

污染沉积物的可持续异地修复：综述

巴特·拉赫雷斯, 瓦莱丽·范德卡斯蒂尔, 森吉恩斯·伯特, 温妮·谭, 苏菲·德容赫

隶属机构: 清洁和可持续技术和工艺部门, 60550, 法国

摘要: 日常航道疏浚活动会产生大量疏浚的沉积物。疏浚污染沉积物的修复是一项全球性挑战。近年来, 已经开发和采用了新的和可持续的污染沉积物异地修复技术。本文对污染沉积物的最新异地处理技术和资源利用方法进行了评述。通过应用不同的技术, 沉积物可以成功地转化为可持续的建筑材料, 如陶粒、辅助胶凝材料、填充材料、铺路砖、隔墙砖、预拌混凝土和泡沫混凝土。我们强调, 要根据底泥的理化特性, 巧妙地选择和设计合适的修复技术, 不能忽视成本、安全性、环境影响、技术成熟度和社会可接受性等重要方面。应采用不同评价方法(如环境影响评价、成本效益分析、多准则决策分析和生命周期评价)相结合, 综合评价不同可持续修复技术的可行性。我们呼吁科学界以多学科的方式评估各种污染沉积物修复技术的可持续性。

关键词: 受污染的沉积物; 有机污染物; 潜在有毒元素; 资源利用; 稳定/固化; 可持续修复

Sustainable ex-situ remediation of contaminated sediment: A review

Bart Lacherez, Valerie Vandecasteele, Seuntjens Bert, Winnie Thanh, Sophie Dejonghe

Affiliation: Clean and Sustainable Technologies and Processes Unit, 60550, France

Abstract: Routine waterway dredging activities generate huge volumes of dredged sediment. The remediation of dredged contaminated sediment is a worldwide challenge. Novel and sustainable ex-situ remediation technologies for contaminated sediment have been developed and adopted in recent years. In this review paper, the state-of-art ex-situ treatment technologies and resource utilisation methods for contaminated sediment were critically reviewed. By applying different techniques, sediment could be successfully transformed into sustainable construction materials, such as ceramsite, supplementary cementitious materials, fill materials, paving blocks, partition blocks, ready-mixed concrete, and foamed concrete. We highlighted that proper remediation technologies should be cleverly selected and designed according to the physical and chemical characteristics of sediment, without neglecting important aspects, such as cost, safety, environmental impacts, readiness level of the technology and social acceptability. The combination of different assessment methods (e.g., environmental impact assessment, cost-benefit analysis, multi-criteria decision analysis and life cycle assessment) should be employed to comprehensively evaluate the feasibility of different sustainable remediation technologies. We call on the scientific community in a multidisciplinary fashion to evaluate the sustainability of various remediation technologies for contaminated sediment.

Keywords: Contaminated sediment; Organic contaminants; Potentially toxic elements; Resource utilisation; Stabilisation/solidification; Sustainable remediation

引言:

沉积物是河流、湖泊和海洋中通过沉积作用沉积下来的天然物质, 由沙子、淤泥、粘土、有机化合物和无机矿物组成。沉积物按水生环境可分为河流、湖泊和海洋沉积物。通常, 淡水系统的河湖沉积物有机质含量高,

而海水系统的海洋沉积物含盐量高。由于沉积物与水环境之间的密切相互作用, 存在于水系统中的污染物可以被吸附到颗粒上, 沉积并积聚在沉积物中。这使得沉积物既是水槽又是污染物的来源。污染物会随着沉积物-水系统中物理、化学和/或生物条件的变化而释放到水

