

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201807023

# 三维电催化曝气生物滤池的构建及降解布洛芬效能

冯 岩<sup>1,2</sup>, 龙莹莹<sup>1</sup>, 王中伟<sup>3</sup>, 刘 霞<sup>4</sup>, 周 波<sup>5</sup>, 齐晶瑶<sup>2</sup>, 于衍真<sup>1,6</sup>

(1. 济南大学 土木建筑学院, 济南 250022; 2. 哈尔滨工业大学 环境学院, 哈尔滨 150090; 3. 光大水务(济南)有限公司, 济南 250100; 4. 中国石油集团西部钻探工程有限公司克拉玛依钻井公司, 新疆 克拉玛依 834000; 5. 洛阳水利勘测设计有限责任公司, 河南 洛阳 471000; 6. 齐鲁工业学院 土木建筑学院, 济南 250022)

**摘 要:** 针对常规污水处理工艺对城市污水中以布洛芬为代表的难降解 PPCPs 类有机物降解效能较弱、结构复杂和活化能高等问题, 构建三维电催化曝气生物滤池(TDE-BAF), 并用其处理城市污水中以布洛芬为代表的难处理 PPCPs 类有机污染物。结果表明:TDE-BAF 对布洛芬的去除效能明显比 BAF 高, 在水温( $21.14 \pm 0.05$ ) $^{\circ}\text{C}$ 、COD( $86.82 \pm 3.40$ ) $\text{mg/L}$ 、TOC( $27.56 \pm 1.08$ ) $\text{mg/L}$ 、布洛芬( $93.2 \pm 5.16$ ) $\mu\text{g/L}$ 、氨氮( $18.75 \pm 2.39$ ) $\text{mg/L}$ 条件下, 布洛芬出水质量浓度分别为 $2.28 \sim 9.32$   $\mu\text{g/L}$ 、 $57.70 \sim 77.12$   $\mu\text{g/L}$ , 平均去除率分别为 93.48% 和 31.89%, 比单独 BAF 布洛芬去除率提高了 61.59%; TDE-BAF 反应器对布洛芬的去除主要集中在 TDE(T5-T6)区域, 布洛芬的去除率达 51.78%, 占总去除率的 55.40%。TDE-BAF 系统降解布洛芬的作用机制主要是在同一个反应器内通过内循环, 发挥了三维电催化和曝气生物滤池协同作用。

**关键词:** 布洛芬; 曝气生物滤池; 三维电极; 协同作用; 空间特性

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2019)08-0037-09

## Construction of three dimensional electrocatalytic biological aerated filter (TDE-BAF) and its degradation efficiency of ibuprofen

FENG Yan<sup>1,2</sup>, LONG Yingying<sup>1</sup>, WANG Zhongwei<sup>3</sup>, LIU Xia<sup>4</sup>, ZHOU Bo<sup>5</sup>, QI Jingyao<sup>2</sup>, YU Yanzhen<sup>1,6</sup>

(1. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. Everbright Water (Jinan) Co., Ltd., Jinan 250100, China; 4. CNPC Xibu Drilling Engineering Co., Ltd., Karamay Drilling Company, Karamay 834000, Xinjiang, China; 5. Luoyang Water Conservancy Survey and Design Co., Ltd., Luoyang 471000, Henan, China;

6. School of Civil Engineering and Architecture, Qilu Institute of Technology, Jinan 250022, China)

**Abstract:** For conventional wastewater treatment process, the pharmaceutical and personal care products (PPCPs) represented by ibuprofen in municipal wastewater have problems such as weak degradation efficiency, complex structure, and high activation energy. Therefore, based on the internal operational characteristics of biological aerated filter (BAF) and three dimensional electrocatalysis (TDE), a TDE-BAF was constructed to treat ibuprofen in municipal wastewater. Test results revealed that the ibuprofen removal efficiency of TDE-BAF was higher than that of BAF. With water temperature of ( $21.14 \pm 0.05$ ) $^{\circ}\text{C}$ , COD of ( $86.82 \pm 3.40$ ) $\text{mg/L}$ , TOC of ( $27.56 \pm 1.08$ ) $\text{mg/L}$ , ibuprofen of ( $93.2 \pm 5.16$ ) $\mu\text{g/L}$ , and ammonia nitrogen of ( $18.75 \pm 2.39$ ) $\text{mg/L}$ , the effluent concentrations of ibuprofen were  $2.28 - 9.32$  and  $57.70 - 77.12$   $\mu\text{g/L}$ , and the average removal rates were 93.48% and 31.89%, which was 61.59% higher than BAF treatment. The removal of ibuprofen by TDE-BAE was mainly in the TDE area (T5-T6), and the removal rate reached 51.78%, accounting for 55.40% of the total removal rate. The mechanism of TDE-BAF degradation of ibuprofen is mainly through the synergistic effect of the TDE and the BAF.

**Keywords:** ibuprofen; biological aerated filter; three dimensional electrocatalysis; synergistic effect; spatial character

布洛芬(Ibuprofen)是一种儿童退烧药,在受纳水体中被频繁检出,且检出质量浓度较高( $1\ 380 \sim$

$2\ 500$   $\text{ng/L}$ ),具有潜在的生态毒性,是目前国内外最受关注的药品和个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)类有机污染物之一,其为芳香杂环类化合物,属于难被微生物降解的有机物<sup>[1-2]</sup>,常规的污水处理方法(如活性污泥法、生物膜法、 $\text{A}^2/\text{O}$ 等)以及常规给水处理工艺如混凝、沉淀、过滤等工艺均不能将其有效去除<sup>[3-6]</sup>。因此,为了减轻此类污染物对人类健康的危害,寻找适合

收稿日期: 2018-07-04

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC515082277); 山东省重点研发计划(2017GSF217011); 山东省自然科学基金(ZR2017MEE048)

作者简介: 冯 岩(1980—),男,博士;

齐晶瑶(1960—),女,教授,博士生导师

通信作者: 冯 岩, fengyan584@163.com

中国国情且经济有效的城市污水深度处理技术以去除以布洛芬为代表的难处理 PPCPs 类有机污染物迫在眉睫.

