

Fenton 体系处理黑臭河道沉积物的效果初探*

罗春燕^{1,2}, 巩小丽^{1,2}, 张巧颖^{1,2}, 陈煜^{1,3}, 杜琰珣^{1**}

(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

(2: 中国科学院大学, 北京 101408)

(3: 南京瑞迪建设科技有限公司, 南京 210029)

摘要: 沉积物中有机质的削减是黑臭水体治理的关键。Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) 试剂在有机污染废水和土壤原位修复中的应用广泛且效果良好; Fenton 试剂也能很好地去除黑臭水体中的色度和浊度, 但其氧化沉积物有机质的研究未见报道。为探究 Fenton 试剂对黑臭水体沉积物的氧化效果, 本研究通过室内模拟实验用 Fenton 氧化法对黑臭河道沉积物进行处理, 考察氧化过程沉积物特征和性质的变化; 分析覆水后沉积物中污染物的释放特征, 并和 H_2O_2 体系 (无 Fe^{2+}) 进行比较。结果表明: Fenton 体系显著提高了沉积物与上覆水的氧化还原电位, 对黑臭河道沉积物中的有机质具有很强的氧化效率。在温度为 28°C 、 H_2O_2 为 20% Q (Q 为体系中沉积物有机质完全矿化的理论 H_2O_2 用量) 和 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ (摩尔比) 为 0.5:1 时, 反应 1 d, 酸挥发性硫化物去除率为 70.13%, 沉积物总有机碳减少了 22.14%, 总有机氮减少了 87.60%, 生成了较多的铵态氮和硝态氮; 由于铁对磷的钝化, 沉积物中溶解性反应磷含量大幅减少。 H_2O_2 体系的氧化速度较 Fenton 体系慢, 覆水后对体系中的 Eh 提高不明显。值得注意的是, Fenton 体系会降低上覆水的 pH, 释放较多的铵态氮。需要联合其他技术 (如微生物法), 强化水体中有机质和氨氮的降解, 以取得理想的修复作用。

关键词: Fenton; 黑臭水体; 沉积物; 有机质; 氮; 磷

Preliminary study on the effect of Fenton oxidation on black odor river sediment*

Luo Chunyan^{1,2}, Gong Xiaoli^{1,2}, Zhang Qiaoying^{1,2}, Chen Yu^{1,3} & Du Yingxun^{1**}

(1: *Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R.China*)

(2: *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, P.R.China*)

(3: *Nanjing R & D Tech Group Co., Ltd., Nanjing 210029, P.R.China*)

Abstract: The reduction of organic matter in the sediment is key to solve the issue of black odor river. Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) reagent is effectively in the treatment of organic contaminated water or soil. Fenton reagent has been also found to remove the coloration and turbidity of black odor water effectively. But the research on the treatment of organic matter in sediment by Fenton reagent has not been reported until now. In order to explore the oxidation effect of Fenton reagent on the sediment of black odor river, in this study, Fenton reagent was used to treat black odor river sediment. The changes of sediment characteristics were investigated during the oxidation process, also the release of pollutants from the sediment was analyzed. In addition, the treatment of the sediment by H_2O_2 system (without Fe^{2+}) was compared with Fenton treatment. The results showed that under the condition of $T=28^\circ\text{C}$, input (H_2O_2) = 20% Q (Q is the theoretical dosage to mineralize completely organic carbon in sediment), the molar ratio of Fe^{2+} to $\text{H}_2\text{O}_2=0.5:1$, the Fenton treatment significantly increased the redox potential of the sediment and overlying water, and had a strong oxidation efficiency for organic matter in black odor sediment. During Fenton treatment, the removal of acid volatile sulfide, total organic carbon, and total organic nitrogen were 70.13%, 22.14%, and 87.60%, respectively. A substantial amount of ammonium nitrogen and nitrate nitrogen were produced. Due to the presence of iron, the concentration of soluble reactive phosphorus in the sediment was greatly reduced. Compared to Fenton treatment, the oxidation rate of H_2O_2 system was slower, and the improvement of redox potential in the system was not obvious. The release of organic acids and ammonium nitrogen to the overlying water

* 2020-03-04 收稿; 2020-05-25 收修改稿。

国家自然科学基金项目 (41671099, 41971139) 资助。

** 通信作者; E-mail: yxdu@niglas.ac.cn.

during the Fenton treatment should be paid attention to. It is suggested that the post-treatment of the overlying water, such as biological methods, should be used to obtain the ideal repair effect.

Keywords: Fenton; black odor river; sediment; organic matter; nitrogen; phosphorus

城市水体黑臭是全世界各国家普遍发生过的现象,也是我国目前备受关注的水环境问题之一. 水体“黑臭”的成因复杂,主要原因在于河道中大量有机质分解引起水体中氧气的消耗大于外界复氧,从而导致水体底部缺氧、厌氧. 在厌氧条件下,厌氧微生物利用 SO_4^{2-} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 等为电子受体进一步分解有机质,产生 H_2S 、 NH_3 等有臭味气体和 FeS 、 MnS 等黑色物质,致使水体黑臭^[1]. 在切断外源污染物的情况下,内源沉积物中有机质的存在和氮、磷营养物的释放成为限制黑臭水体治理的根本原因. 接受过大量污染物的水体沉积物能成为黑臭现象发生持久的“源”,因此,要更有效地消除水体黑臭,必须对沉积物进行修复^[2]. 削减沉积物中的有机质是黑臭水体沉积物修复的核心.

目前,黑臭水体沉积物的修复技术主要分为异位修复和原位修复^[3]. 异位修复主要有清淤疏浚技术;原位修复则包括物理修复技术(如覆盖、引水冲刷、曝气^[4])、生物生态修复技术(如激活土著微生物、投加微生物菌剂/酶制剂、植物净化)、化学修复技术(如往沉积物中加入氧化剂、凝结剂或沉淀剂),和一些在此基础上发展起来的新的复合技术(如硝酸钙—曝气联合法^[5]、无机凝集剂 MSC 工法^[6])等. 其目的是通过以上手段,抑制或削减沉积物中的污染物,改善水体的氧化环境,减缓水体黑臭现象. 相对于其他修复技术,化学氧化法能快速削减沉积物中的污染物,提高沉积物氧化还原电位,但可能会导入其他物质,造成二次污染. 目前用于黑臭水体沉积物修复的氧化剂包括 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaO_2 、 H_2O_2 和 KMnO_4 等^[7]. 其中, H_2O_2 在环境中能分解为氧气和水分子,对环境危害较小. 孙远军等的研究发现 H_2O_2 可以削减底泥的酸挥发性硫化物(AVS),改善底泥黑臭现象;对提高底泥的氧化还原电位(Eh)有一定的作用,但效果不显著^[8];我们推测这可能是由于 H_2O_2 的氧化性不高,难以降解某些有机质.

