

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.05.010

微气泡强化臭氧去除污水厂二级出水中的有机物

马振坤^{1,2}, 刘永泽^{1,2}, 张立秋^{1,2}, 封莉^{1,2}, 杜子文^{1,2}

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院 水体污染源控制技术北京市重点实验室, 北京 100083; 2. 北京林业大学环境科学与工程学院 污染水体源控制与生态修复技术北京市高等学校工程研究中心, 北京 100083)

摘要: 以实际污水厂二级出水为处理对象,对比不同臭氧曝气方式(微气泡曝气和常规曝气)对污水中有机物的去除效果,同时考察微气泡对臭氧传质以及自由基产生的强化能力。连续流动态实验结果表明,微气泡曝气(气泡直径 $d=10\sim 150\ \mu\text{m}$)与常规曝气($d>1\ \text{mm}$)分别在30和40 mg/L臭氧投量下达到最佳处理效果(COD $<5\ \text{mg/L}$),此时 O_3/COD (表征去除单位COD所需臭氧量)值分别为1.3和2.2,微气泡曝气可以显著降低处理成本。静态实验结果表明,当臭氧投量为3 mg/min时,微气泡曝气在5 min内可去除90.6%的COD,而常规曝气的去除率仅为75.4%。同时发现,反应过程中微气泡曝气的臭氧利用率达到100%,远高于常规曝气;微气泡曝气使臭氧传质系数从 $0.176\ \text{kmol}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 提高到 $0.335\ \text{kmol}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$, $\cdot\text{OH}$ 产量较常规曝气提高了1.9倍。

关键词: 臭氧氧化; 微气泡; 再生水; 难降解有机物; 臭氧传质; 臭氧利用效率
中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)05-0063-06

Microbubble Enhanced Ozonation for Removing Organic Matters from Secondary Effluent

MA Zhen-kun^{1,2}, LIU Yong-ze^{1,2}, ZHANG Li-qiu^{1,2}, FENG Li^{1,2}, DU Zi-wen^{1,2}

(1. Beijing Key Lab for Source Control Technology of Water Pollution, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Engineering Research Center for Water Pollution Source Control & Eco-remediation, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper compared the performances of different ozone aeration modes (microbubble aeration and conventional aeration) for removing organic matters from secondary effluent of a wastewater treatment plant, and investigated the ability of microbubbles for enhancing ozone mass transfer and hydroxyl radical generation. The continuous flow dynamic experiment results showed that the optimal treatment performances (effluent COD less than 5 mg/L) of microbubble ozonation (bubble diameter of 10–150 μm) and conventional ozonation (bubble diameter greater than 1 mm) were obtained when the dosage of ozone was 30 mg/L and 40 mg/L respectively, and the O_3/COD values (the amount of ozone per unit COD consumption) were 1.3 and 2.2, respectively, indicating that microbubble aeration significantly reduced the treatment cost. The static experiment results showed that the microbubble ozonation removed

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52070014)

通信作者: 刘永泽 E-mail: liuyongze@bjfu.edu.cn

90.6% COD within 5 min when the ozone dosage was 3 mg/min. In contrast, the COD removal rate of conventional ozonation was only 75.4%. In addition, the ozone utilization rate of microbubble aeration reached 100%, which was much higher than that of conventional aeration. The microbubble aeration increased the ozone mass transfer coefficient from 0.176 kmol/(m³·h) to 0.335 kmol/(m³·h), and the yield of ·OH increased by 1.9 times compared to conventional aeration.

Key words: ozonation; microbubble; reclaimed water; refractory organic matter; ozone mass transfer; ozone utilization efficiency

开发利用再生水能有效缓解水资源匮乏、实现水资源的可持续发展。在水资源严重缺乏地区,再生水被用作地下水回灌的重要水源,《城市污水再生利用 地下水回灌水质》(GB/T 19772—2005)规定回灌水应满足 COD<15 mg/L,而二级出水 COD 一般在 20 mg/L 以上,因此需要对这些生物难降解有机物进行深度处理。臭氧氧化是一种简单有效的污水深度处理工艺,但目前仍存在臭氧利用率低、去除单位 COD 所需臭氧量较大等问题^[1]。

