

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.23.007

# 微气泡臭氧-BAC去除典型臭味物质的效果

马纯宁<sup>1</sup>, 王永磊<sup>1</sup>, 马汇源<sup>2</sup>, 刘宝震<sup>1</sup>, 李佳宁<sup>3</sup>, 韩延镇<sup>4</sup>,  
王磊<sup>5</sup>

(1. 山东建筑大学 市政与环境工程学院, 山东 济南 250101; 2. 济南易通城市建设集团  
股份有限公司, 山东 济南 250014; 3. 山东省水利科学研究院, 山东 济南 250013;  
4. 明洋<山东>环境科技有限公司, 山东 菏泽 274300; 5. 济南市市政工程设计研究院  
<集团>有限责任公司, 山东 济南 250001)

**摘 要:** 为了解决黄河下游湖库水源水中2-甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM)等臭味物质超标问题,开发了微气泡臭氧-生物活性炭组合工艺(MBO<sub>3</sub>-BAC),该工艺能提高臭氧传质效率和利用率,并能有效应对水体的有机污染,出水水质符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022),对强化湖库水源水处理、提升饮用水水质的稳定性具有实际应用潜力。考察了运行工况和水体背景基质对MBO<sub>3</sub>-BAC去除2-MIB和GSM效果的影响。结果表明,MBO<sub>3</sub>-BAC运行过程中,GSM和2-MIB的去除率与臭氧浓度呈正相关,增加炭床停留时间可提高GSM和2-MIB的去除率。此外,水体中无机阴离子CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>会抑制MBO<sub>3</sub>-BAC对臭味物质的去除效果,但SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>对去除臭味物质具有促进作用;当水中腐殖酸浓度为1 mg/L时有助于GSM和2-MIB的去除,但过高的腐殖酸浓度会显著抑制MBO<sub>3</sub>-BAC的运行效能;pH也会影响MBO<sub>3</sub>-BAC的效能,碱性环境更适宜去除2-MIB和GSM。

**关键词:** 微气泡臭氧; 生物活性炭; 臭味物质; 阴离子; 有机物

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)23-0049-08

## Effect of Microbubble Ozone-Biological Activated Carbon Process on Elimination of Typical Odor Compounds

MA Chun-ning<sup>1</sup>, WANG Yong-lei<sup>1</sup>, MA Hui-yuan<sup>2</sup>, LIU Bao-zhen<sup>1</sup>, LI Jia-ning<sup>3</sup>,  
HAN Yan-zhen<sup>4</sup>, WANG Lei<sup>5</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan  
250101, China; 2. Jinan Yitong Urban Construction Group Co. Ltd., Jinan 250014, China;  
3. Water Resources Research Institute of Shandong Province, Jinan 250013, China; 4. Mingyang  
<Shandong> Environmental Technology Co. Ltd., Heze 274300, China; 5. Jinan Municipal  
Engineering Design & Research Institute <Group> Co. Ltd., Jinan 250001, China)

**Abstract:** A microbubble ozone-biological activated carbon combined process (MBO<sub>3</sub>-BAC) was developed to address the issue of elevated concentrations of odor compounds such as dimethylisobornol (2-MIB) and geosmin (GSM) in the lake and reservoir waters of the lower Yellow River. This innovative approach enhanced both the mass transfer efficiency and utilization rate of ozone, effectively mitigating

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3203704、2022YFC3203705); 山东省重点研发计划项目(2023TZX019)

通信作者: 王永磊 E-mail: wyl1016@sdjzu.edu.cn; 王磊 E-mail: 13969166235@163.com

organic pollution in water. The effluent met the requirement specified in *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2022), demonstrating significant practical application potential for improving lake and reservoir source water treatment and enhancing drinking water quality stability. The effects of operating conditions and water matrix on the removal of 2-MIB and GSM by MBO<sub>3</sub>-BAC were investigated. During the operation of MBO<sub>3</sub>-BAC, the removal efficiency of GSM and 2-MIB were positively correlated with the ozone concentration, and increasing the carbon bed retention time could improve the removal efficiency of GSM and 2-MIB. Furthermore, the presence of inorganic anions such as CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in water could hinder the efficacy of MBO<sub>3</sub>-BAC in removal of odor compounds, whereas SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> showed to enhance the elimination of odor compounds. When the concentration of humic acid in water was 1 mg/L, it facilitated the removal of GSM and 2-MIB. However, excessively high concentrations of humic acid significantly hindered the operational efficiency of MBO<sub>3</sub>-BAC. The pH significantly influenced the efficacy of MBO<sub>3</sub>-BAC, with alkaline conditions proving to be more conducive for the removal of 2-MIB and GSM.