曝气生物滤池(biological aerated filter,BAF)技术是一种环保、经济、高效、节能的最有前途的深度处理技术,由于 BAF 中的生物膜能在低有机物质量浓度情况下保持生物量,适合用作城市污水深度处理技术,而且比其他物化方法更经济和安全<sup>[7]</sup>.BAF 基本原理在于以颗粒填料为介质,通过附着在填料上生物膜和聚合物的吸附截留作用、微生物氧化分解作用及沿水流方向形成的食物链分级捕食作用,实现去除水中污染物的目的<sup>[8]</sup>.前期在利用 BAF 降解布洛芬中发现:BAF 对城市污水中布洛芬的去除效果差,去除率仅为 20%~30%,因此,需要通过一定的氧化预处理来矿化有机物,使其中一部分被直接氧化成水和二氧化碳等小分子无机物,另一部分被分解为能再次被微生物氧化分解的中间产物,然后通过吸附或者生物方法去除,从而达到去除以布洛芬为代表的难处理 PPCPs 类有机污染物的目的.

三维电极(three dimensional electrode,TDE)是一种新型的高级氧化方法,可产生氧化性很强的自由基,实现以布洛芬为代表的难处理 PPCPs 类有机污染物的完全矿化或提高其可生化性,进而降低城市污水中此类污染物的含量,反应设备简单,处理能力强,易操作及控制<sup>[9]</sup>,但存在诸多副反应,如析氧、析氯、析氢,同时存在电流效率低、运行费用高、

能耗大等问题<sup>[10-11]</sup>.

本实验针对常规污水处理工艺对城市污水中以布洛芬为代表的难降解 PPCPs 类有机物降解效能较弱、结构复杂和活化能高等问题,根据 TDE 和 BAF 反应器的内部运行特征,构建三维电催化曝气生物滤池(TDE-BAF),并用其处理城市污水二级生化污水中以布洛芬为代表的难处理 PPCPs 类有机污染物.

1 实 验

1.1 实验装置及填料性能

TDE-BAF 和单独 BAF 实验装置见图 1. TDE-BAF 耦合系统为圆柱形 PVC 材质容器,中间以法兰连接,直径 100 mm,高 2 300 mm,其中溶气配水室高 100 mm,承托层(鹅卵石)高 200 mm,生物滤料层高度 1 200 mm,三维粒子电极层高度 300 mm,出水区高度 300 mm,超高 200 mm,从生物滤料层底端每隔 300 mm 设置一个取样口,用以水样及滤料样品取用,主电极阳极和主电极阴极分别为钛网和不锈钢孔板,间隔 10 cm 交替平行设置,其中填充赤泥基粒子电极,粒径 3~5 mm,生物滤料层填充吸附型生物滤料,粒径 3~5 mm.以单独 BAF 作为对比柱,生物滤料层填充吸附型生物滤料,粒径 3~5 mm,高 1 500 mm,反应器滤料层底端起每隔 300 mm 设置一个取样口,用以水样及滤料样品取用.两个模型反应器同步运行.

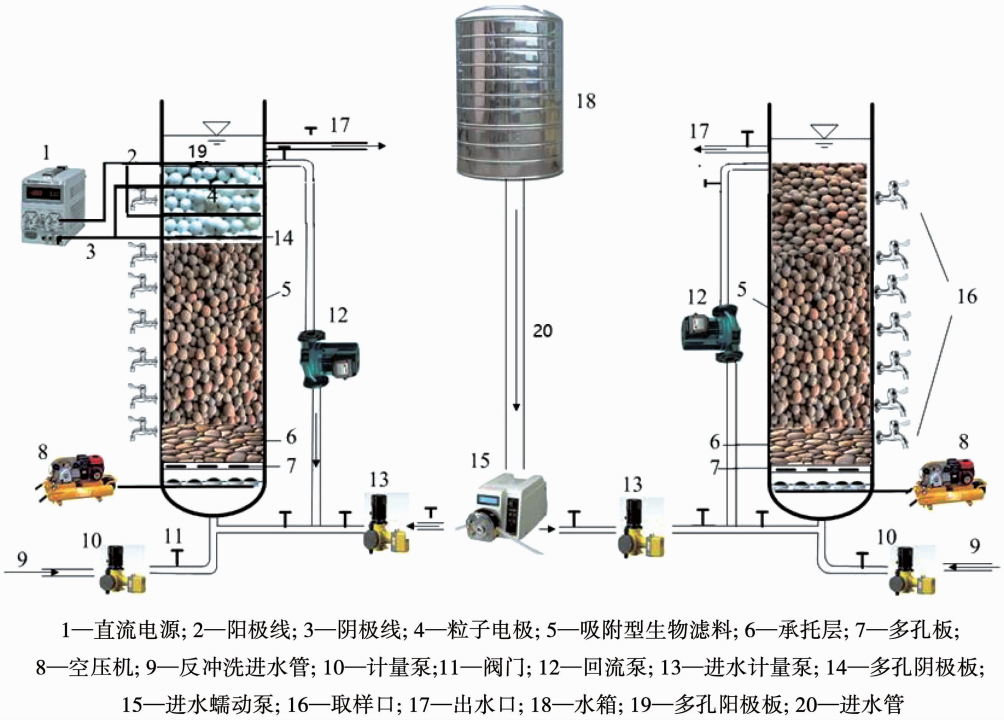


图 1 TDE-BAF 和单独 BAF 实验装置  
Fig. 1 Test devices of TDE-BAF and BAF

实验中所用填料包含吸附型生物滤料和赤泥基粒子电极,两种填料同常规填料——陶粒基本物化性能的比较如表 1 所示. 可以看出,吸附型生物滤料和赤泥基粒子电极均比陶粒具有大的比表面积、孔

隙率和低的质量密度,而且抗水流剪切能力增强,微生物易于附着,即具有较高的附着强度和生物挂模量,均适宜作为 TDE-BAF 的填料.