臭氧微气泡具有气泡尺寸小(<50 μm)、比表面积大、停滞时间长和内部压力高等特点^[2],在提高臭氧利用率、强化臭氧工艺处理效果方面具有非常大的潜力。已有研究表明,臭氧微气泡可去除增塑剂废水中约 94% 的 COD^[3],还可将石化废水中 COD 的去除率由 45% 提高到 70%^[4],此外臭氧微气泡对除草剂如阿特拉津、人工合成药物等微量有机污染物也有不同程度的强化去除作用^[5-6]。然而,在再生水深度处理领域,臭氧微气泡对有机物的去除效能、强化机制和有机物的转化规律等尚不清晰。为此,笔者以城市污水厂二级出水为处理对象,通过连续流实验考察臭氧微气泡去除二级出水中 COD 的效能,分析其强化去除机理,以及氧化过程中有机物种类和含量的变化规律,旨在为微气泡臭氧氧化工艺在再生水深度处理领域的应用提供参考。

1 材料和方法

1.1 实验用水

实验用水取自北京市某污水处理厂二级出水,其 COD 为 20~45 mg/L、BOD₅ 为 0.62 mg/L、BOD₅/COD 为 0.02~0.03、TOC 为 10~15 mg/L、UV₂₅₄ 为 0.1~0.18 cm⁻¹、SS 为 5~10 mg/L、pH 为 7.2~7.5。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示。臭氧由氧气通入臭氧发生器制得,微气泡由负压微气泡发生器产生,其原

理是利用离心泵创造负压,经负压吸气-高压溶气释放产生微气泡。臭氧氧化反应器的直径为 7 cm、高为 90 cm,有效容积为 3 L。反应过程中调节臭氧发生器的功率控制气态臭氧浓度为 15~50 mg/L,反应器采用上进下出的运行方式。由蠕动泵控制进水流量为 200 mL/min,水力停留时间(HRT)为 15 min。微气泡发生器从距反应器底部 10 cm 处抽水后与气体混合制成微气泡混合水,之后从反应器上部通入,污水回流比为 250%。实验过程中臭氧尾气由 2% 的 KI 溶液吸收。

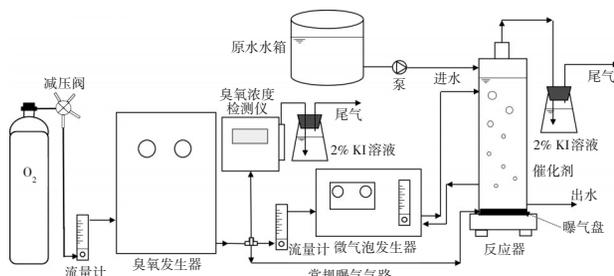


图 1 实验装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

1.3 分析项目与方法

将微气泡发生器产生的微气泡通入 0.2 mm×2 mm 扁平毛细管并进行显微拍照,然后使用 ImageJ 对拍摄的显微图像进行分析,计算微气泡数量及尺寸。采用靛蓝法测量溶液中的臭氧浓度,根据双膜理论计算臭氧的传质速率^[7],计算公式如下:

$$\ln\left[\frac{C_s}{C_s - C}\right] = K_{La}t \quad (1)$$

式中: C_s 为饱和臭氧浓度, mg/L; C 为臭氧浓度, mg/L; K_{La} 为臭氧传质系数, kmol/(m³·h)。

气态臭氧浓度采用碘化钾吸收法测定; COD 使用多参数水质测定仪、采用重铬酸钾法测定; BOD₅ 采用稀释与接种法测定; UV₂₅₄ 采用紫外分光光度计测定; 三维荧光光谱采用荧光分光光度计测定; 有机物分子质量分布采用高效液相色谱仪(凝胶色谱