体中。沉积物中的污染物不仅对水生生物构成威胁，而且由于它们在食物链中的积累，对人类健康也有潜在风险。还值得注意的是，疏浚已广泛应用于河流或海洋航道的航行维护。据估计，仅在欧洲每年就有超过 2 亿立方米的沉积物被疏浚，其中一半以上受到污染。在香港，2015 年产生了大量受污染的沉积物（130 万立方米）。疏浚的沉积物，尤其是受污染的沉积物，需要特定的管理、处理或处置，这一直是世界范围内的关键问题。文献中对非洲、美洲、亚洲和欧洲等不同地区沉积物的物理和化学性质进行了全面的描述。疏浚沉积物的粒径范围为 0 至 4.0 毫米，而它们的中值粒径范围为 0.1 至 0.4 毫米。海洋疏浚沉积物的粒径一般在一定范围内，但在不同地点可以观察到波动。值得注意的是，具有较高比表面积的细颗粒通常比粗颗粒具有更多潜在的表面活性位点，从而具有更高的吸附容量。SiO₂ (34.9 - 71.0%)、CaO (1.3 - 27.1%)、Al₂O₃ (4.1 - 18.3%)、Fe₂O₃ (0.4 - 7.1%) 和 MgO (0.1 - 20.6%) 是在海洋疏浚沉积物中发现的五种主要成分。沉积物也被认为是多种矿物的复杂集合体，主要由石英、长石、方解石、绿泥石、高岭土、蒙脱石、伊利石等组成，但不同矿物的含量随周围环境的不同而波动较大，也与粒径有关。例如，在细粒沉积物中可以发现更高比例的粘土，而方解石和白云石随着深度的增加而增加。沉积物中的外来污染物可分为无机污染物（即潜在有毒元素（PTEs），如铬、砷、硒、镉、铅等）和有机污染物（药物、多环芳烃（PAHs），多氯联苯（PCBs））。

湖区和河流区的沉积物往往比海洋沉积物含有更高浓度的污染物，尤其是 Cr、Cu 和 Zn。同时，河流区域的沉积物往往比海洋和湖泊沉积物含有更高的有机化合物。许多研究表明沉积物中粘土、有机物和 PTEs 含量之间存在重要关系。同时，Fe 和 Mn 是有氧条件下 Cd、Zn 和 Ni 的主要载体，其浓度受 Fe/Mn 氧化物还原的影响。一些论文还指出河流、湖泊和沿海沉积物中污染物的显着空间异质性。还发现所有 PTEs 浓度都被发现在顶部与子沉积物相比更高。此外，自然干扰问题（例如洪水和干旱）以及沉积物的特征（例如，pH、微生物群落和细颗粒含量）可能对沉积物中污染物的分布和变化产生重大影响。污染物通过自然水循环转移和富集，并吸附到沉积物中。PTEs 在环境和多学科地球科学领域引起了广泛关注，因为它们对降解抗性、生物积累和生物放大的负面影响。此外，清除被持久性有机污染物（例如多氯联苯）污染的沉积物几十年来一直是一个挑战，因为

提出的大多数处理方法都是破坏性的和不可持续的。同时，河流和海洋沉积物也可能成为微塑料（塑料粒径 ≤ 5 mm）的主要汇，这是水环境中无所不在的新兴污染物。因此，污染沉积物的可持续修复势在必行。原位修复技术已广泛应用于沉积物处理，例如监测自然采收率、强化监测自然采收率、原位封盖和原位处理。应该指出的是，水-沉积物系统的复杂性在某些情况下会阻碍原位修复的有效性。

与原位修复相比，具有更高修复效率的非原位修复（例如洗涤、电化学修复、化学萃取、热处理）可以很容易地控制。然而，一些异地修复方法相对复杂，在某些情况下会破坏自然水文条件。同时，随着土地征用成本的增加和气候危机，需要采取可持续的解决方案，以多种形式对受污染沉积物进行可持续修复的压力将越来越大。因此，将沉积物回收建筑材料中将可持续处理受污染的沉积物提供一种有前途的方法。本文阐述了污染沉积物异地修复的最新技术。具体而言，本综述的范围是系统地评估与可持续沉积物修复相关的最新研究，涉及污染物处理效率、修复机制和现场适用性。还介绍了确定最合适和可持续修复技术的评估方法的最新进展。此外，这篇综述文章强调了未来的研究方向。