以 H_2O_2 为氧化剂, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 为催化剂的 Fenton 反应,能快速产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位极高,对有机物的氧化几乎无选择性^[9]. 因此,以 Fenton 反应为基础的光 Fenton、电 Fenton 和非均相 Fenton 氧化法是常见的工业有机废水控制^[10] 和有机污染土壤修复方法^[11]. 另外,在活性污泥、疏浚底泥的后续处置中, Fenton 反应能破坏污泥絮体中的胞外聚合物,促进污泥絮体中结合态水的释放,因此常用于污泥脱水前的调理,提高污泥的脱水性能^[12]. 在黑臭水体的修复中,有研究报道了 Fenton 试剂对富营养化湖水黑臭的氧化降解作用,结果表明:投加 Fenton 试剂后,水体的色度、浊度和臭味明显降低,水体溶解氧显著提高;鱼类毒理实验表明:实验中采用的 Fenton 试剂剂量对实验鱼类无急性毒性作用^[13]. Fenton 试剂氧化黑臭水体沉积物的研究未见报道. 由于 Fenton 试剂在有机物降解中具有优异效果,另外,铁常用于富营养化水体中内源磷的钝化,对生态系统的影响小. 因此,本研究拟通过室内模拟实验,对黑臭水体沉积物进行 Fenton 氧化处理,考察 Fenton 氧化对沉积物 Eh 和污染物(碳(C)、氮(N)、磷(P)和 AVS)的修复;并分析 Fenton 氧化后沉积物中物质向水体的释放;同时与 H_2O_2 的修复效果进行比较. 以期了解 Fenton 氧化对黑臭水体沉积物修复的效果和修复过程可能产生的问题,初步探讨 Fenton 氧化法对黑臭水体沉积物修复的适用性,并针对过程可能产生的问题,提出可能的解决方法.

1 材料与方法

1.1 样品来源

沉积物采自苏州市东山镇黑臭河道,采样位置为 31.095°N , 120.412°E . 采样处河道接纳了东山镇的生活污水与工业废水,与太湖之间有闸口相隔,且闸口常年关闭,已无水生植物生存的迹象. 所采沉积物呈黑色,具有恶臭,其中夹杂着生活垃圾. 采集后取出沉积物中生活垃圾、树枝等杂物后带回实验室备用.

1.2 实验过程

实验室内模拟实验设在温度(T)为 28°C 下,分为 Fenton 体系、 H_2O_2 体系和对照组(未加任何试剂),每组含 3 个平行实验. 为了消除沉积物中物质(C/N/P)向上覆水的释放而影响沉积物物质数据的分析,实验分为两个阶段:第 1 阶段中,体系中无上覆水,考察 Fenton 和 H_2O_2 试剂对沉积物的氧化过程,实验周期为 7

d;第2阶段是沉积物经氧化后,进行覆水,考察沉积物中物质向上覆水的释放,实验周期为28 d.具体过程为:在有机玻璃柱内(内径10 cm,高80 cm),加入2 L混合均匀的湿泥样(平均含水率为77.91%,干重1.16 kg/L,泥样高度约25 cm),然后加入药剂. H₂O₂体系中H₂O₂的投加量为20%Q(Q为体系中沉积物有机质完全矿化的理论H₂O₂用量);Fenton体系中H₂O₂投加量为20%Q,Fe²⁺以Fe²⁺:H₂O₂=0.5:1(摩尔比)投加. H₂O₂和FeCl₂·4H₂O的投加量分别为0.324和0.162 mol/kg. H₂O₂用水草液肥注射器(具备50 cm长针管)按不同深度注入;Fenton试剂的投加为先向沉积物加入FeCl₂·4H₂O固体颗粒,搅拌均匀后用注射器注入H₂O₂试剂.第1阶段实验在加入药剂的第0、1、2、3、5和7天进行采样,测定沉积物中各物质(C/N/P和AVS)的含量.第2阶段实验利用虹吸法向氧化7 d后的沉积物加入2 L上覆水(自来水),考虑到操作的可行性,覆水后1 h取样,作为覆水后第0天的数据,在不同时间采集沉积物和上覆水表层样品,考察沉积物中C/N/P等物质的释放情况.水样每次采集0.1 L,随后向柱子中补充等量自来水.取样后立刻对样品进行处理.

1.3 测量指标与方法

1.3.1 沉积物指标测定 沉积物AVS采用冷扩散法收集H₂S气体,用亚甲基蓝比色法测定^[14];沉积物中总碳(TC)、总有机碳(TOC)、总氮(TN)含量采用元素分析仪测定;总磷(TP)含量用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定.沉积物无机氮和溶解性反应磷(PO₄³⁻-P)分别用KCl溶液(2 mol/L)和NH₄Cl溶液(1 mol/L)提取,浸出液中铵态氮(NH₄⁺-N)、硝态氮(NO₃⁻-N)、亚硝态氮(NO₂⁻-N)和PO₄³⁻-P的测定方法与水体指标的相同^[15].总有机氮(TON)含量由TN含量减去无机氮含量得到.沉积物以上指标的测定均采用干沉积物.沉积物氧化还原电位(Eh)用校正好的雷磁501 ORP复合电极插入所采沉积物样品中测得(取样后立刻测量).

1.3.2 水体指标测定 水样用0.45 μm的滤膜过滤后,测定方法参照《水和废水监测分析方法》^[16].

1.3.3 累计释放量测定 累计释放量为:经Fenton和H₂O₂处理过的沉积物覆水后28天内向上覆水释放某物质的总量,由上覆水浓度转化得到.计算公式为:

$$M = C_1 \cdot V_0 + \sum_{i=1}^n [C_{i+1} \cdot V_0 - C_i(V_0 - V_a)] \quad (1)$$

式中, M 为28 d累计释放量,g; C_1 和 C_i 为第一次和第 i 次采集的上覆水DOC和营养盐的浓度,g/L; V_0 为上覆水体积,L; V_a 为采样体积,L.

1.3.4 统计分析 各处理组指标差异显著性采用均值比较检验(SPSS 17.0).