柱,水样先经0.45 μm滤膜过滤)测定。

2 结果与讨论

2.1 连续流微气泡臭氧工艺的处理效果

实验过程中改变臭氧投加量,分别以含15、20、30、40和50 mg/L臭氧的气体曝气,考察微气泡曝气和普通曝气条件下臭氧氧化工艺对污水中COD的去除效果,结果如图2所示。进水COD为20~30 mg/L,当臭氧投加量为15 mg/L时,常规曝气出水COD稳定在15 mg/L左右,去除率为35.9%;而微气泡曝气可以将出水COD降至13 mg/L以下,去除率提高至48.7%。随着臭氧投加量提高到20 mg/L时,常规曝气和微气泡曝气的COD去除率分别增加至51.8%和63.9%。当臭氧投加量增加到30 mg/L时,微气泡曝气的COD去除率得到了显著提高,达到85%,出水COD<5 mg/L,而常规曝气在臭氧投加量提高到40 mg/L时才能达到此效果。但随着臭氧投加量的继续提高,处理效果反而变差,这可能是由于此时水中溶解态臭氧浓度过高,其会与有机物竞争消耗溶液中的·OH^[8],从图2可以看出,此时微气泡曝气对COD的去除率降低程度更明显,这可能是微气泡提高了溶解态臭氧浓度所致。

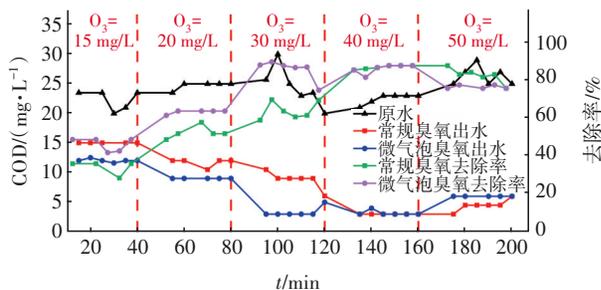


图2 微气泡曝气和常规曝气条件下臭氧氧化工艺对COD的去除效果

Fig.2 Removal of COD by microbubble ozonation and conventional ozonation processes

臭氧工艺中去除单位COD所需臭氧量(O_3/COD)可反映工艺运行效率,不同曝气条件下 O_3/COD 的变化情况如图3所示。可知,当臭氧投加量<40 mg/L时微气泡曝气的 O_3/COD 值均低于常规曝气,这说明微气泡能提高臭氧利用率或者强化臭氧氧化工艺对有机物的降解效率。随着臭氧投加量提高到40 mg/L,微气泡臭氧与常规臭氧工艺的 O_3/COD 值均升至2.0以上,说明在此臭氧投量下微气泡未显示出对臭氧工艺的强化效果。继续提高臭

氧投加量至50 mg/L时,微气泡臭氧与常规臭氧工艺的 O_3/COD 值均继续升高,且微气泡臭氧工艺的升高幅度高于常规臭氧工艺,这可能是由于溶解态臭氧竞争消耗·OH所导致的臭氧无用消耗。

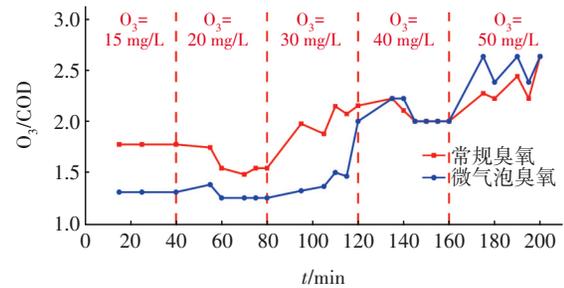


图3 微气泡臭氧与常规臭氧工艺中 O_3/COD 值的变化情况

Fig.3 Change of O_3/COD values in microbubble ozonation and conventional ozonation processes

在30 mg/L臭氧投加量下,微气泡臭氧工艺达到了最佳出水水质效果,此时经常规臭氧工艺处理后, UV_{254} 从0.162 cm^{-1} 降至0.052 cm^{-1} ,而经微气泡臭氧处理后则降至0.040 cm^{-1} ;常规臭氧和微气泡臭氧工艺将TOC从8.213 mg/L分别降至4.930和4.791 mg/L;此外,经过常规臭氧工艺和微气泡臭氧工艺处理后 BOD_5 均有显著提高, BOD_5/COD 由0.03分别提高到0.41和0.20,提高了二级出水中残留难降解有机物的可生化性。