**Key words:** microbubble ozone; biological activated carbon; odor compounds; anion; organic matter

近年来,湖库水体富营养化程度加剧,嗅味问题频发。2-甲基异苧醇(2-MIB)和土臭素(GSM)是饮用水行业中最关注的两种嗅味化合物,在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中规定,这两种嗅味化合物的浓度限值为10 ng/L。饮用水中存在不良气味可能会导致消费者信任度下降,因此亟需强化水厂工艺对2-MIB和GSM的去除效能。

活性炭吸附是去除水中GSM和2-MIB的常用方法,但为了避免水中天然有机物(NOM)对ng/L量级的GSM和2-MIB产生竞争吸附影响,通常需要投加几十mg/L的粉末活性炭。生物滤池对水中GSM和2-MIB有较好的去除效果,但会受水温、可生物降解有机物含量等因素的影响<sup>[1]</sup>。臭氧-生物活性炭深度处理工艺(O<sub>3</sub>-BAC)在我国饮用水厂得到了大规模应用。但是,传统臭氧存在气液传质速率差、臭氧利用率低等问题<sup>[2]</sup>。因此,如何提高臭氧在水中的溶解度和传质效率是一个需要解决的问题。微气泡(MBs)的直径为几十微米,因具有传质效率高、停留时间长、破裂时可释放活性氧物质、表面ζ电位高等特性,可以强化臭氧传质,减少臭氧的无效分解,提高臭氧利用率<sup>[3]</sup>。同时,MBs在水中坍塌时可以产生·OH,从而提供更强的氧化能力。因此,微气泡臭氧(MBO<sub>3</sub>)可以显著提高臭氧的利用和氧化能力<sup>[4]</sup>。

笔者构建了微气泡臭氧-生物活性炭组合工艺

(MBO<sub>3</sub>-BAC)来强化臭氧利用率,并探究了MBO<sub>3</sub>-BAC的最优运行参数,以及水体所含无机阴离子(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、腐殖酸和pH等背景基质对GSM和2-MIB降解的影响,旨在为MBO<sub>3</sub>-BAC去除嗅味物质的实际应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 原水水质

试验用水为济南某水厂滤后水加标配水,具体水质指标如下:氨氮为0.34~0.87 mg/L、DOC为2.472~3.424 mg/L、UV<sub>254</sub>为0.054~0.097 cm<sup>-1</sup>、DO为2.472~4.468 mg/L、pH为6.807~7.749。

### 1.2 试验装置

MBO<sub>3</sub>-BAC试验装置见图1。

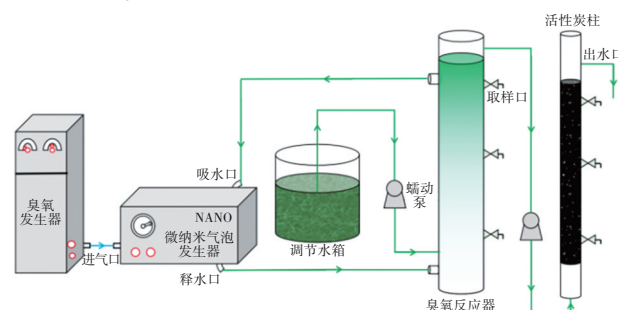


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of test device

臭氧发生器的出气口与微纳米气泡发生器的进气口相互连接;微纳米气泡发生器的吸水口与臭氧反应器的上端相连,释水口与其下端进水口相

连;臭氧反应器出水口通过蠕动泵与活性炭柱进水口连接。先打开臭氧发生器,待产生的臭氧浓度稳定后接入微纳米气泡发生器,同时启动微纳米气泡发生器,气水同时进入,在微纳米气泡发生器内部通过一系列的溶气和释气过程最终产生 $\text{MBO}_3$ 。而 $\text{O}_3$ -BAC未用到微纳米气泡发生器,臭氧发生器产生的气体通过曝气头参与反应。

炭柱运行方式均为上流式,炭柱底距反应柱底10 cm,每根炭柱上设有3个取样点,取样口1距反应柱底25 cm,取样口2距反应柱底65 cm,取样口3距反应柱底105 cm。反应器炭柱中的生物炭取自济南鹊华水厂稳定运行一年以上的生物炭滤池,活性炭表面已有较成熟的生物膜。启动装置后,每天监测相关指标的变化,并考察工艺运行状况,装置持续运行90 d。运行50 d以后组合工艺对GSM和2-MIB的去除率呈现放缓的趋势,并在75 d左右去除效果达到最佳。第75天后分别设置不同臭氧浓度和炭床停留时间来优化运行参数,设置不同pH、腐殖酸和 $\text{SO}_4^{2-}$ 等离子浓度,分析水体背景基质对2-MIB和GSM去除效果的影响。

### 1.3 检测项目及方法

液相臭氧浓度采用靛蓝二磺酸钠法测定,再用臭氧浓度仪校准,方法如下:移取2 mL靛蓝二磺酸钠溶液至50 mL离心管中,加入5 mL磷酸盐缓冲溶液(pH=2)和5 mL饱和臭氧水溶液(空白水样选取未加入臭氧的水溶液),用超纯水稀释至刻度,加入0.01 mol/L的硫代硫酸钠溶液终止反应,在波长610 nm处测量其吸光度。气相臭氧浓度采用碘量法测定,在臭氧吸收瓶中加入40 mL的KI溶液(20%)和360 mL超纯水。将臭氧吸收瓶与臭氧尾气口连接,记录取样时间。取样结束后立即向吸收瓶中加入5 mL硫酸,用硫代硫酸钠滴定溶液至浅黄色,加入10 mL淀粉溶液后,继续用硫代硫酸钠滴定溶液至无色,且1 min内不变色,根据消耗的硫代硫酸钠量计算臭氧浓度。