一、异地处理技术

与原位处理相比，非原位处理方法在各种沉积物条件下更容易控制。异地修复是航道疏浚后产生的污染底泥的唯一选择。在本节中，系统地分析了常规和最新的非原位处理技术（例如，洗涤、电化学修复、化学萃取、热处理和混合修复策略）。

二、洗涤

洗涤是一种相对简单且实用的污染沉积物异地处理方法，其中在固相中加入一些去污剂，将污染物从沉积物中转移到溶液中。通常，有两种方法有助于从沉积物中去除污染物：（1）将污染物溶解或悬浮在洗涤液中；（2）通过粒度分离和重力分离浓缩污染物。高压水射流、添加化学品（例如硝酸、硫酸和盐酸、乙酸、乙二胺四乙酸酯（EDTA）和表面活性剂）可以提高沉积物中污染物的去除效率。此外，由于对沉积物性质的影响有限，从来源丰富的材料或堆肥（即芝麻秸秆）中提取的腐殖质也被用于从受污染的河流沉积物中去除各种 PTE。请注意，用废物堆肥产生的腐殖质洗涤仅显示出去除阳离子 PTE（即 Cd 和 Ni）的效率，而去除阴离子 PTE（即 As）的效率降低。2000 mg/L 的最高腐殖质添加量分别导致 Cd、Ni 和 As 去除率分别提高了 24.5、33.1 和 12 倍。

他们的结果表明, 通过使用更高剂量的腐殖质剂来提高 PTEs 的去除效率是可行的。Chen 等人调查的另一项研究得出了类似的结论。在他们的研究中, 生物表面活性剂鼠李糖脂被用作从受污染的河流沉积物中去除 PTEs 的清洗剂, 并在不同条件下研究了鼠李糖脂对去除 PTEs 的影响。他们发现 PTEs 去除在高浓度 (0.8% 鼠李糖脂)、长洗涤时间 (12 小时) 和 pH = 7 时是有利的。同时, 沉积物中 PTEs 的原始形态 (即可交换的、碳酸盐结合的、Fe-Mn 氧化物结合、有机物结合和残留) 与 PTEs 洗涤效率密切相关。通过采用洗涤策略, 含有较高比例的弱结合 (即, 可交换的、碳酸盐结合的和 Fe-Mn 氧化物结合的) PTEs 的沉积物将获得较高的 PTEs 去除效率。对于海洋沉积物, 酸洗过程中沉积物盐度和盐成分的变化是酸和 pH 中和剂的类型和剂量的函数。与河湖沉积物不同, 海相沉积物经过酸洗和 pH 中和处理后仍含有相当比例的残留盐分。同时, 残留盐分是植物萌发和生长的关键压力源, 因为疏浚的海洋沉积物中的高钠和氯含量会导致毒性作用、养分失衡和渗透性差。因此, 采用水洗后处理, 进一步提高底质肥力。然而, 在应用前应评估平衡产品质量的提高和进一步处理要求的经济成本的重要性。洗涤工艺更适用于粗颗粒比例较大的沉淀物; 然而, 沉积物的酸中和能力可能会限制洗涤过程的应用。对于大规模应用, 通过采用洗涤工艺从沉积物中有效去除 PTEs 还需要有关从洗涤流出物中回收金属的技术开发。