2.2 臭氧微气泡特性

臭氧微气泡由微气泡发生器产生后通入污水中,污水立即变为乳白色,30 s后变回透明,但水中仍然悬浮着大量气泡,而在此过程中并未观察到气泡在表面破裂导致气体逸散的现象。在高倍显微镜下,利用毛细管转移气泡水进行拍照,对所获得的100张微气泡图片使用ImageJ软件测量气泡直径并计数,得到微气泡的粒径分布。结果显示,微气泡的粒径主要分布在10~150 μm之间,占全部气泡的97.02%,其中10~50 μm占35.64%、50~100 μm占42.57%、100~150 μm占18.81%。而常规臭气工艺的气泡粒径在1 mm以上,气泡直接穿过水体并从液面逸出。

2.3 微气泡对臭氧氧化降解有机物的强化机制

结合连续流实验结果,以100 mL/min流量持续投加含30 mg/L臭氧的气体(即臭氧投加量为3 mg/min)开展非连续流实验,对COD的去除效果如图4(a)所示。可知,微气泡臭氧在反应5 min时将水中COD降至3.7 mg/L,随后进入慢速反应进一步去除

COD直至几乎无法检出。而常规工艺5 min时只能将COD降至10.53 mg/L,之后经过25 min的慢速反应降至5.26 mg/L,表明微气泡能明显促进臭氧对难降解有机物的去除。促进作用主要是通过提高臭氧传质效率和利用率以及强化臭氧产生自由基两方面来实现。臭氧利用率的变化如图4(b)所示,微气泡臭氧的利用率在40 min反应时间内一直维持在100%,而常规曝气在5 min之前的臭氧利用率为100%,之后逐渐下降至30%左右。

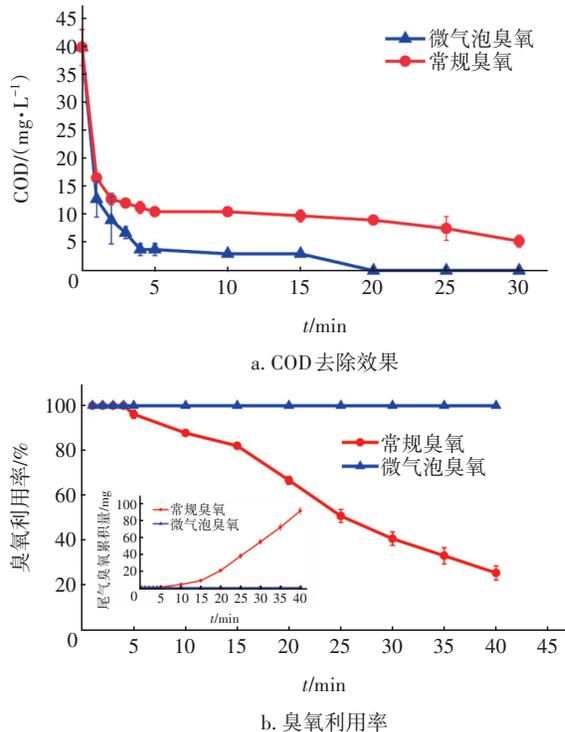


图4 不同臭氧工艺对COD的去除效果及臭氧利用率
Fig.4 COD removal effect and ozone utilization rate in different ozonation processes

为了明确微气泡对臭氧传质和臭氧分解产生·OH的影响,本研究依据双膜理论,检测水中臭氧浓度变化以及饱和臭氧浓度,分别计算常规曝气和微气泡曝气的传质速率常数 K_{La} 。结果表明。微气泡将臭氧传质系数从0.176 $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 提高至0.355 $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$,提高了1倍。

由于微气泡的塌陷可胁迫臭氧分解产生·OH,采用竞争动力学方法,以对氯苯甲酸(P)为指示剂,在污水厂二级出水的背景水体中,通过检测指示剂P的降解情况来计算·OH的累积量^[9]。在实际水体中,·OH由指示剂P和其他水体背景成分共同消耗。由于水体成分复杂,计算过程中将水体背景成分作

为整体计算,用 S_i 表示。·OH的消耗速率满足以下公式:

$$-\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = -\sum k_i[S_i][\cdot\text{OH}] + k_p[P][\cdot\text{OH}] \quad (2)$$