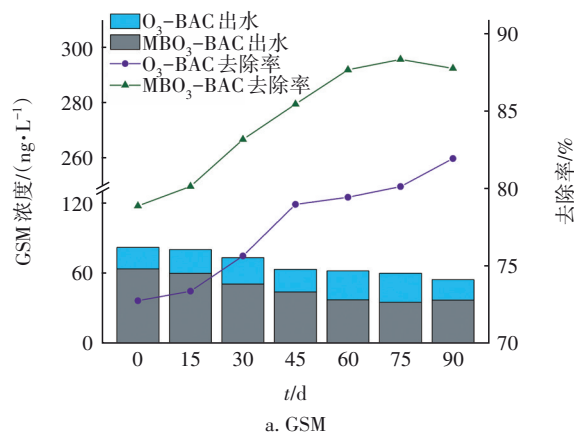
GSM和2-MIB采用固相萃取-气相色谱/质谱联用仪测定。固相萃取:水样经0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后,再经C18型固相萃取仪萃取,采用HLB固相萃取小柱,用甲醇和纯水对小柱进行活化,固相萃取水样体积为400 mL,上样速度为15 mL/min,用二氯甲烷洗脱。气相色谱/质谱联用仪:色谱的进样方式为GC-ALS,进样口压力为82.74 kPa,加热器温度为

250  $^{\circ}\text{C}$ ,进样量为5  $\mu\text{L}$ ,辅助线温度为280  $^{\circ}\text{C}$ ,起始温度为60  $^{\circ}\text{C}$ 并保持1 min,以10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至180  $^{\circ}\text{C}$ ,保持3 min;质谱仪采用电子电离源(EI),离子源温度为230  $^{\circ}\text{C}$ ,MS四极杆温度为150  $^{\circ}\text{C}$ ,离子化能量为70 eV。定性分析选择全扫模式,定量分析选择离子检测模式。2-MIB定性离子 $m/z$ 为95、107、135,定量离子 $m/z$ 为95;GSM定性离子 $m/z$ 为112、125,定量离子 $m/z$ 为112。所有水样置于4  $^{\circ}\text{C}$ 阴暗处保存,均在24 h内完成检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对GSM和2-MIB的去除效果

通过前期预试验结果,并综合考虑除污效能和水厂实际运行的经济指标,选取臭氧浓度为2 mg/L,进水GSM和2-MIB的浓度均为300 ng/L,对比 $\text{MBO}_3$ -BAC和 $\text{O}_3$ -BAC两组工艺对GSM和2-MIB的去除效果,结果如图2所示。可以看出, $\text{MBO}_3$ -BAC和 $\text{O}_3$ -BAC两组工艺对GSM和2-MIB均有较好的去除效果,随着时间的增加,活性炭上的微生物不断积累,对GSM和2-MIB的去除率逐渐提高。由图2(a)可知, $\text{O}_3$ -BAC对GSM的去除率由72.74%提升至81.92%, $\text{MBO}_3$ -BAC对GSM的去除率由78.86%提升至87.87%。由图2(b)可知, $\text{O}_3$ -BAC对2-MIB的去除率由44.18%提升至53.47%, $\text{MBO}_3$ -BAC对2-MIB的去除率由60.37%提升至77.49%。不难发现, $\text{MBO}_3$ -BAC对GSM和2-MIB的去除效果始终优于 $\text{O}_3$ -BAC,且对2-MIB的平均去除率高出20%左右,对GSM的平均去除率高出6%。随着运行时间的增加,两组工艺效能的差异明显变大。分析原因主要是臭氧氧化的作用, $\text{MBO}_3$ 相比传统 $\text{O}_3$ 产生了更多的 $\cdot\text{OH}$ ,从而使得GSM和2-MIB的矿化程度更高。





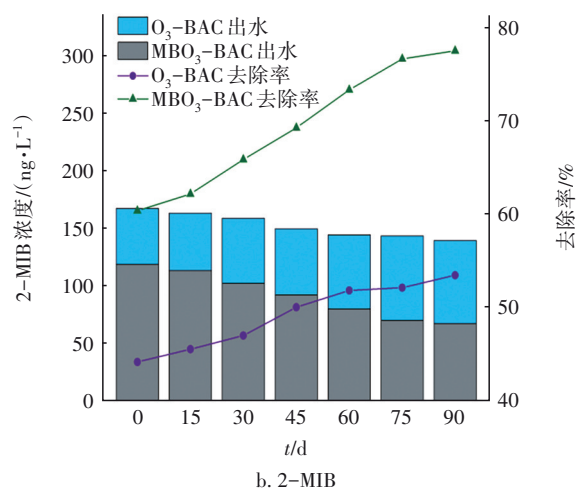


图2 两种组合工艺对GSM和2-MIB的去除效果

Fig.2 Removal effect of GSM and 2-MIB by MBO<sub>3</sub>-BAC and O<sub>3</sub>-BAC