三、电化学修复

电动修复主要适用于粘土和粉砂含量较高、渗透率低、吸附能力强的污染沉积物, 其他修复剂难以到达团聚体空间。尽管电动修复适用于原位和异位方法, 但许多研究建议使用电动技术对疏浚污染沉积物进行异位修复, 因为它易于操作和控制 (在电动修复中, 通过电极施加少量直流电处理受污染的沉积物。应用这种方法可以有效去除可溶性离子的不同相 PTE。电迁移被认为是污染物的主要去除机制, 而电流密度, 设备设置-up, 搅拌速度, 水固比, 和沉积物性质会影响电动修复的效率。与其他处理相比, 电动技术的主要优点是在没有或没有与其他处理的情况下, 可以在细粒污染沉积物中获得高去除率极少的副产物。电动处理可以通过生物表面活性剂、超声波和化学品的组合, 可以提高 PTE 和有机污染物的去除效率。然而, 需要较长的处理时间才能获得显著的 PTE 去除效率, 并且各种增强剂对目标 PTE 表现出不同的选择性。此外, 为提高 PTEs 去除效率而添加的化学药品也有一些缺点。例如, 由于沉积物的缓冲能力较

高, 通过添加酸剂很难达到酸性条件; 此外, 疏浚底泥的酸化是一种不可持续的方法。因此, 应进一步研究探索增强剂的顺序或组合使用的应用。还应在实验室试验的基础上进行大尺度或现场试验, 在考虑经济效益的基础上不断优化相关参数, 促进电动修复的规模化应用。

四、化学萃取

化学萃取或浮选对于污染沉积物的异地处理是可行的, 但污染物去除效率受沉积物性质 (例如粒度)、气泡和萃取剂的显著影响。由阳离子和阴离子组分组成的具有极高溶剂化能力的离子液体可以设计为提供一组确定的特性。因此, 离子液体与现代溶剂的应用被认为是一种潜在的创新方法, 可提高油污染沉积物的修复效果。此外, Alvarez 等人开发了结合螯合剂 EDTA 和超声能量的离子液体 (即 1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐)。快速提取海洋沉积物中的 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn。他们的结果表明, 上述离子液体提取方法比传统的 EDTA 提取方法快约 48 倍。然而, 一些含有卤化阴离子的离子液体可能会对水环境产生不利影响, 而且高昂的费用通常限制了化学萃取技术的大规模应用。

五、生物浆料反应器

生物泥浆反应器处理是一种污染沉积物的生物技术, 它涉及一个大型移动反应器, 可以为加速沉积物中污染物的自然衰减提供有利条件。与传统的固定床多管反应器相比, 它还需要良好的传热、等温条件、低压降和最高的放大应用潜力。当需要快速和安全的处理以及常规生物处理无法提供所需条件时, 主要选择该技术进行沉积物处理。例如, 可以在实验室规模的生物浆液反应器中使用游离和固定化海藻酸钙的细菌来实现受污染沉积物中有机污染物 (即菲和荧蒽) 的快速降解。结果表明, 固定化海藻酸钙的细菌将菲和荧蒽的去除效率提高到 63.2%。此外, 还可以通过调整特定的操作条件 (例如水力停留时间、固体停留时间和基材装载率) 来提高整体污染物去除效率。然而, 生物浆反应器中污染物的去除机制几乎没有得到解决, 这也被称为“黑匣子”方法。

六、热处理

热解吸、焚烧和玻璃化是主要的热处理方法。在热解吸过程中, 沉积物在 90° C 至 500° C 的温度范围内被加热, 然后污染物被冷凝并收集在液体中, 被活性炭捕获, 和/或在加力燃烧器中被破坏。采用热破坏过程, 例如焚烧和玻璃化, 通过氧化完全破坏有机污染物, 一些 PTE 可以通过玻璃化固定在玻璃状基质中。同时, 在疏浚沉积物的煅烧过程中可以形成反应性富硅玻璃相,

