in contaminated soil can catalyze the formation of dioxins. Additionally, the characteristics of site pollution also have a certain impact on dioxins production. The addition of alkaline, sulfur, ammonium/nitrogen or sulfur-nitrogen containing compounds can inhibit the formation of dioxins during thermal desorption. At the end of the paper, the challenges of dioxin inhibition during thermal desorption are summarized, including the unclear chemical transformation mechanisms of various pollutants, the development of high-efficiency and practical inhibitors, etc. In addition, some future research directions are prospected.

Keywords soil remediation; direct thermal desorption; PCDD/Fs; formation characteristics; inhibition mechanism