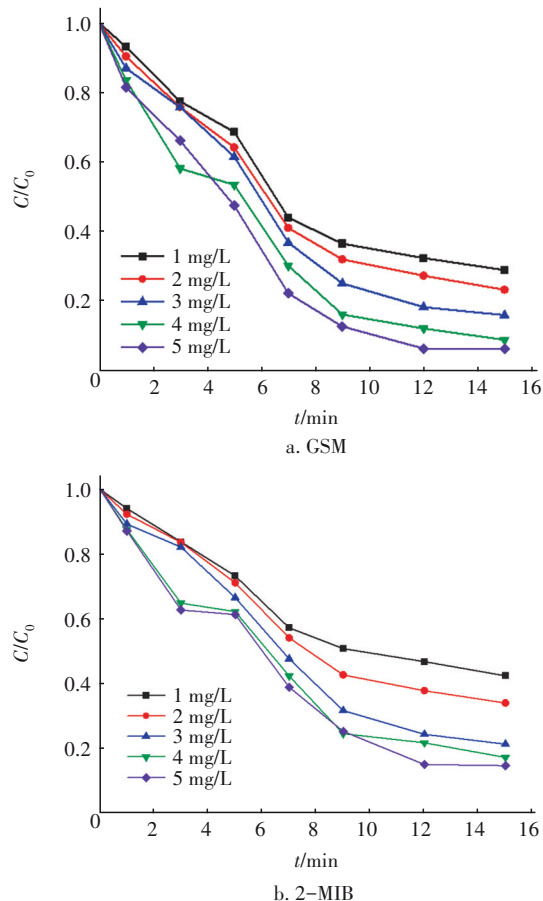
臭氧和微纳米气泡技术相结合能够生成大量的 $\cdot\text{OH}$ ,使得氧化能力增强,将臭味等大分子有机物降解为小分子有机物,降低了后续活性炭工艺的有机负荷<sup>[5]</sup>。同时微气泡臭氧为炭上微生物提供了合适的生存环境,活性炭的吸附作用和炭上微生物的降解作用进一步将臭味物质去除和分解,保证了出水臭味物质浓度<sup>[6]</sup>。活性炭的吸附和生物降解能力是影响水中2-MIB和GSM去除的关键因素<sup>[7]</sup>。按照最大投加量和投加浓度考虑,微气泡臭氧氧化单元去除2-MIB和GSM的最高效率可达90%以上。综合考虑除污效能和水厂的经济运行指标,分析微气泡臭氧氧化和活性炭单元对污染物的降解效果,固定臭氧投加量为2 mg/L,初始2-MIB和GSM的浓度均设为500 ng/L,反应15 min后对2-MIB和GSM的去除率分别达到75.1%和88.3%,经过活性炭柱处理以后对2-MIB和GSM的去除率分别可以达到94.38%、95.07%。

## 2.2 运行参数对去除GSM和2-MIB的影响

### 2.2.1 臭氧浓度的影响

当进水GSM和2-MIB浓度均为500 ng/L、微气泡臭氧反应时间为15 min、炭床停留时间为15 min时,微气泡臭氧浓度对MBO<sub>3</sub>-BAC去除2-MIB和GSM效果的影响如图3所示。可知,2-MIB和GSM去除率与臭氧浓度呈正相关,当臭氧投加量由1 mg/L增加至5 mg/L时,GSM去除率从70.84%提升至93.52%,2-MIB去除率从57.57%提升至85.31%。虽然GSM比2-MIB更易被氧化,其在低

臭氧浓度下就有较好的降解效果,但是当增大臭氧投加量时,2-MIB去除率的提升幅度反而高于GSM。因此,增加臭氧投加量可以提升对这两种臭味物质的去除率,但2-MIB提升的幅度更大,可能是由于2-MIB难以被氧化,低浓度臭氧时其去除率较低,需要更多的臭氧才能显著提高去除率;而GSM容易被氧化,一开始去除率就很高,即使增加臭氧浓度,其去除率提升幅度相对来说并不明显。随着反应时间的增加,GSM和2-MIB的去除率均增大;在反应前9 min,污染物降解速率较快,当臭氧投加量为2 mg/L时,GSM去除率由9.67%提升至67.78%,2-MIB去除率由7.7%提升至57.27%;之后的6 min,对污染物的去除速度减缓,其中大部分污染物已被降解,继续延长反应时间并不能显著提高去除效果。

图3 臭氧浓度对MBO<sub>3</sub>-BAC去除GSM和2-MIB的影响Fig.3 Effect of ozone concentration on GSM and 2-MIB removal by MBO<sub>3</sub>-BAC

从图3还可以看出,当臭氧投加量分别为4和5 mg/L时,MBO<sub>3</sub>-BAC对GSM和2-MIB的去除效果差

异不大。说明臭氧浓度为4 mg/L是此工艺的限制值,在当前浓度下氧化剂基本足够氧化可降解污染物。当臭氧投加量为2 mg/L时,对污染物的去除效果较差,说明当前臭氧浓度较低,臭氧被消耗后仍有部分污染物未被氧化降解。以往解决方法通常是增加臭氧投加量,以此来彻底去除污染物,但臭氧投加量过高会造成资源浪费,增加水厂运行成本;而微气泡臭氧可以提高臭氧在水中的溶解度和传质效率,延长停留时间,减少臭氧的无效分解,提高臭氧催化氧化效率<sup>[8]</sup>。所以在相同臭氧投加量情况下采用微气泡工艺可以去除更多的污染物。因此,在实际水厂应用中采用微气泡臭氧更加节省成本。