式中: $\sum k_i[S_i]$ 表示背景成分的·OH捕获能力。在实际水体中指示剂P投量很低, $k_p[P] \ll \sum k_i[S_i]$,因此·OH稳态浓度可以由式(2)简化计算:

$$-\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = \sum k_i[S_i][\cdot\text{OH}]_{ss} \quad (3)$$

对式(3)积分:

$$[\Delta \cdot\text{OH}]_t = \int [\cdot\text{OH}]_{ss} dt \times \sum k_i[S_i] \quad (4)$$

式中: $\int [\cdot\text{OH}]_{ss} dt$ 为·OH的CT值,通过检测指示剂P的降解情况计算得到,如式(5)所示。

$$\int [\cdot\text{OH}]_{ss} dt = \ln \frac{p_0}{p_t} / k_p \quad (5)$$

式(4)和式(5)联立:

$$\Delta[\cdot\text{OH}] = \frac{1}{k_p} \ln \frac{p_0}{p_t} \times \sum k_i[S_i] \quad (6)$$

式中: $\Delta[\cdot\text{OH}]$ 为·OH的累积量; k_p 和 k_i 分别为指示剂P和水体背景成分 S_i 与·OH的二级反应速率常数; p_0 为指示剂P的初始浓度; p_t 为指示剂P在 t 时刻的浓度; $\sum k_i[S_i]$ 可由竞争动力学方法测得,在该方法中,利用UV- H_2O_2 作为·OH产生源,·OH产生量可由式(7)计算得到。

$$\Delta[\cdot\text{OH}] = r_{\cdot\text{OH}} \times t = \Phi_{\cdot\text{OH}} I_0 f_{\text{H}_2\text{O}_2} (1 - e^{-2.303 \cdot b \cdot A_{\text{体系}}}) t \quad (7)$$

式中: $\Phi_{\cdot\text{OH}}$ 为·OH量子产率,取1.0; I_0 为紫外光强,在本实验中为 $7.76 \times 10^{-8} \text{ E/s}$; $f_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为 H_2O_2 的吸光比例,即反应体系中 H_2O_2 吸光度与水体背景吸光度之比; b 为光程长,在本实验中为4 cm; $A_{\text{体系}}$ 为反应体系的吸光度; t 为反应时间,s。

由式(7)计算UV- H_2O_2 反应体系在每个时刻的·OH产量,同时检测对应时刻下指示剂的降解情况,结合式(6)便可以计算出背景成分的·OH捕获能力 $\sum k_i[S_i]$,经计算本研究所用污水厂二级出水的 $\sum k_i[S_i]$ 值为 $(1.0 \pm 0.07) \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$,该值与文献报道的相当^[10]。

·OH累积量随时间的变化如图5所示,微气泡臭氧的·OH产生量较常规臭氧提高了1.9倍。综上所述,微气泡可以通过提高臭氧传质和·OH产量来强化臭氧对COD的去除效果。