表 1 吸附型生物滤料、赤泥基粒子电极与陶粒基本物化性能对比

Tab.1 Comparison of basic physicochemical properties of adsorptive biological filter material, red mud particle electrodes, and ceramsite

| 滤料      | 颗粒直径/<br>mm | 表观密度/<br>(kg·m <sup>-3</sup> ) | 体积密度/<br>(kg·m <sup>-3</sup> ) | 总空隙度/<br>% | 挂模量/<br>(g·g <sup>-1</sup> ) | 比表面积/<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 强度/<br>MPa |
|---------|-------------|--------------------------------|--------------------------------|------------|------------------------------|---------------------------------------------|------------|
| 吸附型生物滤料 | 3~5         | 1 115.60                       | 674.80                         | 42.17      | 0.032                        | 36.17                                       | 3.45       |
| 赤泥基粒子电极 | 3~5         | 1 058.92                       | 621.67                         | 38.17      | 0.025                        | 21.17                                       | 3.30       |
| 陶粒      | 3~5         | 2 262.40                       | 1 524.93                       | 29.59      | 0.021                        | 10.73                                       | 3.25       |

1.2 实验水质

实验用水采用人工模拟城市污水二级生化出水,为便于探索降解布洛芬机制和空间特性,适当放大布洛芬的质量浓度,以淀粉、葡萄糖、蛋白胨、牛肉膏、NH<sub>4</sub>Cl、布洛芬等按一定比例配制,配方见表 2,水质为 COD 83.50~148.00 mg/L,氨氮 15.30~22.50 mg/L, TOC 25.80~51.27 mg/L,浊度 13.50~84.90 NTU,色度 100~300 CPU,布洛芬质量浓度 0.085~1.10 mg/L, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 2.60~3.40 mg/L, pH 5.21~7.86.

表 2 模拟城市污水配方

Tab.2 Formula of simulated municipal wastewater

| 成分    | 加入量/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 成分       | 加入量/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) |
|-------|-------------------------------|----------|-------------------------------|
| 淀粉    | 60~80                         | 硫酸锰      | 4                             |
| 葡萄糖   | 60~80                         | 氯化钙      | 5                             |
| 蛋白胨   | 5                             | 硫酸铁      | 5                             |
| 牛肉膏   | 5                             | 氯化钠      | 5                             |
| 小苏打   | 300                           | 硫酸铵      | 60~80                         |
| 硫酸镁   | 5                             | 布洛芬      | 0.1~1.2                       |
| 磷酸二氢钾 | 5                             | 少量生活污水/% | 10                            |

1.3 实验方法及运行参数

1.3.1 分析方法

pH 和 DO 分别采用 pH S-3B 精密 pH 计和 YSI—5100 型溶氧仪;COD 采用重铬酸钾法;氨氮采用纳氏试剂分光光度法;PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 通过钼锑抗分光光度法分析;TOC 采用德国耶拿公司总有机碳分析仪 multiN/C3100;浊度和色度分别采用智能化散射光浊度仪(SZD-2 型)和色度仪(HI-93727 型).

水中布洛芬的测定:采用日本岛津高效液相色谱仪(Prominence LC-20A),配有 SPD-20A UV-VIS Detector 高灵敏度紫外可见光可变波长检测器,色谱

数据工作站, InertSustain C18 分析色谱柱(4.6×250 mm,5 μm);VM24 固相萃取装置(上海皓庄仪器有限公司);NDK-24W 水浴氮吹仪(上海皓庄仪器有限公司);HS3120 型超声波仪器(天津市恒奥科技发展有限公司);HP-01 型无油真空泵(天津市恒奥科技发展有限公司). 250 mL 溶剂过滤器,0.45 μm混合纤维素微孔滤膜. 甲醇为色谱纯(阿拉丁试剂);实验用水为超纯水. 布洛芬标准品产自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,纯度 99.5%,规格 100 mg/支.

1.3.2 三维电催化曝气生物滤池的构建实验

根据赤泥基粒子电极和吸附型生物滤料的特性,按照一定的高度比,构建三维电催化曝气生物滤池(TDE-BAF),主要考察极板间距及赤泥基粒子电极和吸附型生物滤料高度比对布洛芬降解的影响.

为了确定极板间距对布洛芬降解的影响,在三维电极反应器内,控制电压 30 V,调节主电极间距分别为 5,8,10 和 12 cm,填充 3~5 mm 赤泥基粒子电极,电解质为 0.10 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,pH 为 6.78,曝气量 0.2 m<sup>3</sup>/h,反应时间为 6 h,分别测得对 100.00 μg/L 的模拟布洛芬废水的降解效能,确定主电极间距.

为了确定赤泥基粒子电极和吸附型生物滤料高度比对布洛芬降解的影响,固定吸附型生物滤料高度为 1 200 mm,分别在赤泥基粒子电极高度为 100,200,300,400,500 mm,即赤泥基粒子电极和吸附型生物滤料高度比分别为 1:12,1:6,1:4,1:3,5:12 时,对模拟城市污水进行处理,过程运行参数如下:水力负荷为 1.2 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h)、气水比为 5:1、流量为 22.5 L/h、电压 30 V、电流密度 1.99 mA/cm<sup>2</sup>,在前期驯化吸附型生物滤料 BAF 的基础上(30 d 的挂膜期),每一个高度比再运行 20 d,从第 15 天开始取水样测定进出水的 TOC 和布洛芬质量浓度,取平均值作为该高度比的运行效率.