### 2.2.2 污染物初始浓度的影响

在臭氧投加量为2 mg/L、反应时间为15 min条件下,考察GSM和2-MIB初始浓度对MBO<sub>3</sub>-BAC效能的影响,结果如图4所示。

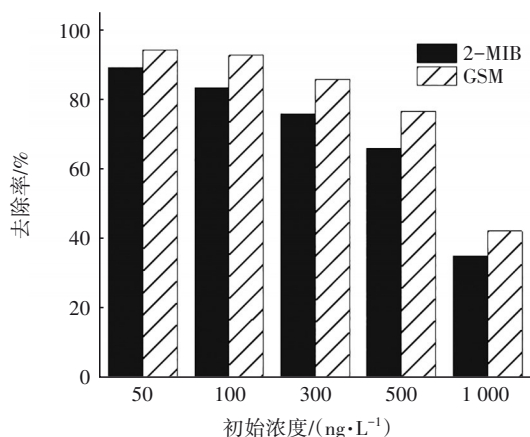


图4 污染物初始浓度对MBO<sub>3</sub>-BAC去除GSM和2-MIB的影响

Fig.4 Effect of initial pollutants concentration on GSM and 2-MIB removal by MBO<sub>3</sub>-BAC

从图4可以看出,随着臭味物质浓度的增加,其去除率逐渐降低。当污染物初始浓度由50 ng/L增加至500 ng/L时,MBO<sub>3</sub>-BAC对2-MIB的去除率由89.09%降至65.97%,对GSM的去除率由94.25%降至76.56%,虽然对臭味物质的去除效果呈现下降的趋势,但下降幅度较小。当污染物初始浓度增加到1 μg/L时,2-MIB和GSM去除率仅分别达到34.92%和42.14%,对臭味物质的去除效果显著降低,但污染物浓度降解幅度增大。综上所述,MBO<sub>3</sub>-BAC抵抗GSM和2-MIB的冲击能力较强,即使臭味物质浓度急剧变化,仍可以保持稳定、有效的去除

效果。由于不同的水体受污染程度不同,污染物浓度范围会受到多种因素的影响,包括水源地的地理位置、环境条件、人类活动等。GSM和2-MIB的浓度范围通常在10~1 000 ng/L之间,多稳定在300 ng/L以下<sup>[9]</sup>,具体取决于水源地的特定情况,基于本试验结果,MBO<sub>3</sub>-BAC对GSM和2-MIB的去除效果会较好。

### 2.2.3 炭床停留时间的影响

当臭氧投加量为2 mg/L、GSM和2-MIB初始浓度均为500 ng/L时,考察炭床停留时间对MBO<sub>3</sub>-BAC去除污染物的影响,结果见图5。可以看出,随着炭床停留时间的增加,GSM和2-MIB去除率逐渐升高。在炭床停留时间由8 min增加至20 min的条件下,MBO<sub>3</sub>-BAC对2-MIB的去除率由44.78%上升至73.32%,对GSM的去除率由62.44%上升至82.07%。当炭床停留时间较短时,由于活性炭上微生物的降解作用需要一定时间,且受传质影响,部分污染物还未到达活性炭表面<sup>[10]</sup>,因此去除率较低。当炭床停留时间为8~15 min时,去除率呈现快速增加的趋势,大于15 min后去除率增加幅度减缓,这可能是由于臭氧单元中已经去除了大部分污染物。虽然继续增加炭床停留时间会带来更好的去除效果,但是在实际应用中会增加工程投资。因此,在保证有效去除污染物的前提下应尽量选择合适的炭床停留时间。

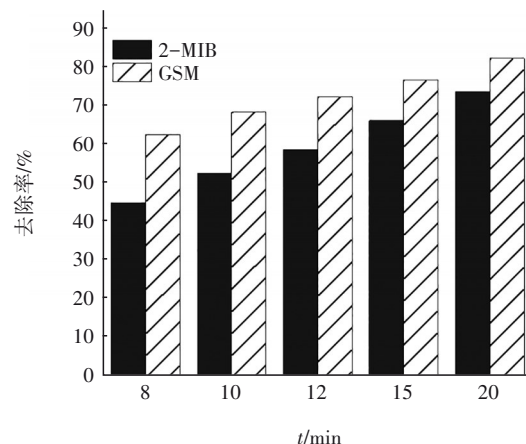


图5 炭床停留时间对MBO<sub>3</sub>-BAC去除GSM和2-MIB的影响

Fig.5 Effect of carbon bed retention time on GSM and 2-MIB removal by MBO<sub>3</sub>-BAC