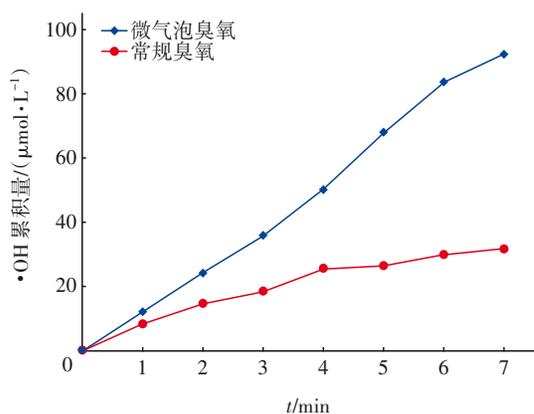


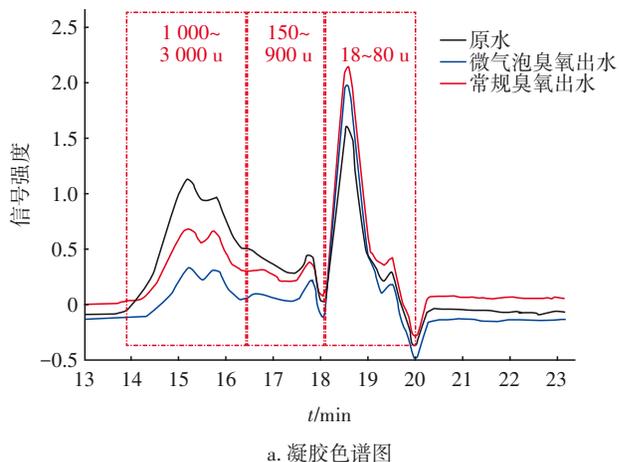
图5 不同臭氧工艺的·OH累积量

Fig.5 ·OH accumulation of different ozonation processes

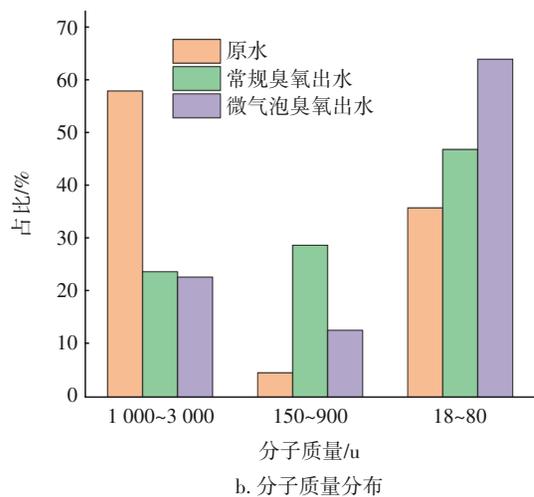
2.4 微气泡臭氧氧化后有机物特征变化

2.4.1 分子质量分布的变化

采用凝胶色谱分析进水和两种臭氧工艺出水中有机的分子质量分布变化,结果如图6所示。



a. 凝胶色谱图



b. 分子质量分布

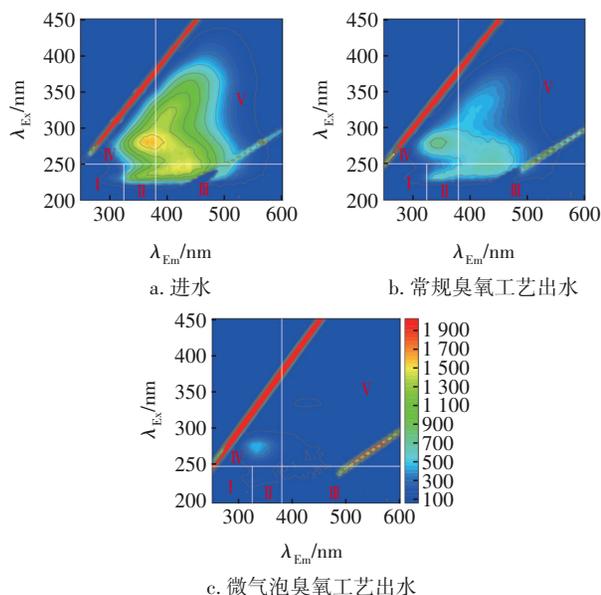
图6 有机物的分子质量分布变化

Fig.6 Change of molecular weight distribution of organic matters

由图6可知,二级出水中有机物分子质量主要分布在3000 u以下,经两种臭氧工艺处理后,在总峰面积减小的前提下大分子有机物显著减少,小分子有机物占比均有所增加,这表明臭氧将二级出水中的大分子有机物氧化并转化为小分子有机物。相对于常规臭氧工艺,在相同臭氧投量和停留时间下,微气泡臭氧工艺出水在所有分子质量区域内的峰面积都更小,其中分子质量在1000 u以上的峰面积降低更明显,这说明微气泡曝气对所有分子质量有机物的降解均表现出增强效果,其中对分子质量相对较大有机物的强化去除效果更显著。

2.4.2 有机物荧光特性变化

进水和两种臭氧工艺出水的三维荧光光谱分析结果如图7所示。



a. 进水

b. 常规臭氧工艺出水

c. 微气泡臭氧工艺出水

图7 进水和两种臭氧工艺出水的三维荧光光谱

Fig.7 3D fluorescence spectra of influent and effluent from two ozonation processes