### 1.3.3 三维电催化曝气生物滤池降解布洛芬效能实验

TDE-BAF 和单独 BAF 均采用自然挂膜启动方式(约 30 d),挂膜成功后,以单独 BAF 为对比实验,研究 TDE-BAF 对布洛芬的降解效能和空间降解特性.具体运行工况参数如下:水力停留时间 3.5 h,温度  $(21.14 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ ,气水比 5:1, pH 为  $7.26 \pm 0.13$ ,电流密度  $12.73 \text{ A/m}^2$ ,回流比 1:2.整个实验工况运行 45 d,运行周期 5 d,采用气水联合反冲洗按照气—气+水—水的顺序进行,时间分别为 3,5,7~8 min,气水强度均为  $8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ .每天早上 8 点从反应器进出口及沿程每隔 300 mm 设置的取样口取水样测定布洛芬质量浓度.

## 2 实验结果及分析

### 2.1 三维电催化曝气生物滤池的构建

三维电催化曝气生物滤池的设计需要解决两个主要问题,一是三维粒子电极反应器内电极/溶液界面区的传质问题.电化学反应主要集中在固液相界面上,只有传质到界面的污染物才有可能被有效去除掉,这就要求一定的传质距离.三维电极因填充粒子电极大大减小了污染物的传质距离,极板间距的大小直接决定了反应体系电阻的大小,极板间距越大,反应体系电阻越大,另外极板间距还影响着粒子电极在电解槽中的空间分布及极化程度;二是电催化氧化反应时间和生物氧化时间比例问题.只有当电催化氧化反应和生物氧化反应比例适当,才能高效降解水中难处理有机物,使反应器发挥最大作用.因此,在 TDE-BAF 反应器的构建过程中主要对极板间距及赤泥基粒子电极和吸附型生物滤料高度比进行考察.

#### 2.1.1 极板间距的确定

电极间距对赤泥基粒子电极降解布洛芬的影响如图 2 所示.可以看出,在反应时间为 6 h 时,极板间距 5,8,10 和 12 cm 对布洛芬的去除率分别为 78.50%,84.40%,86.00% 和 80.40%,当极板间距为 10 cm 时,布洛芬的去除率最高,达 86.00%.可见极板间距太大或太小均不利于赤泥基三维粒子电极降解布洛芬.在恒定电压下,极板间距增大,电阻增大,槽内电流密度降低,赤泥基粒子电极的复极化程度降低,不利于布洛芬的去除;极板间距减少,电流密度过高,副反应相应加剧,也不利于布洛芬的去除.可见,选择合适的极板间距对于布洛芬至关重要,根据本结果,在构建 TDE-BAF 系统时,确定极板间距为 10 cm.

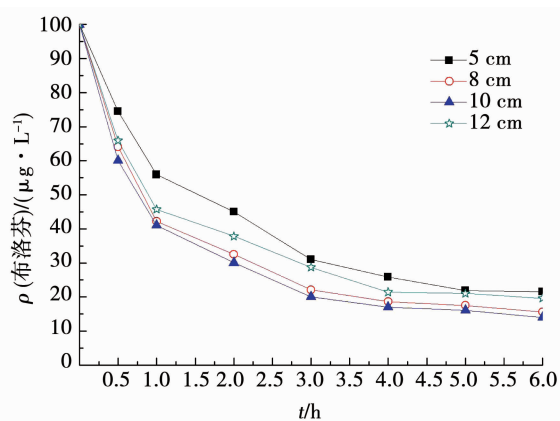


图 2 电极间距对赤泥基粒子电极降解布洛芬的影响

Fig. 2 Effect of electrode spacing on red mud particle electrodes degrading ibuprofen

#### 2.1.2 赤泥基粒子电极和吸附型生物滤料高度比的确定

在室温  $20 \sim 25^\circ\text{C}$  条件下,TOC 和布洛芬质量浓度随赤泥基粒子电极和吸附型生物滤料高度比的变化如图 3 所示.

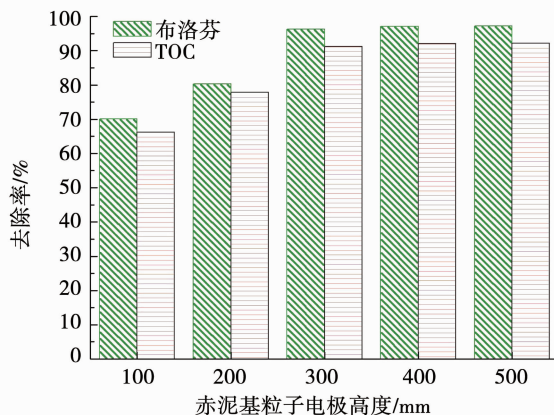


图 3 赤泥基粒子电极高度对降解布洛芬和 TOC 的影响

Fig. 3 Effect of height of red mud particle electrodes on degrading ibuprofen and TOC

由图 3 可以看出,随着赤泥基粒子电极高度的增加,布洛芬和 TOC 的平均去除率也逐渐提高,当赤泥基粒子电极高度从 100 mm 升高到 300 mm,布洛芬和 TOC 的平均去除率均快速升高,而从 300 mm 增加到 500 mm 时,布洛芬和 TOC 的平均去除率增加缓慢.当高度比为 1:12 时,布洛芬和 TOC 的平均去除率分别仅为 70.12% 和 66.25%,而当高度比为 1:4 时,布洛芬和 TOC 的平均去除率分别升高到 96.33% 和 91.21%.两者仅是三维粒子电极反应时间不同,前者反应时间仅有 10 min,而后者则反应时间为 30 min,所以,当高度比为 1:4 时,布洛芬大部分被转化为可生物降解的有机物而被曝气生物滤池通过吸附和生物氧化得以去除.继续增加赤泥基粒

子电极高度,去除率升高缓慢,当高度比为 5: 12 时,三维粒子电极反应时间增加到 50 min,布洛芬和 TOC 的平均去除率分别为 97. 62% 和 92. 20%,增加的可能是布洛芬被矿化成水和二氧化碳的部分. 根据实验的结果,在构建 TDE-BAF 系统时,选择赤泥基粒子电极和吸附型生物滤料高度比为 1: 4,即赤泥基粒子电极高度 300 mm,吸附型生物滤料高度 1 200 mm.