## 2.3 水体背景基质对去除GSM和2-MIB的影响

### 2.3.1 离子强度的影响

当GSM和2-MIB初始浓度均为500 ng/L时,考

察离子强度对 $\text{MBO}_3\text{-BAC}$ 去除两种臭味物质的影响,结果如图6所示。

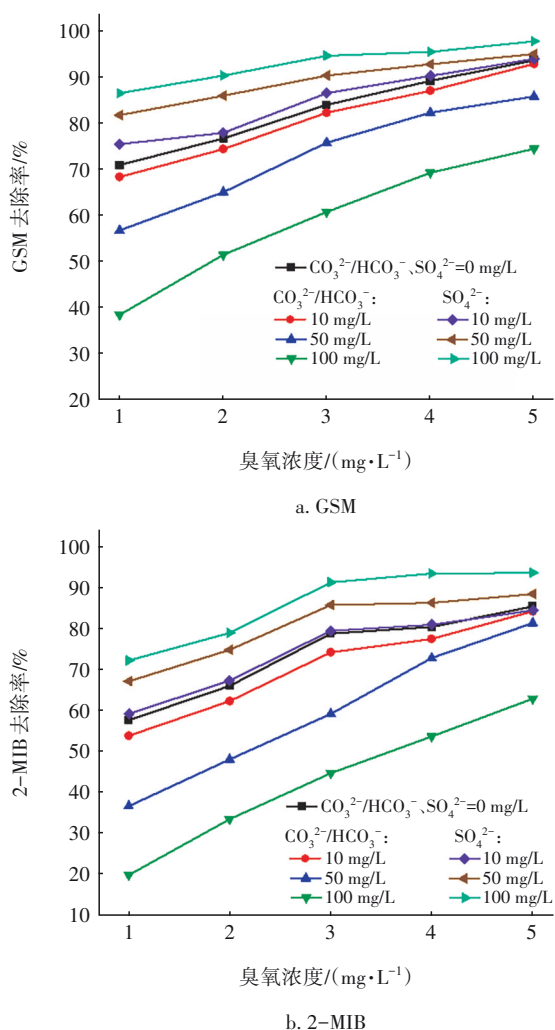


图6 离子强度对 $\text{MBO}_3\text{-BAC}$ 去除GSM和2-MIB的影响

Fig.6 Effect of ionic strength on GSM and 2-MIB removal by  $\text{MBO}_3\text{-BAC}$

从图6可知, $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 的存在抑制了臭味物质的去除,其是 $\cdot\text{OH}$ 的主要淬灭剂之一。当 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 浓度为10 mg/L时,对 $\text{MBO}_3\text{-BAC}$ 去除污染物的影响较小,在臭氧投加量为2 mg/L条件下,GSM去除率由76.56%下降至74.24%,2-MIB去除率由65.97%下降至62.26%。继续增加 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 浓度对臭味物质的去除产生了显著影响,当 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 浓度为50、100 mg/L时,GSM去除率分别下降至64.88%和51.37%,2-MIB去除率分别下降至48.04%和33.24%。说明 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 对 $\text{MBO}_3\text{-BAC}$ 去除臭味物质具有抑制作用,水体 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 浓度越高影响越显著,降低水体 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 浓度有利于

去除GSM和2-MIB。在实际水体中, $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 浓度可能远高于试验浓度,因此,在 $\text{MBO}_3\text{-BAC}$ 前采取预处理去除 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 是非常必要的。如果水质较好, $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 浓度较低,可以选择在水中加入适量的石灰或钙盐,使 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 与钙离子生成不溶性的碳酸钙沉淀,经济成本相对较低。而当水质较差, $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 浓度较高时,使用离子交换树脂吸附去除 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 更为合适<sup>[11]</sup>。在实际应用中,可以根据实际情况并结合两种方法,如先使用离子交换树脂吸附去除部分 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ,再加入石灰或钙盐生成沉淀,以达到更好的处理效果。

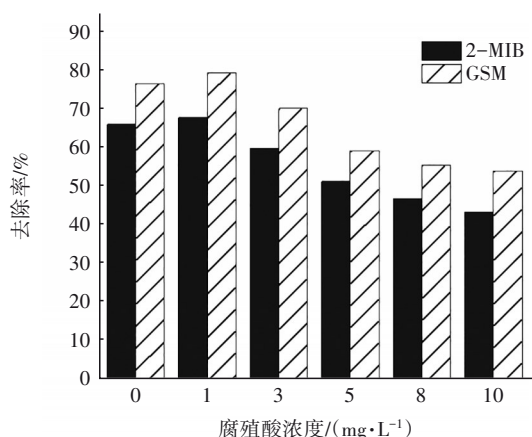
$\text{SO}_4^{2-}$ 的存在提高了 $\text{MBO}_3\text{-BAC}$ 系统对GSM和2-MIB的去除效果,随着 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度的升高促进作用显著增强。当 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度分别为10、50、100 mg/L,臭氧投加量为2 mg/L时,对GSM的去除率分别提升至77.74%、85.85%、90.22%,对2-MIB的去除率分别提升至67.22%、74.74%、78.84%,说明提高水体 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度有利于GSM和2-MIB的去除。 $\text{SO}_4^{2-}$ 不仅可以促进产生 $\cdot\text{OH}$ ,而且 $\text{SO}_4^{2-}$ 能与 $\cdot\text{OH}$ 进一步生成氧化能力较强的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ <sup>[12]</sup>。从图6还可知,低浓度臭氧对 $\text{SO}_4^{2-}$ 的促进作用高于高浓度臭氧,这可能是由于污染物初始浓度限制了氧化降解效果。

### 2.3.2 腐殖酸的影响

以腐殖酸模拟NOM,探究其对 $\text{MBO}_3\text{-BAC}$ 去除臭味物质的影响。在GSM和2-MIB初始浓度均为500 ng/L、臭氧投加量为2 mg/L、反应时间为15 min的条件下,腐殖酸浓度对 $\text{MBO}_3\text{-BAC}$ 去除GSM和2-MIB的影响如图7所示。在未添加腐殖酸条件下,2-MIB和GSM去除率分别为65.97%、76.56%。