根据有机物的荧光特性将图谱划分为5个区域^[11],从图7可以看出,污水厂二级出水中的有机物成分较为复杂,其中微生物代谢产物($\lambda_{Ex} > 250 \text{ nm}$, $\lambda_{Em} < 350 \text{ nm}$)含量最高,这一区域主要荧光物质是氨基酸、核糖核酸之类的含氨基的微生物降解产物^[12]和一些含羟基的有机物。这些含氮有机物与臭氧的反应速率较慢,图7(b)显示,经常规臭氧工艺处理后出水中依然含有大量有机物,其中微生物代谢产物含量最高。而经微气泡臭氧工艺处理后出水中包括微生物代谢产物在内的所有有机物含量均

低于常规臭氧工艺出水,这说明微气泡曝气能够强化对二级出水中臭氧难降解有机物的去除。

3 结论

① 微气泡臭氧可以显著强化去除二级出水中的COD,在臭氧投加量为30 mg/L时,COD去除率从64%提高到85%,出水COD<5 mg/L,满足《城市污水再生利用 地下水回灌水质》(GB/T 19772—2005)要求;去除单位COD所需臭氧量(O_3/COD)由1.5~2.2降至1.2~1.5,显著降低了处理成本。

② 微气泡能够提高臭氧利用率、传质效率和·OH产生量,运行过程中臭氧利用率始终维持在100%;与常规臭氧工艺相比,微气泡将臭氧传质系数从0.176 kmol/($m^3 \cdot h$)提高到0.335 kmol/($m^3 \cdot h$),·OH累积量提高1.9倍。

③ 微气泡臭氧可以加快二级出水中分子量在1 000 u以上有机物的去除,并将其转化为小分子有机物;三维荧光光谱分析表明,微气泡臭氧工艺出水中包括臭氧难降解有机物在内的所有有机物含量均显著低于常规臭氧工艺出水。

参考文献:

- [1] WANG J L, CHEN H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: recent advances and perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135249.
- [2] LI X L, WANG Y L, ZENG B L, *et al.* Plasmonic microbubble dynamics in binary liquids [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11 (20): 8631–8637.
- [3] WAN X H, ZHANG L, SUN Z G, *et al.* Treatment of high concentration acid plasticizer wastewater by ozone microbubble oxidation [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, 231(7): 367.
- [4] JOTHINATHAN L, CAI Q Q, ONG S L, *et al.* Organics removal in high strength petrochemical wastewater with combined microbubble-catalytic ozonation process [J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 127980.
- [5] LIU Y S, WANG S, SHI L F, *et al.* Enhanced degradation of atrazine by microbubble ozonation [J].

Environmental Science: Water Research & Technology, 2020, 6(6): 1681–1687.

- [6] LEE Y G, PARK Y, LEE G, *et al.* Enhanced degradation of pharmaceutical compounds by a microbubble ozonation process: effects of temperature, pH, and humic acids [J]. *Energies*, 2019, 12 (22): 4373.
- [7] WANG B, SHI W, ZHANG H, *et al.* Promoting the ozone-liquid mass transfer through external physical fields and their applications in wastewater treatment: a review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021. DOI:10.1016/j.jece.2021.106115.
- [8] BELTRÁN F J. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems* [M]. New York: Lewis Publishers, 2003.
- [9] 刘永泽. 高级氧化过程中OH·和SO₄^{·-}定量分析及溴代副产物生成规律研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2015.
LIU Yongze. Research on OH· and SO₄^{·-} Quantitative Determination and Brominated Byproducts Formation in Advanced Oxidation Processes [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015 (in Chinese).
- [10] MIKLOS D B, HARTL R, MICHEL P, *et al.* UV/H₂O₂ process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents [J]. *Water Research*, 2018, 136: 169–179.
- [11] LI L, WANG Y, ZHANG W, *et al.* New advances in fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy for the characterization of dissolved organic matter in drinking water treatment: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122676.
- [12] HUO S L, XI B D, YU H L, *et al.* Characteristics and transformations of dissolved organic nitrogen in municipal biological nitrogen removal wastewater treatment plants [J]. *Environmental Research Letters*, 2013, 8(4): 044005.

作者简介:马振坤(1998—),男,河南驻马店人,硕士研究生,主要研究方向为污水的深度处理。

E-mail:Ma_ZKun@163.com

收稿日期:2021-10-16

修回日期:2022-01-17

(编辑:刘贵春)