

论述与研究

## 微纳米气泡曝气提升臭氧/生物活性炭工艺的处理效能

史丽芳, 王越, 李攀

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要:** 将微纳米气泡曝气技术与臭氧/生物活性炭工艺结合,探讨了该组合工艺与传统臭氧/生物活性炭工艺在处理效能方面的差异。依托小试活性炭柱装置,分别采用微纳米气泡曝气技术和普通曝气技术进行32 d的连续流试验。结果表明,在臭氧氧化阶段微纳米气泡臭氧氧化对 $UV_{254}$ 的去除率为60%,而大气泡臭氧氧化对 $UV_{254}$ 的去除率为29%。在生物活性炭(BAC)处理阶段,与大气泡曝气培养的活性炭柱相比,微纳米气泡曝气培养的活性炭柱对TOC的去除效果更好。微纳米气泡曝气的活性炭柱出水消毒副产物生成势低于大气泡曝气的活性炭柱,两种不同曝气方式的活性炭柱出水消毒副产物相对含量与出水 $COD_{Mn}$ 的相对值有密切关系,而进水则无此关系。微纳米气泡曝气的活性炭柱中微生物群落的物种丰富度和均匀度均高于大气泡曝气的活性炭柱,即微纳米气泡曝气方式影响了活性炭柱中微生物的群落结构。

**关键词:** 微纳米气泡; 臭氧; 生物活性炭;  $COD_{Mn}$ ; 消毒副产物; 微生物群落结构

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)19-0001-05

## Improvement of Treatment Efficiency of Ozonation – Biological Activated Carbon Process by Microbubble Aeration Technology

SHI Li-fang, WANG Yue, LI Pan

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The difference of effects between the ozonation – biological activated carbon ( $O_3$ /BAC) process combined with microbubble aeration and the conventional  $O_3$ /BAC process was discussed. Based on an activated carbon column device, the pilot-scale test of 32 days was carried out by using microbubble aeration and conventional bubble aeration respectively. The results showed that in the process of ozonation, the removal rate of  $UV_{254}$  by microbubble ozonation oxidation was 60%, while that by conventional bubble ozonation oxidation was 29%. Compared with the activated carbon column cultured by conventional bubble aeration, the activated carbon column cultured by microbubble aeration had better removal effect on TOC. The formation potential of disinfection by-products (DBPs) of activated carbon column effluent with microbubble aeration was lower than that of activated carbon column with conventional bubble aeration. The relative value of DBPs of two activated carbon column effluent was closely related to the relative value of  $COD_{Mn}$  in effluent, but not in influent. The species richness and evenness of microbial community in activated carbon column with microbubble aeration were higher than those in activated carbon

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201002)

通信作者: 李攀 E-mail: lipan@tongji.edu.cn

column with conventional bubble aeration. Microbubble aeration affected the community structure of microorganism in activated carbon column.

**Key words:** microbubble; ozone; biological activated carbon;  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ ; disinfection by-product; microbial community structure

臭氧/生物活性炭( $\text{O}_3/\text{BAC}$ )工艺是一种非常典型且常用的饮用水深度处理技术<sup>[1]</sup>,该工艺结合了臭氧氧化、活性炭吸附和生物法的优点,可以达到很好的有机物去除效果<sup>[2]</sup>。不过臭氧/生物活性炭工艺也存在一些隐患,如有机物经臭氧氧化后生成的小分子有机物占 TOC 的比重升高,这些有机物更有可能成为消毒副产物的前体物质,从而降低了出水的化学安全性。

微纳米气泡曝气技术是近二十年来兴起的新型曝气技术,由于微纳米气泡具有直径小、比表面积大、在水中上升速度慢及停留时间长等特性,因此对臭氧采用微纳米气泡曝气的方式可以提高臭氧在水中的传质效率并强化其氧化能力<sup>[3,4]</sup>。笔者将微纳米气泡曝气技术与臭氧/生物活性炭技术结合,以期 $\text{O}_3/\text{BAC}$ 工艺的改进提供借鉴。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验装置及方法