2.2 三维电催化曝气生物滤池降解布洛芬效能

实验中对两个反应器进行监控,在整个运行期间,为了保持反应器处于好氧状态以及减少溶解氧对去除效果的影响<sup>[12]</sup>,通过控制气水比,控制出水溶解氧质量浓度在 3 mg/L 以上、水温 (21. 14 ± 0. 05)℃、COD (86. 82 ± 3. 40)mg/L、TOC (27. 56 ± 1. 08) mg/L、布洛芬 (93. 2 ± 5. 16) μg/L、氨氮 (18. 75 ± 2. 39)mg/L,对比研究 TDE-BAF 与单独 BAF 去除布洛芬的效能.

TDE-BAF 与单独 BAF 对布洛芬的去除效能比较如表 3 所示. 可以看出,在进水布洛芬质量浓度为 86 ~ 105 μg/L 时,TDE-BAF 比单独 BAF 有显著的布洛芬去除效能,平均去除率分别为 93. 48% 和 31. 89%,TDE-BAF 反应器比单独 BAF 布洛芬去除率提高了 61. 59%. TDE-BAF 和单独 BAF 的布洛芬出水质量浓度分别为 2. 28 ~ 9. 32 和 57. 70 ~ 77. 12 μg/L. 单独 BAF 对于布洛芬去除效能低,主要归因于布洛芬的化学结构,布洛芬含有苯环结构、侧链和羧基. 据报道<sup>[13]</sup>,在好氧条件下,有机物质包含如羧基 (—COOH)、梭酸酯 (—COOR)、醛基 (—CHO)、氨基化合物 [CNR]、羟基 (—OH)、磷酸酯等官能团易被微生物降解,而布洛芬为苯环类物质,且含侧链,因此,其生物降解性能较差<sup>[14]</sup>,温智皓等<sup>[4]</sup>的实验也表明在曝气生物滤池中布洛芬的去除仅有 20% 左右.

表 3 TDE-BAF 和单独 BAF 对布洛芬去除效果对比  
Tab. 3 Comparison of TDE-BAF and BAF on ibuprofen removal

| $\rho_{\text{进水}} /$<br>( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | TDE-BAF                                                    |                 | BAF                                                        |                 |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------------|-----------------|
|                                                               | $\rho_{\text{出水}} /$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 去除率/%           | $\rho_{\text{出水}} /$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 去除率/%           |
| 93. 2 ± 5. 16                                                 | 6. 15 ± 2. 10                                              | 93. 48 ± 1. 44  | 63. 55 ± 5. 65                                             | 31. 89 ± 2. 91  |
| 86 ~ 105                                                      | 2. 28 ~ 9. 32                                              | 90. 49 ~ 87. 38 | 57. 70 ~ 77. 12                                            | 26. 55 ~ 37. 11 |

2.3 三维电催化曝气生物滤池降解布洛芬空间特性

TDE-BAF 和单独 BAF 降解布洛芬的空间特性见图 4 和表 4,可以看出,单独 BAF 反应器对布洛芬去除随滤层厚度逐渐降低然后再增加,主要是在进水端 (T1-T2) 微生物处于对数增长期并且存在大量微生物的吸附截留和生物絮凝作用,因而布洛芬的去除速率较高;沿水流方向有机物不断被微生

物分解、吸收和利用,到达 T3-T4 段时水中营养物质称为限制因子,菌胶团不易形成,异养菌数量减少,限制底物降解速率. 此后,自养菌处于优势菌群,能够同化有机物而使布洛芬去除效能提高. 然而,TDE-BAF 反应器对布洛芬的去除主要集中在 TDE (T5-T6) 区域,布洛芬的去除率达 51. 78%,占总去除率的 55. 40%,归因于 TDE 部分能使布洛芬和活性中间体发生电化学燃烧和电化学转化,转化为一系列的低碳中间产物,经过内回流,大量的有机物被 BAF 部分截留、吸附和生物降解,从而提高了整个系统的布洛芬去除效能.

在 TDE 部分,赤泥基粒子电极主要由金属、金属氧化物和硅氧化物组成. Hardjono 和 Kong 证明了铁、其他过渡金属如铜、锰和钴以及一些稀有金属氧化物 (例如 SnO<sub>2</sub>、SbO<sub>3</sub>、RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>) 或其复合物也是有机物降解的良好催化剂<sup>[12,16]</sup>. Zhang 认为,在多相催化剂存在下,过氧化氢 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 可催化分解为羟基自由基 (·OH),·OH 在有机污染物降解中起关键作用<sup>[17]</sup>. 因此,TDE 在布洛芬降解中起着关键作用,这是 TDE-BAF 体系比单 BAF 体系表现出更好性能的原因之一.

2.4 三维电催化曝气生物滤池降解布洛芬协同作用机制探讨

TDE-BAF 系统主要由赤泥基复极性三维电极和曝气生物滤池构成. 赤泥基复极性三维电极填充赤泥基粒子电极,在电场作用下赤泥基粒子电极一方面形成微电极进行氧化还原反应,另一方面在其表面分布一层致密的微生物膜. 在 TDE 中,电场和微生物在此耦合,对污染物一方面利用电化学进行降解,另一方面充分发挥生物膜的生物降解和吸附作用. 在微生物和电化学的共同作用下,赤泥基复极性三维电极将难降解有机污染物转化为某些中间产物,少部分被赤泥基粒子电极上附着的生物膜利用并被去除.