2 结果与分析

2.1 黑臭水体沉积物污染特征

采集的黑臭水体沉积物初始指标如表1.沉积物中TC含量为48.01 g/kg,TOC含量为42.01 g/kg,TOC含量占TC含量的87.5%.在太湖流域各湖泊(水库)与河流中,其沉积物TOC含量在3.212~44.540 g/kg之间,平均值为14.453 g/kg^[17],可见所采河道沉积物有机质含量高;大量有机质的存在使沉积物呈还原状态,经测定,沉积物Eh为-170.67 mV.沉积物中TN含量为5.019 g/kg,NH₄⁺-N含量为0.400 g/kg,NO₃⁻-N和NO₂⁻-N含量较低,也反映出沉积物中的氮大部分以有机氮的形式存在,NH₄⁺-N是沉积物中无机氮的主要存在形态.参照美国国家环境保护局(EPA)的湖泊沉积物污染状况评价标准^[18],该河道TN含量远高于重度污染标准值(2.000 g/kg);TP含量为3.815 g/kg,PO₄³⁻-P含量为0.019 g/kg,TP含量也远超过EPA重度污染标准值(0.650 g/kg),说明黑臭水体氮、磷污染严重.所采沉积物的AVS含量为0.055 g/kg,远低于同区域的苏州河各断面表层沉积物AVS含量(1.002~7.646 g/kg)^[19],而与该流入湖湖区(太湖东部沿岸区)表层沉积物AVS含量(0.017~0.061 g/kg)更接近^[20].

2.2 Fenton和H₂O₂氧化过程中沉积物性质变化的比较

在第1阶段实验,未设置对照组.因在第2阶段实验,对照组沉积物性质无明显变化(见2.3节);说明在实验时间(7 d)内未做任何处理不会引起沉积物性质的改变,第1阶段中物质的变化均为Fenton和H₂O₂氧化所致.

表 1 采样黑臭河道的沉积物特征
Tab.1 Characteristics of the sediment in the sampled black odor river

TC/ (g/kg)	TOC/ (g/kg)	AVS/ (g/kg)	TN/ (g/kg)	TP/ (g/kg)	NH ₄ ⁺ -N/ (g/kg)	NO ₃ ⁻ -N/ (g/kg)	NO ₂ ⁻ -N/ (g/kg)	PO ₄ ³⁻ -P/ (g/kg)	Eh/ mV
48.01	42.01	0.055	5.019	3.815	0.400	0.050	7.05×10 ⁻⁵	0.019	-170.67

2.2.1 沉积物 AVS 和 TOC 含量的变化 从如图 1a 可知, Fenton 和 H₂O₂ 体系对沉积物 AVS 都有很好的处理效果, 最大去除率分别为 95.22% 和 88.41%, 在统计学意义上两者无明显差异 ($P>0.05$). Fenton 体系在第 1 天对 AVS 的去除率高于 H₂O₂ 体系, 两种体系在第 1 天对 AVS 的去除率分别为 70.13% 和 53.36%; Fenton 体系在第 5 天达到最大去除率 (95.22%), 而 H₂O₂ 体系在第 2 天达到最大去除率 (88.41%). 从整个反应过程 (7 d) 来看, Fenton 和 H₂O₂ 试剂对 AVS 的去除效果相当. 沉积物中 AVS 在湿润有氧的条件下可在短时间内被完全氧化为硫酸盐^[21], 说明 Fenton 和 H₂O₂ 体系在反应过程中大幅度提高了沉积物的氧化性, 使沉积物中 AVS 快速减少; 另外, 由于试剂造成的酸性环境也可能使沉积物 AVS 释放或逸出, 使沉积物 AVS 含量减少.

从图 1b 可知, Fenton 和 H₂O₂ 体系对 TOC 的处理效果相似 ($P>0.05$), 但处理效率上 Fenton 体系优于 H₂O₂. 在第 1 天, Fenton 体系 TOC 含量迅速减少了 22.14%; 而 H₂O₂ 体系第 1 天只减少了 7.86%, 在第 5 天达最大减少量 (20.71%). Fenton 体系生成·OH, 其具有很高的氧化还原电位 (2.80 V)^[22], 对有机质的氧化作用极强, 能快速氧化并矿化有机质, 使 TOC 在反应初期迅速减少. 随着 Fenton 试剂的消耗, 反应 1 d 后沉积物中 TOC 含量无明显变化; 这也说明了大部分 Fenton 试剂在第 1 天已经消耗. H₂O₂ 体系的处理效率较低, 应该是由于体系中无外加铁剂, H₂O₂ 难以生成强氧化剂·OH, 而 H₂O₂ 自身的氧化能力较弱, 氧化速率低; 因此 H₂O₂ 消耗速率慢, 在其消耗完前, 沉积物中 TOC 含量缓慢下降.

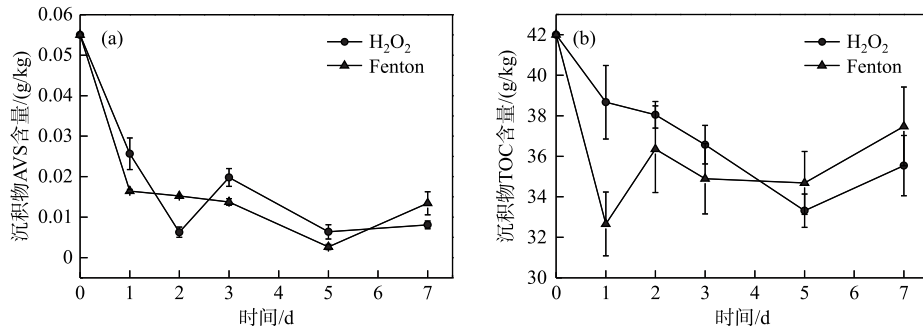


图 1 Fenton 和 H₂O₂ 处理过程中沉积物 AVS(a) 和 TOC(b) 含量的变化

(H₂O₂ = 20% Q, Fe²⁺ : H₂O₂ = 0.5 : 1 (摩尔比), T = 28℃)

Fig.1 Changes of AVS (a) and TOC (b) contents in the sediment of Fenton and H₂O₂ treatments

(H₂O₂ = 20% Q, Fe²⁺ : H₂O₂ = 0.5 : 1 (molar ratio), T = 28℃)

2.2.2 沉积物中营养盐含量的变化 处理过程中, 两个体系沉积物中 TON、NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 含量变化如图 2a~c 所示. Fenton 体系中, 沉积物中 TON 含量大幅减少, 在第 1 天减少了 87.60%; H₂O₂ 体系则轻微下降. 在反应 7 d 后, Fenton 和 H₂O₂ 体系沉积物中 TON 含量从 4.491 g/kg 分别下降到 2.200 和 4.135 g/kg. Fenton 试剂能有效促进有机氮的降解. NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 含量在两个体系中均呈上升趋势, Fenton 体系的增加量大于 H₂O₂ 体系; Fenton 体系沉积物中的 NH₄⁺-N 含量在第 5 天达到最大值 (1.501 g/kg), H₂O₂ 体系在第 3 天达到最大值 (0.650 g/kg), 前者约为后者的 3 倍; Fenton 体系中 NO₃⁻-N 含量在第 7 天达到最大值 0.314 g/kg, H₂O₂ 体系在第 1 天达到最大值 0.193 g/kg, 前者约为后者的 1.5 倍.