原水为受污染较严重的地表水,水质比较差且藻类含量较高,经三层滤纸过滤后向其中通入臭氧进行臭氧氧化,氧化后的水加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液以调节氨氮浓度,然后进入生物活性炭装置,以模仿实际的臭氧/生物活性炭工艺。活性炭柱在前期已分别经微纳米气泡曝气和大气泡曝气长时间培养完成挂膜。

#### 1.1.1 过滤

每批试验处理水量为 30 L,过滤后的原水水质见表 1。

表 1 过滤后的原水水质

Tab. 1 Quality of filtered raw water

项目	pH 值	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	氨氮/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	TOC/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
数值	7.7 ~ 8.3	0.07 ~ 0.078	0.2 ~ 0.4	3.8 ~ 5.1	3.5 ~ 4.2

#### 1.1.2 臭氧氧化

过滤后的原水,分别通入大气泡形态的臭氧和微纳米气泡形态的臭氧进行氧化。微纳米气泡通过加压溶气-减压释放法产生。

本试验中,大气泡臭氧和微纳米气泡臭氧氧化的反应体积均为 15 L,曝气量为 0.5 L/min,臭氧进气浓度为 10 mg/L,氧化时间为 4 min,总臭氧投加量为 4 mg/L。

#### 1.1.3 生物活性炭培养

生物活性炭装置如图 1 所示,两套装置规格完全一致,进水量也相同,且上部连通。生物活性炭装置由曝气柱和活性炭柱组成。

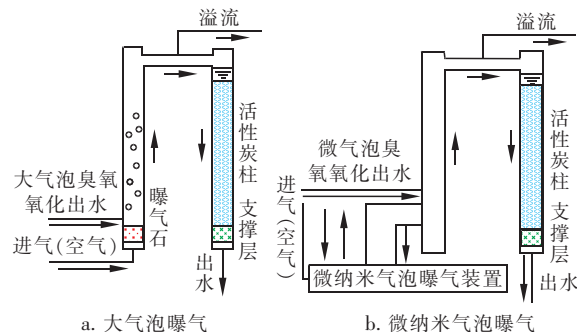


图 1 臭氧/生物活性炭装置

Fig. 1 Schematic diagram of ozonation/biological activated carbon device

曝气柱由有机玻璃柱制成,直径为 100 mm,高为 0.8 m,两装置的气源均为空气,大气泡曝气采用鱼缸增氧泵,在柱底部装有曝气石以均匀布气,曝气量为 100 mL/min;微纳米气泡曝气装置采用加压溶气-减压释放法,曝气量为 30 mL/min。

活性炭柱由有机玻璃柱制成,直径为 100 mm,高为 0.8 m,内装颗粒活性炭。两活性炭柱装填体积均约为 900 mL,出水流量均为 30 mL/min,停留时间为 30 min。

原水经曝气后由连通处流入活性炭柱,活性炭出水直接排放。每天采用连续流 8 h、停歇 16 h 的运行方式,停歇期间以原水淹没活性炭。试验第 1~12 天,原水经过滤氧化后稀释一倍,为生物活性炭适应期;第 12 天后过滤氧化出水不再稀释,这部分持续 20 d,整个试验共计 32 d。

## 1.2 检测方法

溶解氧:哈希 HQ30D 便携式溶解氧仪;氨氮、

TOC; TOC 测定仪;  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ : 哈希 DR 6000 多功能水质参数分析仪。

消毒: 取 40 mL 水样, 加入 1 mL 有效氯浓度为 800 mg/L 的  $\text{NaClO}$  溶液, 样品瓶以铝箔包裹, 加超纯水至满, 拧紧瓶盖后放入恒温摇床, 温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ , 消毒时间为 72 h。消毒结束后加入 1 mL 0.1 mol/L 的抗坏血酸溶液淬灭余氯。取 10 mL 消毒后水样加入 20 mL 顶空瓶。