具有优异的火山灰反应性。因此, 具有高粘土含量的煅烧沉积物可以回收成新型火山灰辅助胶凝材料(SCM)和用于建筑应用的地质聚合物前体。几种热化学方法已在商业上应用于受污染的沉积物处理。其中, Cement-lock®工艺被认为是一种通用、经济、环保的制造技术。它提供了一种将沉积物和其他废物作为资源用于有益用途和可销售商品的方法, 例如电力、蒸汽和建筑级水泥。对于受污染的海洋沉积物的异地处理, Novosol®工艺被广泛应用, 其中PTE可以通过磷化固定在固体基质中, 而有机物质可以在煅烧过程中分解。热处理后的残渣可用作建筑材料, 如水泥、砖和陶粒。

七、各种异地处理技术的优缺点

与原位处理技术相比, 效率更高的非原位处理技术易于控制。然而, 异地方法会恶化水质并需要相当大的费用。此外, 由于一些复杂的场地环境条件和可能破坏当地底栖生物群落的沉积物再悬浮现象, 一些用于沉积物修复的异地处理方法可能相对复杂。由于大的环境干扰, 可能还会出现二次污染物。在各种异地处理技术中, 对于粗颗粒比例大的底泥, 推荐采用洗涤工艺, 而电动修复主要适用于细颗粒含量高、渗透率低、吸附能力强的污染底泥。通过使用不同的化学品, 化学提取或浮选可有效处理受污染的沉积物。生物浆液反应器由于其处理速度快、安全性高而受到更多关注。热处理可有效处理有机物和PTEs高度污染的沉积物, 处理后的沉积物可用作建筑材料。然而, 异地修复也存在一些弊端。沉积物的酸中和能力可能会限制洗涤处理的应用, 洗涤过程产生的废水需要进一步处理。化学修复中应用的一些化学品对水生环境有不利影响, 且费用高昂限制了化学提取的大规模应用。生物浆料反应器中污染物的去除机制和能源密集型热处理的碳排放几乎没有得到解决, 这限制了广泛的应用, 需要进一步研究。

八、修复技术评估

单标准方法通常用于评估修复技术, 例如, 在目标污染物去除、修复持续时间或成本方面。虽然这种方法在过去是惯例, 但在今天可能不再适用。修复技术的选择需要考虑其他方面, 所有这些方面都非常重要。重视技术去除环境基质中目标污染物的能力, 整个修复操作的持续时间, 在修复过程中产生不需要的副产品的可能性, 成本, 所需的安全措施, 以技术成熟度(TRL)表示的技术先进程度, 技术本身的可靠性, 进行初步实验测试的需要, 最后将技术与他人集成的可能性以及可接受性所涉及的社区。在污染场地的修复过程中, 第一个

问题是确定最合适的技术。基于科学的方法包括两个基本步骤。首先是确定一组可能适合实现修复目标的技术。以海洋沉积物为例, 被有机物和重金属污染, 如果只考虑异地技术, 美国环保署等提出以下主要技术: 热脱附、化学萃取、洗涤、脱卤、S/S, 生物堆, 土地耕作。一旦获得了应用表2中标准的基本信息, 采用多标准决策分析(MCDA)方法就可以确定一组潜在的合适技术。MCDA是一种行之有效的同时处理多个评估标准的方法。它用于选择最合适的修复技术, 给定要净化的环境基质和特定地点的条件。MCDA基于以下阶段:(i)识别潜在技术;(ii)定义评估标准, 以评估和比较技术的环境、经济和社会特征, 首先是定性的, 然后是定量的;(iii)定义评价标准的权重;(iv)替代品(技术)矩阵的构建和规范化;(v)综合指标的构建。后者是能够聚合信息的索引。