如图 2d 所示, Fenton 体系对沉积物 PO₄³⁻-P 的削减优于 H₂O₂ 体系 ($P<0.05$). Fenton 体系沉积物中 PO₄³⁻-P 含量在前 3 d 接近 0, 之后升高但保持低于初始值, 第 7 天含量为 0.006 g/kg, 比初始含量减少了 68.42%, 对

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的削减效果显著; H_2O_2 处理组沉积物中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量在第 1 天有所下降, 但随后又上升并超过初始含量, 第 5 天达到最大值 (0.030 g/kg), 在第 7 天, 含量下降为 0.016 g/kg, 比初始含量减少了 15.79%. 在处理过程中, 由于 Fenton 体系产生的 Fe^{3+} 能与磷酸盐结合形成不溶于水的磷酸铁, 或由 Fe^{3+} 形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体对可溶性磷进行吸附^[23], 使无机磷能得到钝化; 而 H_2O_2 体系中缺乏与磷结合的物质, 钝化效果较差.

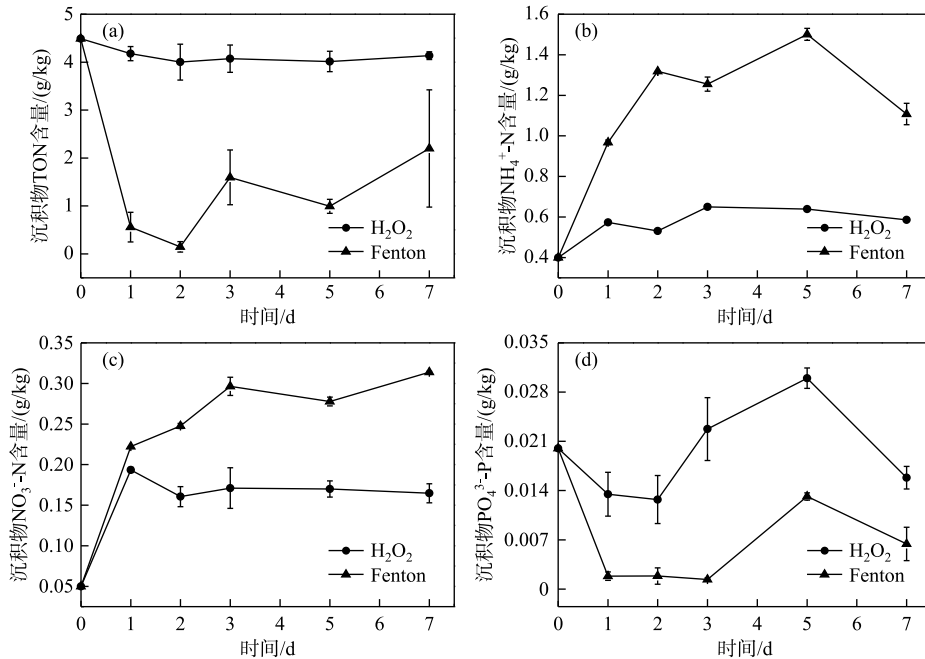


图 2 Fenton 和 H_2O_2 处理过程中沉积物 TON (a)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (b)、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ (c) 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (d) 含量的变化 ($\text{H}_2\text{O}_2 = 20\% \text{Q}$, $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 0.5:1$ (摩尔比), $T = 28^\circ\text{C}$)

Fig.2 Changes of TON (a), $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (b), $\text{NO}_3^-\text{-N}$ (c) and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (d) contents in the sediment of Fenton and H_2O_2 treatments ($\text{H}_2\text{O}_2 = 20\% \text{Q}$, $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 0.5:1$ (molar ratio), $T = 28^\circ\text{C}$)

2.3 覆水后沉积物与上覆水质性的变化

2.3.1 覆水后沉积物与上覆水 Eh、pH 的变化 从图 3a 可以看出, 覆水后对照组沉积物的 Eh 在 $-220 \sim -180$ mV 之间; Fenton 体系覆水后第 1 周沉积物 Eh 在 $-130 \sim -80$ mV 范围内波动, 随后稳定在 -100 mV 左右, 与对照组相比, Fenton 处理后可以有效提高沉积物的 Eh ($P < 0.05$); H_2O_2 处理组沉积物的 Eh 为 $-210 \sim -180$ mV, H_2O_2 不能有效提高沉积物的 Eh ($P > 0.05$).

上覆水的 Eh 变化见图 3b. 相对于所加自来水的初始 Eh (505 mV), 覆水后第 0 天测得的 3 个组别上覆水的 Eh 均降低. 对照组上覆水的 Eh 在 28 d 内呈缓慢下降趋势, 过程中有所波动. 在第 0 天, 对照组上覆水的 Eh 为 66 mV, 第 28 天时, 下降为 -19 mV; Fenton 体系上覆水的 Eh 在第 1 周从 -55 mV 上升至 259 mV, 之后稳定在 300 mV 左右; H_2O_2 体系上覆水的 Eh 则在第 1 周从 -162 mV 上升至 17 mV, 之后稳定在 -60 mV 左右. 对比 3 个组别, Fenton 体系上覆水的 Eh 高于对照组 ($P < 0.05$), 而 H_2O_2 体系低于对照组 ($P < 0.05$). 虽然反应 7 d 后, Fenton 和 H_2O_2 体系对沉积物 TOC 的削减量相似, 但无论是沉积物还是上覆水, Fenton 体系的 Eh 均更高, 这可能是相比于 H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$ 能更快更彻底地氧化有机质, 因此 Fenton 体系中剩余的有机质具有更高的氧化态 (即有机中间产物含氧量高), 使体系 Eh 维持在较高水平.