消毒副产物采用 GC-MS 测定, 所用色谱柱为 HP-5MS, 规格为 20 m  $\times$  0.25 mm, 测定条件如下: 样品在 50  $^{\circ}\text{C}$  下振荡 40 min 后, 取 0.5 mL 顶空瓶顶部气体进入 GC-MS, 取样时取样针保持 50  $^{\circ}\text{C}$  恒温以防止气体冷凝。进样口温度为 120  $^{\circ}\text{C}$ , 载气流速为 1 mL/min, 分流比为 5:1。柱温升温程序为 35  $^{\circ}\text{C}$  保持 5 min、以 8  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 120  $^{\circ}\text{C}$  并保持 4 min、以 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 180  $^{\circ}\text{C}$  并保持 4 min。

16S 区域扩增子测序分析由北京诺禾致源生物信息科技有限公司完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 两种工艺对有机物指标的去除效果

图 2 为两活性炭柱进出水  $\text{UV}_{254}$  的变化情况, 以 M 表示微纳米气泡曝气, B 表示大气泡曝气。

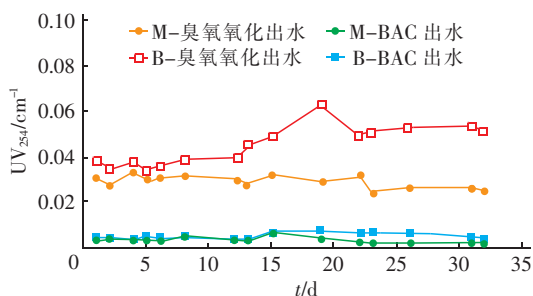


图 2 两组合工艺进出水  $\text{UV}_{254}$  的变化

Fig. 2 Influent and effluent  $\text{UV}_{254}$  of two ozonation/biological activated carbon processes

原水  $\text{UV}_{254}$  的平均值为 0.07  $\text{cm}^{-1}$ 。前 12 d 两活性炭柱进水的  $\text{UV}_{254}$  比较接近, 这是因为原水是经自来水稀释过的, 而实验室所用自来水本身具有一定的紫外吸收。第 12 天后, 经微纳米气泡臭氧氧化后的出水  $\text{UV}_{254}$  明显小于大气泡臭氧氧化后的出水。经微纳米气泡臭氧氧化后,  $\text{UV}_{254}$  的平均值降低至 0.028  $\text{cm}^{-1}$ , 去除率为 60%; 经大气泡臭氧氧化后,  $\text{UV}_{254}$  的平均值降至 0.05  $\text{cm}^{-1}$ , 去除率为 29%。可知, 在相同的臭氧投加量下, 微纳米气泡臭氧氧化

对  $\text{UV}_{254}$  的去除效果比大气泡臭氧氧化的好, 分析原因是微纳米气泡曝气可以提高臭氧的利用率及氧化能力<sup>[5]</sup>。两活性炭柱的出水  $\text{UV}_{254}$  均保持在一个很低的水平, 表明生物活性炭对于腐殖酸类大分子及含不饱和键的芳香族有机物的去除效果较好。

两活性炭柱进出水  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  与 TOC 的变化分别见图 3 和图 4, 可知两者情况相似: 采用微纳米气泡曝气的活性炭柱的进出水  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  与 TOC 浓度均略小于大气泡曝气的活性炭柱。

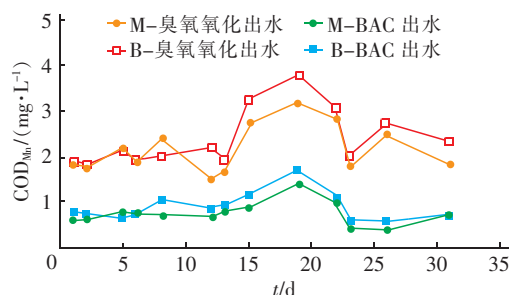


图 3 两组合工艺进出水  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的变化

Fig. 3 Influent and effluent  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  of two ozonation/biological activated carbon devices