三维电极在外加电场的作用下赤泥基粒子电极极化形成微电极,使每一个赤泥基粒子就像一个微电解槽. 由于赤泥基粒子电极具有大的比表面积和较高孔隙率,其吸附污染物是不可避免的. 当外部静电场施加到浸在电解质溶液中粒子电极的表面时,两边粒子将分别聚集正电荷和负电荷,分别移向不同电性的粒子电极,从而发生电吸附,因为吸附和电吸附的结合而有效地促进了布洛芬有机污染物的去除. 国内外学者的研究证明三维粒子电极反应机理是在粒子电极表面生成强氧化性的·OH 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等物质<sup>[18]</sup>,是降解有机污染物的关键物质. 赤泥基粒子电极成分和微观结构见图 5.

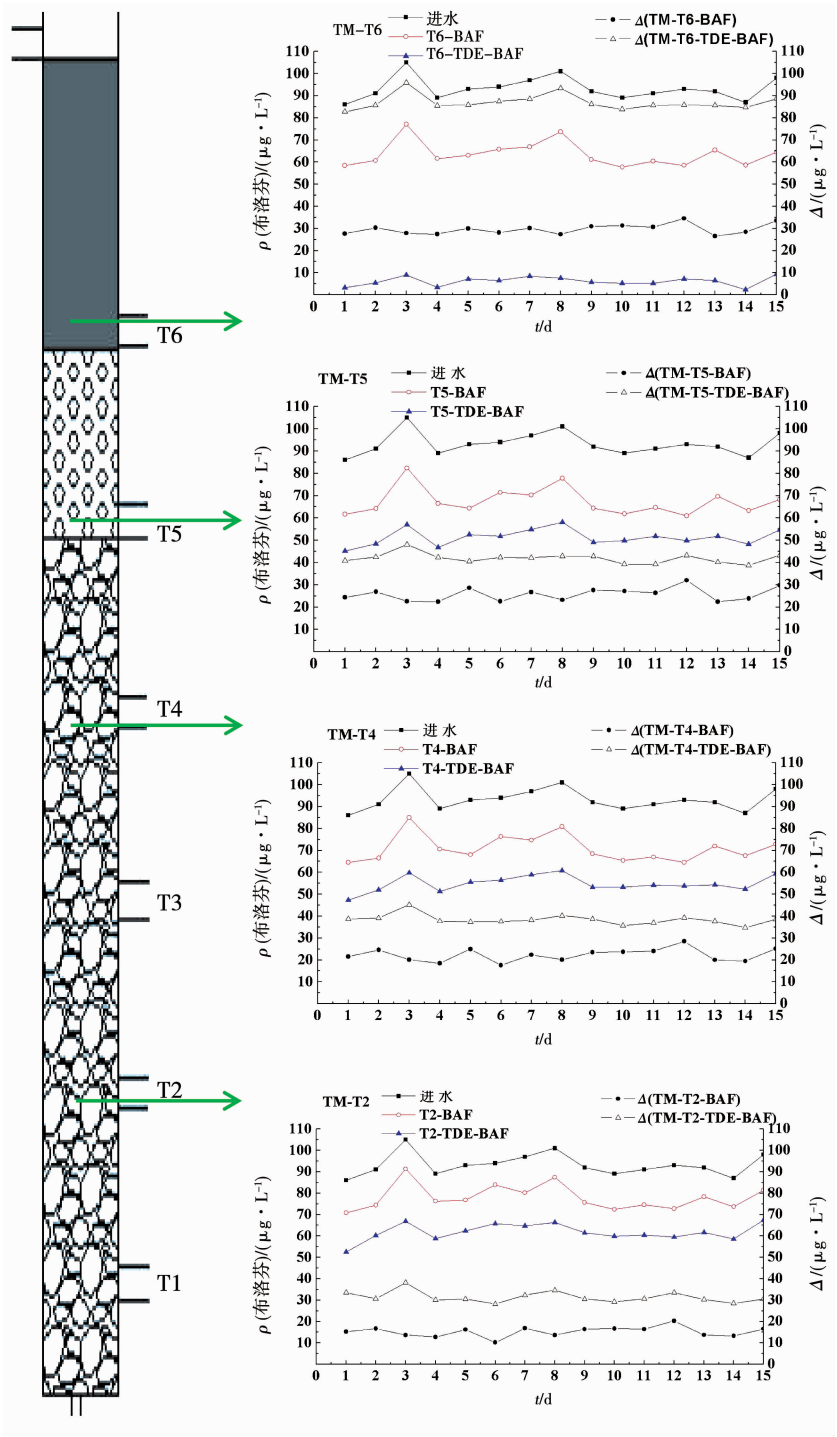


图 4 TDE-BAF 和 BAF 在 T2,T4,T5 和 T6 点布洛芬质量浓度随时间变化

Fig.4 Change of ibuprofen concentration over time at T2, T4, T5, and T6 points of TDE-BAF and BAF

表 4 TDE-BAF 工艺和单独 BAF 沿程各段对布洛芬去除效果

Tab.4 Effect of TDE-BAF and BAF in different areas on ibuprofen removal

μg/L

| 反应器     | TM-T1         | T1-T2       | T2-T3       | T3-T4       | T4-T5       | T5-T6         |
|---------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|
| TDE-BAF | 26.02 ± 2.46  | 5.42 ± 0.70 | 4.03 ± 0.65 | 2.90 ± 0.84 | 3.51 ± 0.85 | 45.16 ± 2.21  |
|         | 23.17 ~ 31.98 | 4.24 ~ 6.15 | 3.09 ~ 5.00 | 1.75 ~ 4.64 | 2.10 ~ 4.73 | 41.93 ~ 50.50 |
| BAF     | 9.75 ± 1.01   | 5.48 ± 1.50 | 3.85 ± 0.97 | 3.25 ± 0.83 | 3.50 ± 0.89 | 3.52 ± 0.83   |
|         | 7.39 ~ 11.50  | 2.79 ~ 8.72 | 2.53 ~ 5.91 | 1.22 ~ 4.51 | 2.27 ~ 4.96 | 2.16 ~ 4.42   |

由图 5 可以看出,赤泥基粒子电极含有的一些过渡金属(如  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ )和稀有金属氧化物(如  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ )含量高达 40.46%,且以高度分散的形态分布于整个粒子电极上,有均匀的多孔隙结构,晶粒细小均匀,且分散性

较好,比表面积大,有利于活性成分和污染物在其表面接触而发生氧化反应,利于增加电极的催化活性,在酸性或者碱性环境下可产生高度活性的强氧化剂  $\cdot\text{OH}$ .  $\cdot\text{OH}$  对有机物的氧化作用主要以亲电子反应、脱氢反应和电子转移反应为主.