值得注意的是, Fenton 处理后上覆水 pH (加入自来水的初始 pH 为 7.02) 迅速下降到 3.0~4.5 的范围, 而单独投加 H_2O_2 对上覆水的 pH 影响不大, 在 7~8 之间浮动 (图 3c). 本实验中, Fe^{2+} 是以固体形式投加的, 无人对沉积物进行 pH 调节. 加入沉积物中的 Fe^{2+} , 以及 Fe^{2+} 被氧化生成的 Fe^{3+} 产生水解反应, 极可能降

低 pH;更重要的是,由于 Fenton 体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 具有强氧化性,能将沉积物中的有机质氧化分解为小分子有机酸^[24],加入上覆水后,沉积物中的有机小分子酸释放到上覆水中,使 pH 降低;另外,有机质矿化产物 CO_2 溶解于间隙水中,也可能增加上覆水的酸性。

2.3.2 覆水后沉积物 TOC 和 DOC 的累计释放量 覆水后对照组沉积物 TOC 含量保持在 40 g/kg 左右(图 4a); Fenton 体系沉积物 TOC 含量在 34 g/kg 左右波动; H_2O_2 体系除了第 28 天的含量为 41.540 g/kg,基本稳定在 36 g/kg 左右. 对 3 个组别进行统计分析, Fenton 和 H_2O_2 体系均与对照组具有显著差异($P<0.05$),而 Fenton 和 H_2O_2 体系之间无显著差异($P>0.05$),说明 Fenton 和 H_2O_2 试剂能有效减少沉积物的 TOC,但两者处理效果差异不大. 将上覆水 DOC 浓度转化为 28 d 累计释放量(图 4b),发现: H_2O_2 体系>Fenton 体系>对照组. 值得注意的是,释放量计算中忽略了上覆水有机质的降解. 对照组 DOC 释放量为 0.013 g,占覆水前沉积物 TOC 含量的 0.013%,释放量很低,但在实际河道中由于外力等的干扰很可能造成更大的释放. 在沉积物有机质含量很高的情况下,即使外源污染被截断,沉积物有机质向水体的持续释放将可能使水体长期处于不良状态^[25]. Fenton 体系 DOC 累计释放了 0.025 g,释放量占覆水前沉积物中 TOC 含量的 0.029% (与氧化过程第 7 天的沉积物 TOC 含量比较); H_2O_2 体系 DOC 累计释放了 0.127 g,释放量占 0.154%. Fenton 和 H_2O_2 试剂氧化性较强往往会降解高分子量的有机质,相对而言,低分子量有机质的溶解性有助于其释放;此外,两种氧化剂可能会更大程度地破坏有机胶体,使多种有机质组分(蛋白质、多糖等)从沉积物中释放出来^[1];Fenton 体系的氧化性更高,有机质可能得到彻底矿化,再加上 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 形成的胶体可能吸附有机质,因此其释放量相对较少. 沉积物中高含量的有机质是水体反复黑臭的原因之一, Fenton 氧化能快速有效地削减沉积物中有机质含量,但在处理过程中造成的有机质向水体的释放是需要关注的(后续需加强其矿化). 值得强调的是,要削减黑臭沉积物中 C/N 等的含量,除了以气态形式逸出,必定会伴随着向上覆水的转移。

2.3.3 覆水后沉积物营养盐含量变化及累计释放量 覆水后对照组沉积物 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量在前 20 d 内由 0.748 g/kg 下降到 0.347 g/kg,在第 28 天时为 0.539 g/kg(图 5a); Fenton 体系前 8 d 从 1.061 g/kg 下降至 0.626 g/kg,之后出现上升,至第 20 天达到最大值(1.318 g/kg),在第 28 天为 1.021 g/kg; H_2O_2 体系前 4 d 含量从 0.448 g/kg 下降至最低值 0.354 g/kg,之后又有所上升,第 8 天后变化不大,稳定在 0.442 g/kg 左右. 结合 2.2.2 节的内容, H_2O_2 对有机氮的分解量很少,产生的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 也很少,覆水后 H_2O_2 体系沉积物 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量与对照组无显著差异($P>0.05$);而 Fenton 体系覆水后沉积物仍含有较多 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (与对照组有显著差异($P<0.05$)). 从 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 累计释放量来看(图 5c): Fenton 体系> H_2O_2 体系>对照组. 对照组释放量为 0.024 g,占覆水前沉积物 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量的 2.56%; Fenton 体系释放了 0.445 g,约占 17.32%; H_2O_2 体系释放了 0.053 g,约占 3.87%. Fenton 氧化沉积物会造成较多的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放。

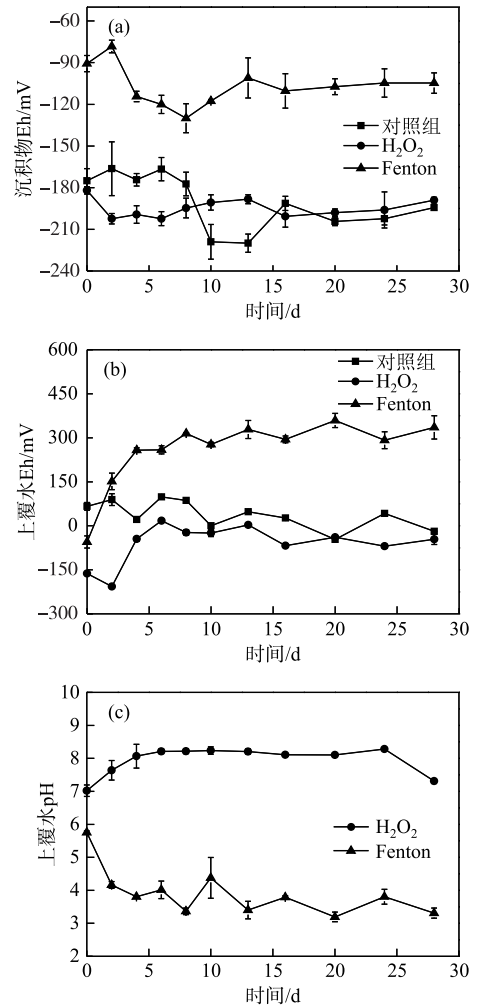


图3 覆水后沉积物与上覆水 Eh(a 和 b) 和上覆水 pH(c) 的变化($T=28^\circ\text{C}$)

Fig.3 Changes of Eh of the sediment and overlying water (a and b) and pH (c) of overlying water ($T=28^\circ\text{C}$)

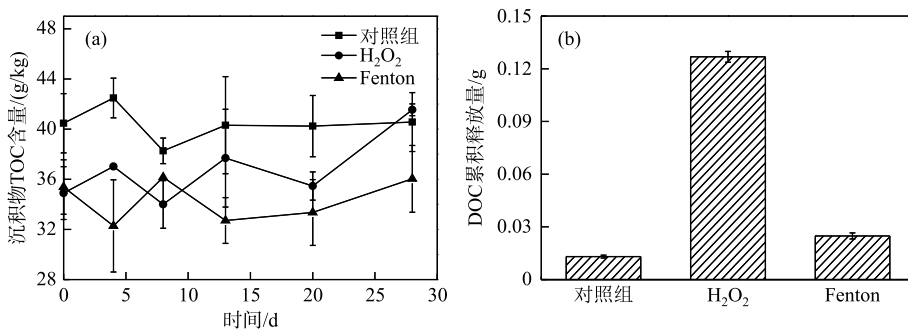


图4 覆水后沉积物 TOC 含量的变化(a) 和 DOC 累积释放量(b) ($T=28^{\circ}\text{C}$)