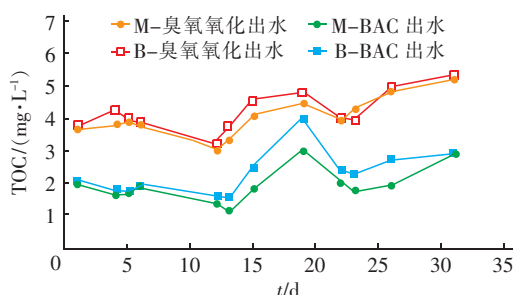


图 4 两组合工艺进出水 TOC 变化情况

Fig. 4 Influent and effluent TOC of two ozonation/biological activated carbon devices

对该组合工艺各部分去除  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  和 TOC 的效果进行了分析, 结果显示微纳米气泡曝气的活性炭柱对 TOC 的去除率为 59.1%, 大气泡曝气的活性炭柱对 TOC 的去除率为 44.6%, 而臭氧氧化的去除率分别只有 1.3% 和 2.7%, 即采用微纳米气泡曝气的活性炭柱对 TOC 的去除效果更好。这可能是因为采用微纳米气泡曝气的方式增加了水中的溶解氧浓度, 从而提高了活性炭上微生物的数量和活性。对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除也遵循类似规律, 微纳米气泡曝气- $\text{O}_3/\text{BAC}$  工艺的臭氧氧化和 BAC 单元对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除率分别为 32.0% 和 57.2%, 大气泡曝气- $\text{O}_3/\text{BAC}$  工艺的臭氧氧化和 BAC 单元对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除

率分别为21.3%和58.1%。

## 2.2 两种工艺对消毒副产物的去除效果

在32 d的连续流试验中,总计对10 d的两活性炭柱进出水进行消毒。两活性炭柱进出水消毒副产物的相对含量见图5(相对含量是微纳米气泡曝气的活性炭柱进出水的消毒副产物含量与大气泡曝气的活性炭柱进出水的消毒副产物含量的比值)。

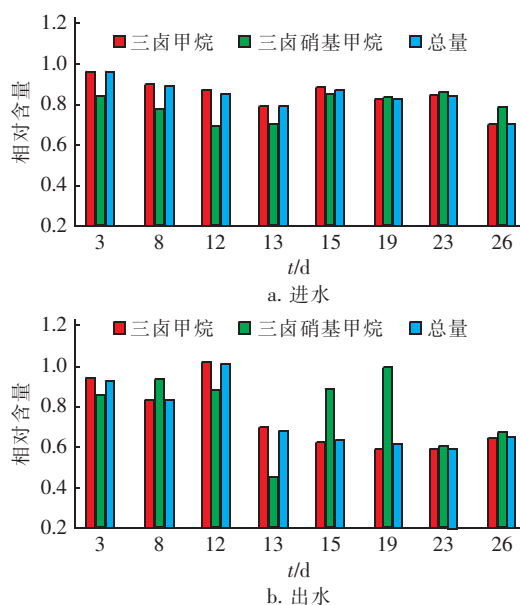


图5 两组合工艺进出水的消毒副产物相对含量

Fig. 5 Relative value of DBP of two ozonation/biological activated carbon devices in influent and effluent

从图5可知,由于微纳米气泡曝气的活性炭柱进出水 $COD_{Mn}$ 与TOC均小于大气泡曝气的,因此其进出水的消毒副产物生成势也更小,即微纳米气泡曝气活性炭柱对三卤甲烷和消毒副产物总量有很好的控制效果;此外,三卤硝基甲烷的含量较少,对消毒副产物总量的贡献很小。

结合图5,选取第13、15、19、23和26天的活性炭柱进出水 $COD_{Mn}$ 数据,计算微纳米气泡曝气的活性炭柱进出水 $COD_{Mn}$ 和大气泡曝气的活性炭柱进出水 $COD_{Mn}$ 的比值,并与消毒副产物总量的相对值进行比较,结果见图6。可知,进水 $COD_{Mn}$ 相对值与消毒副产物总量的相对值无明显关系,而出水的消毒副产物总量相对值随 $COD_{Mn}$ 相对值的下降而下降,有较好相关性,说明经生物活性炭处理后,水中的有机物被降解,剩余有机物分子质量小,结构简单,更易与 $ClO^-$ 反应而生成卤代消毒副产物。因为微纳米气泡曝气的活性炭柱对 $UV_{254}$ 、 $COD_{Mn}$ 的去除效果