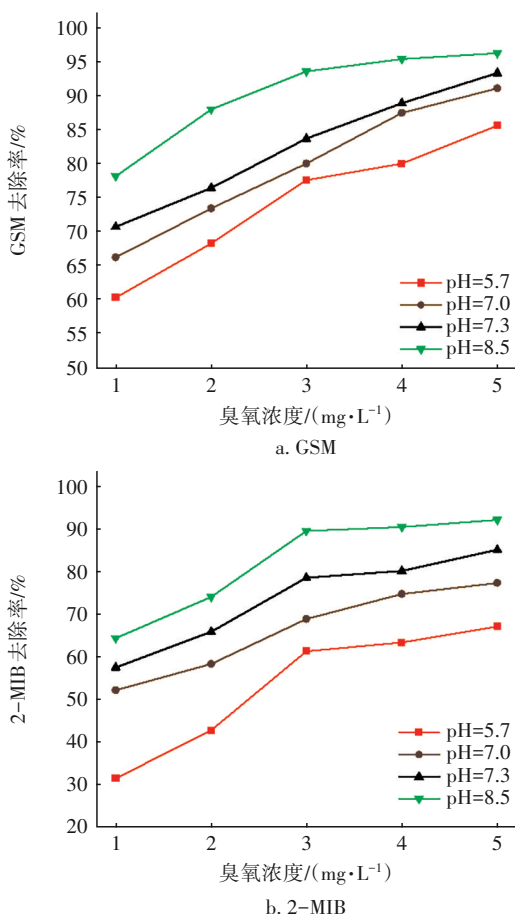
而腐殖酸浓度对污染物去除效果产生了不同影响。添加1 mg/L的腐殖酸对 $\text{MBO}_3\text{-BAC}$ 去除GSM和2-MIB具有略微的促进作用,低浓度腐殖酸能够促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成,且生成速率大于淬灭速率<sup>[12]</sup>。继续增加腐殖酸浓度反而产生抑制效果,当腐殖酸浓度为3 mg/L时, $\text{MBO}_3\text{-BAC}$ 对2-MIB和GSM的去除率分别为59.66%和70.08%;当腐殖酸浓度为10 mg/L时,相应的去除率分别降至43.21%、53.87%。高浓度的腐殖酸与臭味物质竞争臭氧和 $\cdot\text{OH}$ ,导致对污染物的去除效果变差。当腐殖酸浓度 $\geq 5$  mg/L时,对 $\text{MBO}_3\text{-BAC}$ 效能的影响越来越小,这可能是因为5 mg/L的腐殖酸已经竞争消耗了大部分 $\cdot\text{OH}$ ,继续提高其浓度后,产生的影响不显著。



图7 腐殖酸浓度对MBO<sub>3</sub>-BAC去除GSM和2-MIB的影响Fig.7 Effect of humic acid concentration on GSM and 2-MIB removal by MBO<sub>3</sub>-BAC

### 2.3.3 pH的影响

在嗅味物质初始浓度为500 ng/L的条件下,pH对MBO<sub>3</sub>-BAC去除GSM和2-MIB的影响见图8。

图8 pH对MBO<sub>3</sub>-BAC去除GSM和2-MIB的影响Fig.8 Effect of pH on GSM and 2-MIB removal by MBO<sub>3</sub>-BAC

由图8可知,不同pH下MBO<sub>3</sub>-BAC去除GSM和

2-MIB的效果不同,碱性条件下的污染物去除效果优于酸性条件,且臭氧浓度越高去除效果越好。酸性条件下(pH为5.7)GSM和2-MIB的最高去除率分别达到85.77%、67.17%,碱性条件下(pH为8.5)对GSM和2-MIB的最高去除率分别达到96.47%、92.35%,分别提高了10.70%和25.18%。这是因为碱性条件下臭氧的分解氧化能力更强,OH<sup>·</sup>能够促进产生更多的·OH,而酸性条件下主要依靠臭氧分子的氧化降解作用<sup>[13]</sup>。另外,高pH条件下活性炭的吸附容量更大,去除嗅味物质能力更强<sup>[14]</sup>。

### 3 结论

① MBO<sub>3</sub>-BAC对GSM和2-MIB的去除效果较好,并且对这两种污染物的抗冲击能力较强。在系统运行过程中,GSM和2-MIB的去除率与臭氧浓度呈正相关,增加炭床停留时间可以提高GSM和2-MIB的去除率。

② 在臭氧投加量为2 mg/L、GSM和2-MIB的初始浓度均为500 ng/L的条件下,当CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度从0增加至100 mg/L时,MBO<sub>3</sub>-BAC对2-MIB和GSM的去除率分别从65.97%和76.56%下降到33.24%和51.37%;当SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度从0增加至100 mg/L时,2-MIB和GSM去除率分别从65.97%和76.56%提升到78.84%和90.22%。说明水体中无机阴离子CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>会抑制MBO<sub>3</sub>-BAC对嗅味物质的去除,但SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>对去除嗅味物质具有促进作用。

③ 在臭氧投加量为2 mg/L、GSM和2-MIB的初始浓度均为500 ng/L条件下,当腐殖酸浓度从0增加至10 mg/L时,2-MIB和GSM去除率分别从65.97%和76.56%先略微上升后下降至43.21%和53.87%。当水中腐殖酸类有机物浓度为1 mg/L时,有助于GSM和2-MIB的去除,但过高的腐殖酸浓度会显著抑制MBO<sub>3</sub>-BAC的运行效能。