Fig.4 Change of TOC content (a) in the sediment and cumulative release of DOC (b) after covering water ($T=28^{\circ}\text{C}$)

覆水后的沉积物 NO_3^- -N 含量变化如图 5b 所示. 对照组 NO_3^- -N 含量随时间呈上升趋势, 在第 28 天达到最大值(0.156 g/kg), 可能是由上覆水带来的溶解氧使沉积物-水界面处硝化细菌活跃发生硝化反应; Fenton 体系在 28 d 内沉积物 NO_3^- -N 含量基本保持在 0.144 g/kg 左右; H_2O_2 体系基本稳定在 0.155 g/kg 左右. Fenton 体系氧化沉积物后产生的 NO_3^- -N 比 H_2O_2 体系的多, 但覆水后, Fenton 体系沉积物 NO_3^- -N 含量与 H_2O_2 体系无显著差异($P>0.05$). 并且在覆水 13 d 后, Fenton 和 H_2O_2 体系沉积物中 NO_3^- -N 含量与对照组接近, 氧化产生的 NO_3^- -N 基本被消耗掉(包括释放到水中). 3 个体系的 NO_3^- -N 累积释放量分别为: Fenton 体系 $>$ H_2O_2 体系 $>$ 对照组(图 5d). 对照组释放了 0.012 g, 释放量占覆水前沉积物 NO_3^- -N 含量的 10.51% (由于对照组沉积物在覆水后 NO_3^- -N 含量呈上升趋势, 其计算的占比会偏大); Fenton 体系释放了 0.053 g, 释放量占比为 7.32%; H_2O_2 体系释放了 0.017 g, 释放量占比为 4.51%. 相对于 NH_4^+ -N, 经 Fenton 和 H_2O_2 处理后的沉积物产生的 NO_3^- -N 含量总体较少, 向水体释放的量较小.

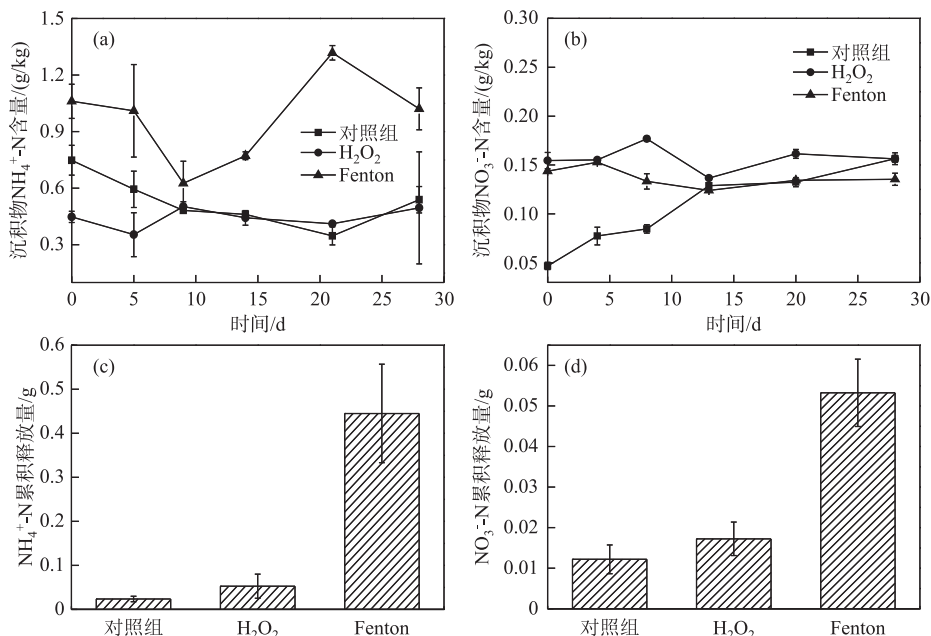


图5 覆水后沉积物 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 含量的变化(a 和 b) 与累积释放量(c 和 d) ($T=28^{\circ}\text{C}$)

Fig.5 Changes of NH_4^+ -N and NO_3^- -N contents (a and b) in the sediment and cumulative releases(c and d) ($T=28^{\circ}\text{C}$)

覆水后沉积物的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量变化如图 6 所示. 覆水后对照组沉积物的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量在 0.011~0.026 g/kg 之间; Fenton 体系在前 4 d 有微弱的增加, 之后保持在 0.003 g/kg 左右; H_2O_2 体系在前 8 d 从 0.022 g/kg 下降至最小值 0.014 g/kg, 之后开始增加, 在第 28 天含量为 0.027 g/kg, 且与对照组无显著差异 ($P>0.05$), 而 Fenton 体系始终保持低于对照组 ($P<0.05$). $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的累计释放量因上覆水样品损坏而无法确定. 但根据覆水前、后沉积物中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量及其变化情况可以推断, Fenton 试剂可以钝化反应产生的磷, 使沉积物中活性磷减少.

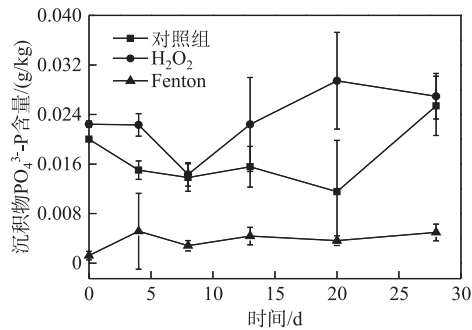


图 6 覆水后沉积物 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量的变化 ($T=28^\circ\text{C}$)

Fig.6 Change of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ content in the sediment after covering water ($T=28^\circ\text{C}$)

3 讨论

用 Fenton 氧化法处理黑臭沉积物 1 周, 其性质发生明显的变化; 在加入上覆水的后期观察中也呈现一定规律. Fenton 体系的强氧化性能明显提高沉积物与上覆水的 Eh, 沉积物 Eh 从 -170.67 mV 提高到 -100 mV 左右, 上覆水稳定在 300 mV 左右. 但由所投化学药剂 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 性质和反应产物如 CO_2 、有机酸等的影响使上覆水呈酸性 (pH 在 3.0~4.5 间).