更好,所以可以较好地控制消毒副产物生成势<sup>[6]</sup>。

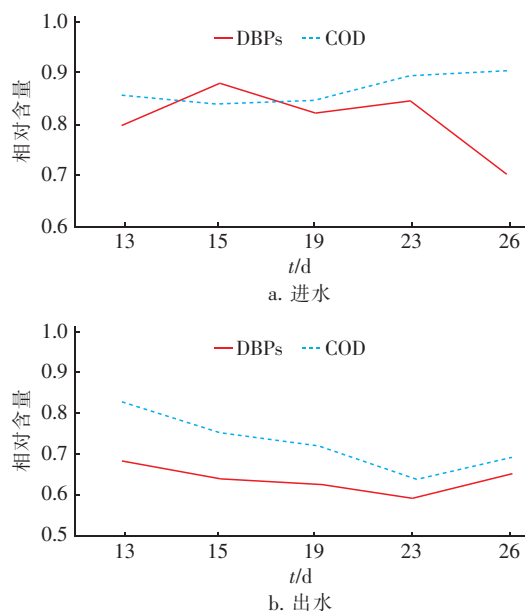


图6 两组合工艺进出水 DBP 比值与进出水 $COD_{Mn}$  比值的关系

Fig. 6 Relation of relative value of  $COD_{Mn}$  and DBP of influent and effluent in two ozonation/biological activated carbon devices

## 2.3 两种工艺 BAC 中微生物群落结构对比

近年来,16S rRNA 基因技术越来越多地被应用到环境领域中分析微生物的群落多样性<sup>[7]</sup>。在连续流试验后期,取少量活性炭,通过16S 区域扩增子测序探究其微生物群落结构,结果见图7。

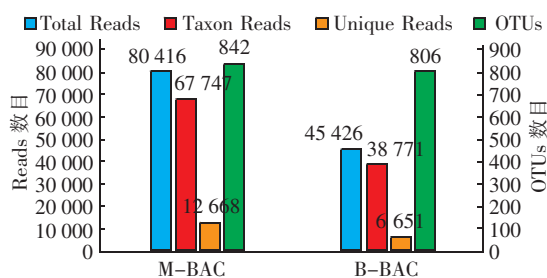


图7 两组合工艺的 BAC 中微生物群落结构

Fig. 7 Community structure of microorganism in two biological activated carbon columns

针对微生物16S rRNA 基因的高通量测序中,基于序列间相似度的分类单元(OTUs)聚类用于代表在种或属等分类学水平上的不同物种。其中,Total Reads:每个样本的总 Reads 数目(每个样本用于 OTUs 聚类后续分析的有效数据);Unique Reads:



频数为1,并且无法被聚类到 OTUs 的 Reads 数目(无法聚类到 OTUs 的序列将不用于后续分析);Taxon Reads;用于构建 OTUs 并且获得注释信息的 Reads 数目;OTUs;每个样本得到的 OTUs 数目。

由图7可知,微纳米气泡曝气的BAC中微生物群落的OTUs高于大气泡曝气BAC的。这说明微纳米气泡曝气BAC中微生物群落的物种丰富度和均匀度均高于大气泡曝气BAC。由于微纳米气泡具有直径小、比表面积大的特性,因此对臭氧施以微纳米气泡曝气的方式可以提高臭氧在水中的传质效率。有研究表明,水中高溶解度气体和纳米气泡的带电界面是纳米气泡稳定的原因<sup>[8]</sup>。持续的微纳米气泡曝气方式可以进一步提高水中纳米气泡的稳定性。因此推测,在微纳米气泡曝气的BAC中,高浓度的溶解氧及纳米气泡的带电界面和界面上某些特殊的水基团影响了BAC中微生物的生物活性,从而增加了微生物群落的物种丰富度。