④ 在GSM和2-MIB的初始浓度均为500 ng/L条件下,调节pH为5.7~8.5,改变臭氧浓度分别为1、2、3、4、5 mg/L,酸性条件下(pH为5.7)2-MIB和GSM的最高去除率分别为67.17%、85.77%;碱性条件下(pH为8.5)的最高去除率分别达到92.35%、96.47%。说明pH会影响MBO<sub>3</sub>-BAC的运行效能,碱性环境更适宜2-MIB和GSM的去除。

### 参考文献:

[1] SHIMABUKU K K, ZEARLEY T L, DOWDELL K S,

- et al.* Biodegradation and attenuation of MIB and 2,4-D in drinking water biologically active sand and activated carbon filters[J]. *Environmental Science*, 2019, 5(5): 849-860.
- [2] MUSTAPHA S, TIJANI J O, NDAMITSO M M, *et al.* A critical review on geosmin and 2-methylisoborneol in water: sources, effects, detection, and removal techniques [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2021, 193(4): 204.
- [3] LIU T, ZHANG B, LI W Q, *et al.* The catalytic oxidation process of atrazine by ozone microbubbles: bubble formation, ozone mass transfer and hydroxyl radical generation [J]. *Chemosphere*, 2023, 325: 138361.
- [4] 戚圣琦, 王小伟, 周英豪, 等. 基于微米气泡的臭氧强化传质技术研究[J]. *给水排水*, 2017, 43(3): 14-18.
- QI Shengqi, WANG Xiaomao, ZHOU Yinghao, *et al.* Study on ozone enhanced mass transfer technology based on micro-bubbles[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2017, 43(3): 14-18(in Chinese).
- [5] XIA Z R, HU L M. Treatment of organics contaminated wastewater by ozone micro-nano-bubbles [J]. *Water*, 2019, 11(1): 55.
- [6] 尹桂珍, 张静, 于倩, 等. 臭氧微气泡技术在工业废水处理中应用研究进展[J]. *应用化工*, 2021, 50(S1): 278-281.
- YIN Guizhen, ZHANG Jing, YU Qian, *et al.* Research progress of ozone microbubble technology in industrial wastewater treatment [J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(S1): 278-281(in Chinese).
- [7] ZHANG J Z, LU F, HE X, *et al.* The adsorption of biogenetic odorants onto activated carbon: adsorption characteristics and impacts of algal organic matter [J]. *Environmental Research*, 2023, 238: 117082.
- [8] JOHN A, BROOKES A, CARRA I, *et al.* Microbubbles and their application to ozonation in water treatment: a critical review exploring their benefit and future application [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52(7/12): 1561-1603.
- [9] 张永鑫, 仇付国, 王春苗, 等. 我国饮用水臭味问题的发生、主要嗅味物质及来源[J]. *环境科学学报*, 2023, 43(12): 65-75.
- ZHANG Yongxin, QIU Fuguo, WANG Chunmiao, *et al.* The occurrence, main odorants and sources of drinking water odor problems in China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(12): 65-75(in Chinese).
- [10] 陈钰杭, 李鑫玮, 甘振东, 等. 中试紫外高级氧化耦合生物活性炭工艺去除典型嗅味物质[J]. *环境化学*, 2023, 42(12): 4366-4374.
- CHEN Yuhang, LI Xinwei, GAN Zhendong, *et al.* Pilot test of removing typical odors by the coupled UV advanced oxidation and biological activated carbon processes [J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(12): 4366-4374(in Chinese).
- [11] 刘成, 徐文蕙, 周卫东, 等. 饮用水中碳酸氢根的意义和控制目标探讨[J]. *净水技术*, 2023, 42(8): 1-9.
- LIU Cheng, XU Wenhui, ZHOU Weidong, *et al.* Discussion on the significance and control objectives of  $\text{HCO}_3^-$  in drinking water [J]. *Water Purification Technology*, 2023, 42(8): 1-9(in Chinese).
- [12] 成建国. 羟基自由基快速氧化降解饮用水中致嗅物质研究[D]. 大连:大连海事大学, 2018.
- CHENG Jianguo. Study on Fast Oxidative Degradation of Odor Compounds in Drinking Water by Hydroxyl Radicals[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2018 (in Chinese).
- [13] 强璐. 催化臭氧氧化技术的研究进展与展望[J]. *上海电气技术*, 2017, 10(2): 68-71.
- QIANG Lu. Research progress and prospect of catalytic ozone oxidation technology [J]. *Journal of Shanghai Electric Technology*, 2017, 10(2): 68-71(in Chinese).
- [14] 王乐. 臭氧-活性炭去除饮用水中嗅味物质的研究[D]. 苏州:苏州科技学院, 2015.
- WANG Le. Study of Ozone-Activated Carbon Removing Odor Substances of Drinking Water[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2015 (in Chinese).

作者简介:马纯宁(2000- ),女,山东济南人,硕士研究生,研究方向为饮用水处理理论与技术。

E-mail:1581388039@qq.com

收稿日期:2023-10-27

修回日期:2024-02-11

(编辑:任莹莹)