九、结论

非原位处理技术, 包括洗涤、电化学修复、化学提取、生物浆反应器和热处理等技术相对有效和高效, 特别适用于疏浚污染底泥。但不同的处理技术各有优缺点, 应根据污染底泥的性质进行选择和设计。将受污染的沉积物回收为增值建筑材料显示出显著的经济效益。通过应用不同的技术, 作为填料、骨料或胶凝材料(煅烧后)的沉积物已成功转化为可持续建筑材料, 例如陶粒、SCM、填充材料、铺路砖、隔墙砖、预拌混凝土和泡沫混凝土。然而, 应进一步研究沉积物衍生建筑材料的长期稳定性和环境影响以进行大规模应用。此外, 确定采用的修复技术与沉积物的特征(特定地点的水文地貌和化学参数)密切相关, 尽管性能持续时间、可持续性、总成本和社会可接受性是关键方面。对于最合适的修复技术的评估, 多标准方法可以是一个强大而灵活的框架, 能够筛选和瞄准一组有限的潜在合适技术。更详细的评估, 如果基于生命周期分析更好, 可以帮助确定最合适的修复解决方案。

参考文献:

- [1]Abbasi, S., Keshavarzi, B., Moore, F., Shojaei, N., Sorooshian, A., Soltani, N., Delshab, H., 2019. Geochemistry and environmental effects of potentially toxic elements, polycyclic aromatic hydrocarbons and microplastics in coastal sediments of the Persian Gulf. *Environ. Earth Sci.* 78, 492.
- [2]Achour, R., Zentar, R., Abriak, N.-E., Rivard, P., Gregoire, P., 2019. Durability study of concrete incorporating dredged sediments. *Case Stud. Constr. Mater.* 11, e00244.

- [3]Agarwal, A., Liu, Y., 2015. Remediation technologies for oil-contaminated sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 101, 483 – 490.
- [4]Beolchini, F., Fonti, V., Rocchetti, L., Saraceni, G., Pietrangeli, B., Dell’ Anno, A., 2013. Chemical and biological strategies for the mobilisation of metals/semi-metals in contaminated dredged sediments: experimental analysis and environmental impact assessment. *Chem. Ecol.* 29, 415 – 426.
- [5]Cai, C.Y., Zhao, M.H., Yu, Z., Rong, H.W., Zhang, C.S., 2019. Utilization of nanomaterials for in-situ remediation of heavy metal(loid) contaminated sediments: a review. *Sci. Total Environ.* 662, 205 – 217.
- [6]Chen, H.-J., Yang, M.-D., Tang, C.-W., Wang, S.-Y., 2012. Producing synthetic lightweight aggregates from reservoir sediments. *Construct. Build. Mater.* 28, 387 – 394.
- [7]Chen, W., Qu, Y., Xu, Z., He, F., Chen, Z., Huang, S., Li, Y., 2017. Heavy metal (Cu, Cd, Pb, Cr) washing from river sediment using biosurfactant rhamnolipid. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 16344 – 16350.
- [8]Du Laing, G., Meers, E., Dewispelaere, M., Vandecasteele, B., Rinklebe, J., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., 2009a. Heavy metal mobility in intertidal sediments of the Scheldt estuary: field monitoring. *Sci. Total Environ.* 407, 2919 – 2930.
- [9]Ferone, C., Liguori, B., Capasso, I., Colangelo, F., Cioffi, R., Cappelletto, E., Di Maggio, R., 2015. Thermally treated clay sediments as geopolymer source material. *Appl. Clay Sci.* 107, 195 – 204.
- [10]Fraiese, A., Cesaro, A., Belgiorno, V., Sanroman, M.A., Pazos, M., Naddeo, V., 2020. Ultrasonic processes for the advanced remediation of contaminated sediments. *Ultrason. Sonochem.* 67.
- [11]Hwang, C., Bui, L., Lin, K., Lo, C., 2012. Manufacture and performance of lightweight aggregate from municipal solid waste incinerator fly ash and reservoir sediment for self-consolidating lightweight concrete. *Cement Concr. Compos.* 34, 1159 – 1166.
- [12]Iannelli, R., Masi, M., Ceccarini, A., Ostuni, M.B., Lageman, R., Muntoni, A., Spiga, D., Poletti, A., Marini, A., Pomi, R., 2015. Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments: experimental investigation for plant design. *Electrochim. Acta* 181, 146 – 159.