Fenton 体系中 H_2O_2 的投加量为体系中沉积物有机质完全矿化理论 H_2O_2 用量的 20%, 经 Fenton 氧化后, 沉积物中 TOC 的去除率为 22.14%; 并且, Fenton 试剂对有机质的降解速度很快, 在处理的第 1~3 天便能有明显的效果. 从有机质去除率和降解速率看, 投加的 H_2O_2 得到有效、充分的利用且发生了 Fenton 反应, 也表明本实验的投加方式适用于沉积物处理. Fenton 体系在 7 d 内能大幅度减少沉积物 AVS 含量, 对 AVS 的去除率达 95.22%, 但由于 Eh 仍处于还原条件, 硫酸盐在硫酸盐还原菌作用下容易再生 AVS, 使沉积物 AVS 含量回升. 以本实验投加量一次处理沉积物仅减少 22.14% 的有机质, 也可能是限制沉积物氧化状态进一步提升的原因. 对于严重黑臭的河道, 在经济与相对安全的投药量下, 可能需要加大氧化剂的投加量或多次投加才能有效削减沉积物中的有机质, 使水体黑臭减缓并且防止水体反复黑臭.

此外, Fenton 试剂能有效氧化有机氮和削减活性磷. 在 Fenton 氧化过程中, 大量有机氮转化为无机氮, 并造成较大的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放, 其中由氧化产生的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 仍残留一部分在沉积物中; NO_3^- 是容易被微生物利用的电子受体, 因而沉积物中由氧化产生的 NO_3^- 基本被消耗或释放到上覆水中, 而释放到上覆水中的 NO_3^- 在一定时间后可被充分降解. 在 Yamada 等^[26] 用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 处理富营养化水库沉积物的微观实验中, 短期内 (85 d) 也发生了较高的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (约 0.0045 g/L) 和 NO_3^- (0.253 g/L) 释放并造成生物毒性, 但 145 d 后两者浓度均发生下降且接近对照组, 一定程度上说明, 由无机氮释放引起的不利影响是暂时的. 由于 Fenton 体系通过改变 Eh 和引入 Fe 元素等减少了沉积物 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量, Fenton 体系很可能促进了溶解态磷向颗粒态磷转化, 在无较强扰动下, Fenton 体系能持久地固定沉积物的溶解性磷.

相对于 Fenton 试剂, H_2O_2 对沉积物中有机质和 AVS 的去除有类似的作用, 但对有机氮的去除和溶解性磷的削减不如 Fenton 试剂; 剩余有机质的氧化状态也没有 Fenton 试剂高, 导致 H_2O_2 氧化后, 沉积物与上覆水 Eh 提升不明显, 这与孙远军等^[8] 的研究结果一致. 在其他化学修复药剂 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaO_2 和 KMnO_4 等) 中, 其修复机理主要针对的是黑臭物质和营养盐本身, 其中 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 表现出更多的优势, 通过投加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 能促进硫自养反硝化过程, 达到 C、N、S 的同步去除, 对沉积物溶解性磷、重金属含量、生物毒性均

有降低作用^[27],但其处理时间较长. Fenton 氧化法则具有快速氧化有机质的优势,沉积物有机质的快速削减可防止其对水体溶解氧的长期消耗,改善沉积物氧化还原环境,从而抑制黑臭物质的产生.

综合以上, Fenton 试剂能够快速氧化黑臭水体沉积物中的有机碳、氮和钝化溶解性磷;由于沉积物中有有机质的快速分解,产生的有机酸和氨氮会释放到水中,导致水体 pH 下降,氨氮浓度升高. 值得注意的是,沉积物中 C、N、S 等污染物的削减除了以气态形式逸出,其向上覆水的转移也是必然过程. 为此,可将 Fenton 氧化法与其他技术联用,如结合生物法,投加微生物菌剂加强水体中的硝化与反硝化过程,让氮以 N₂ 的形式离开水体,使氮营养盐得到真正有效的削减. Fenton 氧化法作为高级氧化技术,在有机污染废水和土壤修复中的应用很广泛,而在黑臭水体沉积物修复中研究较少,在后续研究中,还需进一步考察 Fenton 氧化后沉积物的生物毒性和生物生态功能等的变化,评估该修复技术的处理效益,加强与其他修复技术的联合,为黑臭水体治理提供新思路. 另外,需要加强试剂投加装置的研发,使 Fenton 试剂在带水条件下能简便、精准投加,才能拓展 Fenton 氧化技术在黑臭水体控制的实际应用.

4 结论

本研究初步探讨了 Fenton 氧化法对黑臭水体沉积物的修复效果,研究表明:在 Fenton 体系中 H₂O₂ 投加量为体系中沉积物有机质完全矿化理论 H₂O₂ 用量的 20%, Fe²⁺:H₂O₂ (摩尔比) 为 0.5:1 时,氧化剂被充分利用,且快速氧化沉积物中的有机质和有机氮,在第 1 天去除了 22.14% 的 TOC 和 87.60% 的 TON;能钝化溶解活性磷,使沉积物中 PO₄³⁻-P 减少. 另外, Fenton 体系的强氧化性能将沉积物 Eh 从 -170.67 mV 提高到 -100 mV,上覆水稳定在 300 mV 左右;由于沉积物中氧化产物的影响使上覆水呈酸性,含有较多的氨氮. Fenton 体系的处理效果优于 H₂O₂ 体系,相对于其他常用氧化剂, Fenton 体系对有机污染物的降解效率高且氧化彻底. 为进一步加强水体氮营养盐的削减可联用生物法,强化微生物的降解作用,使氮营养盐得到有效的去除. 致谢:本实验上覆水累积释放量转换由中国科学院南京地理与湖泊研究所博士研究生文帅龙师兄指导完成,对此表示衷心感谢.