### 3 结论

① 微纳米气泡臭氧氧化对 $UV_{254}$ 的去除效果比大气泡臭氧氧化好,两活性炭柱对 $UV_{254}$ 均有较好的去除效果。采用微纳米气泡曝气的活性炭柱与大气泡曝气活性炭柱相比,对TOC的去除率提高了14.5%。

② 采用微纳米气泡曝气的活性炭柱出水消毒副产物生成势低于大气泡曝气的活性炭柱,且出水的消毒副产物相对含量与出水 $COD_{Mn}$ 的相对值关系密切,而进水则无此关系。说明因为微纳米气泡曝气的活性炭柱对 $COD_{Mn}$ 有更好的去除效果,所以可以较好地控制消毒副产物生成势。

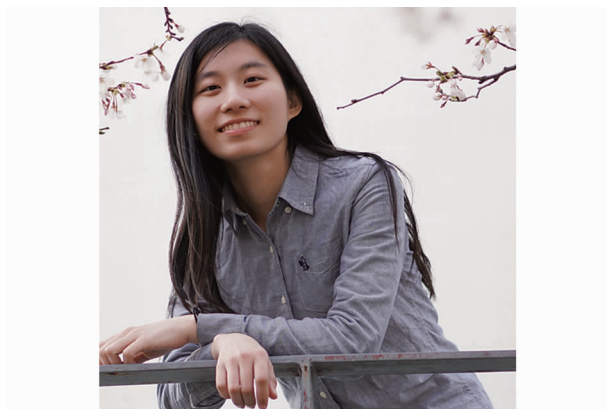
③ 微纳米气泡曝气的臭氧/BAC中微生物群落的物种丰富度和均匀度均高于大气泡曝气臭氧/BAC。微纳米气泡曝气方式影响了BAC中微生物的群落结构。

### 参考文献:

- [1] Dussert B W, Stone G R V. Biological activated carbon process for water purification[J]. Water Engineering & Management, 1994, 141(12): 22-24.
- [2] 朱建文, 许阳, 汪大群. 臭氧活性炭工艺在杭州南星桥水厂的应用[J]. 中国给水排水, 2005, 21(6): 84-87. Zhu Jianwen, Xu Yang, Wang Dahui. Application of ozone/

activated carbon in Nanxingqiao Water Plant of Hangzhou [J]. China Water & Wastewater, 2005, 21(6): 84-87 (in Chinese).

- [3] Masayoshi T, Chiba A K, Pan L. Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(6): 1343-1347.
- [4] Li P, Takahashi M, Chiba K. Degradation of phenol by the collapse of microbubbles[J]. Chemosphere, 2009, 75(10): 1371-1375.
- [5] Li P, Takahashi M, Chiba K. Enhanced free-radical generation by shrinking microbubbles using a copper catalyst [J]. Chemosphere, 2009, 77(8): 1157-1160.
- [6] 苏定江, 高乃云. 臭氧活性炭联合工艺去除微污染水中有机物[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(2): 26-28. Su Dingjiang, Gao Naiyun. A study of removing organic matters in slightly-polluted water by an ozone-active carbon combined process [J]. Industrial Water & Wastewater, 2005, 36(2): 26-28 (in Chinese).
- [7] 乐毅全, 顾国维. 16S rRNA 基因技术在环境科学领域中的应用[J]. 四川环境, 2003, 22(6): 1-4. Le Yiquan, Gu Guowei. The application of 16S rRNA gene technology on environmental sciences [J]. Sichuan Environment, 2003, 22(6): 1-4 (in Chinese).
- [8] Ushikubo F Y, Furukawa T, Nakagawa R, et al. Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water [J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2010, 361(1): 31-37.



作者简介:史丽芳(1995-),女,海南海口人,硕士研究生,研究方向为给水处理。

E-mail: tjshilf@163.com

收稿日期:2018-07-03