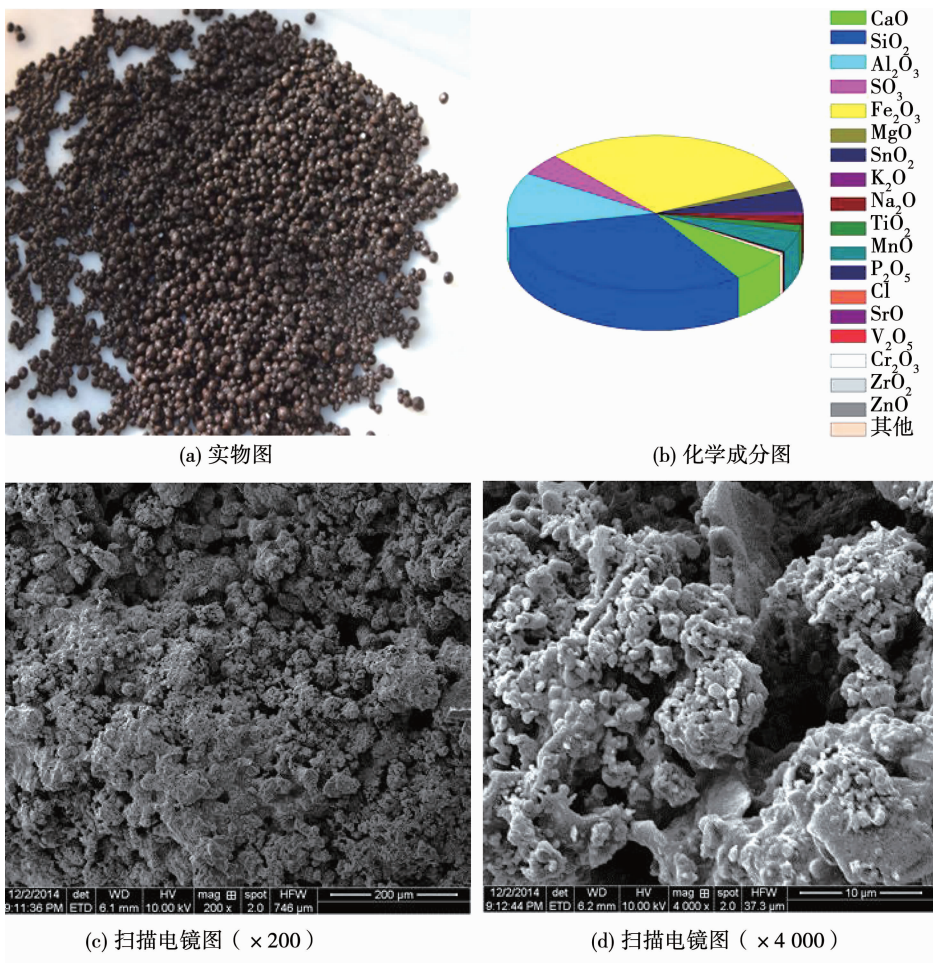


图 5 赤泥基粒子电极实物图、化学成分图和扫描电镜图

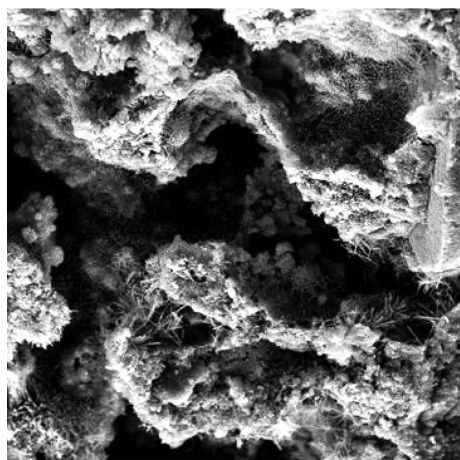
Fig.5 Photograph, chemical composition diagram, and SEM of red mud particle electrodes

赤泥基三维粒子电极降解布洛芬的过程可视为吸附-电解-脱附的动态过程,反应器中的赤泥基粒子电极在直流电场中,因感应带电而两侧呈现正负两极,形成微电极,使每一个赤泥基粒子就像一个微电解槽,布洛芬在静电引力和表面能的作用下,吸附到粒子电极上.当外加电压达到污染物的分解电压时,就会发生电解反应.电解过程中会产生氧化性极强的 $\cdot\text{OH}$ 中间体,同时,电解槽内的溶解氧在阴极上被还原成  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 在催化剂的作用下进一步分解为 $\cdot\text{OH}$ 中间体.布洛芬一方面和活性中间体发生电化学燃烧,被矿化为  $\text{CO}_2$ 和  $\text{H}_2\text{O}$ ;另一方面和活性中间体发生电化学转化,有机物被氧化为一系列的低碳中间产物.根据 TDE-BAF 工艺降解 COD、TOC 和布洛芬的空间特性分析结果,可以推测赤泥基粒子电极对于布洛芬的降解以电化学转化为主,

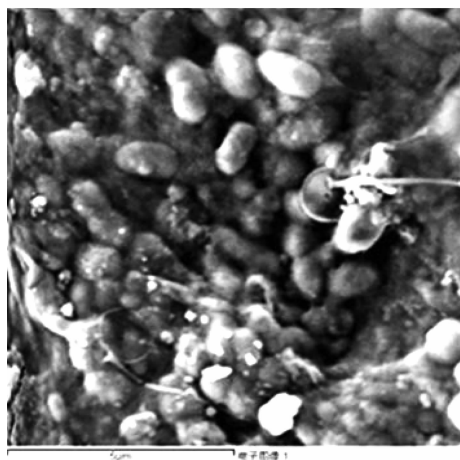
布洛芬被氧化为一系列的中间体,从而提高了其被后续微生物吸附和生物利用的可能性.