5 参考文献

- [1] Li K, Yang M, Peng JF *et al.* Rapid control of black and odorous substances from heavily-polluted sediment by oxidation: Efficiency and effects. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, **13**(6): 1-11. DOI: 10.1007/s11783-019-1171-y.
- [2] Xu LF, Deng SL, Chen JX *et al.* River sediment pollution and its control and restoration. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, (10): 1708-1715. [许炼烽, 邓绍龙, 陈继鑫等. 河流底泥污染及其控制与修复. 生态环境学报, 2014, (10): 1708-1715.]
- [3] Niu MQ, Su YG, Qiao YB *et al.* Remediation effect of microbial method on black and odorous water sediment. *Guangzhou Chemical Industry*, 2019, **47**(23): 125-126, 140. [牛美青, 苏玉更, 乔永波等. 微生物法对黑臭水体底泥的修复作用. 广州化工, 2019, **47**(23): 125-126, 140.]
- [4] Ling F, Liu B, Wang GX *et al.* The role of aeration in reducing internal NH₄-N release from polluted urban river channel. *J Lake Sci*, 2013, **25**(1): 23-30. DOI: 10.18307/2013.0104. [凌芬, 刘波, 王国祥等. 曝气充氧对城市污染河道内源铵态氮释放的控制. 湖泊科学, 2013, **25**(1): 23-30.]
- [5] Li WP, Zhang SK, Li XG *et al.* Study on the restoration of black-odorous sediment by low-dosages calcium nitrate combined with hypoxic aeration. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(4): 940-948. [李卫平, 张少康, 李晓光等. 低剂量硝酸钙联合低氧曝气对黑臭底泥的修复探究. 环境科学研究, **33**(4): 940-948.]
- [6] Guo WC, Xu B, Wang CY *et al.* Research status and development of black odor river body treatment technology. *Technology of Water Treatment*, 2018, **44**(8): 1-5. [郭炜超, 徐斌, 王趁义等. 黑臭河水体治理技术研究现状与进展. 水处理技术, 2018, **44**(8): 1-5.]
- [7] Bo T, Ji M. The advance of control techniques for internal pollution. *Ecology and Environment Sciences*, 2017, **26**(3): 514-521. [薄涛, 季民. 内源污染控制技术研究进展. 生态环境学报, 2017, **26**(3): 514-521.]
- [8] Sun YJ, Li XP, Huang TL. The mechanism on preventing phosphorus releasing from sediments. *China Environmental Science*, 2008, **28**(8): 764-768. [孙远军, 李小平, 黄廷林. 稳定剂控制底泥中磷元素释放的机理性研究. 中国环境科学, 2008, **28**(8): 764-768.]
- [9] Pazos M, Iglesias O, Gómez J *et al.* Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic-Fenton technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, **19**(3): 932-937. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.11.010.

- [10] Vidal J, Huiliñir C, Salazar R. Removal of organic matter contained in slaughterhouse wastewater using a combination of anaerobic digestion and solar photoelectro-Fenton processes. *Electrochimica Acta*, 2016, **210**: 163-170. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.064.
- [11] Cheng M, Zeng GM, Huang DL *et al.* Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **284**: 582-598. DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.001.
- [12] Zeng XF, Twardowska I, Wei SH *et al.* Removal of trace metals and improvement of dredged sediment dewaterability by bioleaching combined with Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **288**: 51-59. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.017.
- [13] Chen ZY, Wang GX, Yang F *et al.* Effect of Fenton reagents on degradation of black-odor water in eutrophic water. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, **6**(5): 1591-1594. [陈正勇, 王国祥, 杨飞等. Fenton 试剂对富营养化湖水黑臭的氧化降解作用. 环境工程学报, 2012, **6**(5): 1591-1594.]
- [14] Zhao Z, Jiang X, Wu YG *et al.* Distribution characteristics of acid volatile sulfide and bioavailability evaluation of heavy metals in sediments of Lake Taihu. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, **31**(12): 2714-2722. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2011.12.022. [赵铮, 姜霞, 吴永贵等. 太湖沉积物酸可挥发性硫化物分布特征及重金属生物有效性评价. 环境科学学报, 2011, **31**(12): 2714-2722.]
- [15] Agricultural Chemistry Committee of Chinese Soil Society ed. Methods for routine analysis of soil agricultural chemistry. Beijing: Science Press, 1983. [中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1983.]
- [16] Editorial Board of "Monitoring and analysis methods of water and wastewater", Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China ed. Monitoring and analysis methods of water and wastewater; fourth edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. [国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法: 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.]
- [17] Yang Y, Liu QG, Hu ZJ *et al.* Spatial distribution of sediment carbon, nitrogen and phosphorus and pollution evaluation of sediment in Taihu Lake Basin. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(12): 3057-3064. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0710. [杨洋, 刘其根, 胡忠军等. 太湖流域沉积物碳氮磷分布与污染评价. 环境科学学报, 2014, **34**(12): 3057-3064.]
- [18] Cieniawski S, Macdonald DD, Ingersoll CG. EPA-905-B02-001-A, A guidance manual to support the assessment of contaminated sediments in freshwater ecosystems. Chicago, Illinois, United States: Great Lakes National Program Office, 2002.
- [19] Sun YJ. A study on sediments contamination and *in-situ* stabilization of urban river [Dissertation]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2009. [孙远军. 城市河流底泥污染与原位稳定化研究[学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2009.]
- [20] Yin HB, Fan CX, Cai YJ. Distribution characteristic and correlation of AVS and SEM in surface sediments of Lake Taihu. *J Lake Sci*, 2008, **20**(5): 585-590. DOI: 10.18307/2008.0506. [尹洪斌, 范成新, 蔡永久. 太湖表层沉积物 AVS 与 SEM 分布特征及相互关系. 湖泊科学, 2008, **20**(5): 585-590.]
- [21] Wang FY, Tang HX. Acid volatile sulfides in aquatic sediments and its effect on sediment quality. *Advances in Environmental Science*, 1997, (1): 1-8. DOI: 10.1007/BF02951625. [王飞越, 汤鸿霄. 水体沉积物中的酸挥发性硫化物 (AVS) 及其对沉积物环境质量的影响. 环境科学进展, 1997, (1): 1-8.]
- [22] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **98**(1): 33-50. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00282-0.
- [23] Gao L, Yang H, Zhou JM. Research progress on phosphorus release from lake sediments. *Soils*, 2004, **36**(1): 12-15, 36. [高丽, 杨浩, 周健民. 湖泊沉积物中磷释放的研究进展. 土壤, 2004, **36**(1): 12-15, 36.]
- [24] Zazo JA, Casas JA, Mohamedano AF *et al.* Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(23): 9295-9302. DOI: 10.1021/es050452h.
- [25] Zhong JC, Fan CX. Advance in the study on the effectiveness and environmental impact of sediment dredging. *J Lake Sci*, 2007, **19**(1): 1-10. DOI: 10.18307/2007.0101. [钟继承, 范成新. 底泥疏浚效果及环境效应研究进展. 湖泊科学, 2007, **19**(1): 1-10.]
- [26] Yamada TM, Sueitt APE, Beraldo DAS *et al.* Calcium nitrate addition to control the internal load of phosphorus from sediments of a tropical eutrophic reservoir: Microcosm experiments. *Water Research*, 2012, **46**(19): 6463-6475. DOI: 10.1016/j.watres.2012.09.018.
- [27] Niu MQ, Su YG, Qiao YB *et al.* Remediation effect of four chemical agents on black and odorous water sediment. *Guangzhou Chemical Industry*, 2019, **47**(24): 48-49, 52. [牛美青, 苏玉更, 乔永波等. 4种化学药剂对黑臭水体底泥的修复作用. 广州化工, 2019, **47**(24): 48-49, 52.]