曝气生物滤池区域填充吸附型生物滤料,其挂膜前后微观结构见图 6,吸附型生物滤料一方面为微生物的生长提供适宜的附着环境,另一方面能够吸附水中的一些污染物质为微生物提供营养物质,通过生物再生有机结合起来.曝气生物滤池生物膜的好坏决定有机物质能否有效被吸附和生物降解.吸附型生物滤料表面粗糙,吸附能力强,使细菌更容易附着其上繁殖,污水在流过吸附型生物滤料表面时,有机污染物和吸附型生物滤料充分接触而发生吸附,水中溶解氧向吸附型生物滤料表面的生物膜内部逐渐扩散,生物膜对有机污染物进行生物氧化分解,最后以  $\text{CO}_2$ 、水等代谢产物去除.吸附型生物滤料本身具有吸附作用和物理截留作用,粒径较大

的悬浮状物质被物理截留,同生物膜产生的大量的代谢产物如酯类、多糖类等黏结在一起形成生物絮体,这些物质通过一定的反冲洗而得以去除。



(a) 挂膜前 (× 500)



(b) 挂膜后 (× 10 000)

图 6 吸附型生物滤料扫描电镜图

Fig. 6 SEM of adsorptive biological filter material

根据 TDE-BAF 降解布洛芬的空间特性分析,结合现有文献<sup>[19-20]</sup>, TDE-BAF 系统降解布洛芬的作用机制主要是在同一个反应器内通过内循环,发挥了三维电极和曝气生物滤池协同作用,在外电场的促进作用下,利用三维电极电化学过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等活性物质以及电流对微生物的群体刺激效应,电转化有机物,提高污水的可生化性,再协同曝气生物滤池内生物膜的生物氧化作用、吸附型生物滤料的吸附和物理截留作用以及反应器内食物链的分级捕食作用,实现布洛芬的高效去除。

### 3 结 论

1)从经济角度考虑,以极板间距为 10 cm,赤泥基粒子电极和吸附型生物滤料高度比为 1:4,即赤泥基粒子电极高度 300 mm,吸附型生物滤料高度 1 200 mm,构建降解布洛芬的 TDE-BAF 系统。

2)TDE-BAF 比单独 BAF 有显著的布洛芬去除效能,在水温 ( $21.14 \pm 0.05$ ) $^{\circ}\text{C}$ 、COD ( $86.82 \pm 3.40$ ) mg/L、TOC ( $27.56 \pm 1.08$ ) mg/L、布洛芬 ( $93.2 \pm 5.16$ )  $\mu\text{g/L}$ 、氨氮 ( $26.75 \pm 2.39$ ) mg/L 条件下,布洛芬出水质量浓度分别为 2.28 ~ 9.32 和 57.70 ~ 77.12  $\mu\text{g/L}$ ,平均去除率分别为 93.48% 和 31.89%,比单独 BAF 布洛芬去除率提高了 61.59%。

3)TDE-BAF 反应器对布洛芬的去除主要集中在 TDE(T5-T6)区域,布洛芬的去除率达 51.78%,占总去除率的 55.40%。

4)TDE-BAF 系统降解布洛芬的作用机制主要是在外电场的促进作用下,利用三维电极电化学过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等活性物质以及电流对微生物的群体刺激效应,电转化有机物,提高污水的可生化性,再协同曝气生物滤池内生物膜的生物氧化作用、吸附型生物滤料的吸附和物理截留作用以及反应器内食物链的分级捕食作用,实现布洛芬的高效去除。

### 参考文献

- [1] VERLICCHI P, AUKIDY M A, ZAMBELLO E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review[J]. Science of the Total Environment, 2012, 429: 123. DOI:10.1016/j.scitotenv.2012.04.028
- [2] 杨林. 曝气生物过滤去除微污染源水中典型 PPCPs 的效能与机理[D]. 上海: 东华大学, 2010  
YANG Lin. The efficiency and mechanism of biological aeration filtration in removing typical PPCPs from slightly polluted water sources[D]. Shanghai: Donghua University, 2010
- [3] BATT A L, BRUCE I B, AGA D S. Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges[J]. Environmental Pollution, 2006, 142: 295. DOI:10.1016/j.envpol.2005.10.010
- [4] 温智皓, 段艳平, 孟祥周, 等. 城市污水处理厂及其受纳水体中 5 种典型 PPCPs 的赋存特征和生态风险[J]. 环境科学, 2013, 34(3): 927  
WEN Zhihao, DUAN Yanping, MENG Xiangzhou, et al. Occurrence and risk assessment of five selected PPCPs in municipal wastewater treatment plant and the receiving water[J]. Environmental Science, 2013, 34(3): 927
- [5] TERNES T A, MEISENHEIMER M, MCDOWELL D, et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(17): 3855
- [6] FONTELA M H, GALCERAN M T, VWNTURA F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment[J]. Water Research, 2010, 45(3): 1432. DOI:10.1016/j.watres.2010.10.036
- [7] 马军, 邱立平. 曝气生物滤池及其研究进展[J]. 环境工程, 2002, 20(3): 7  
MA Jun, QIU Liping. Biological aerated filter and its research

progress[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2002, 20(3): 7

[8]凌霄, 胡勇有, 马骥. 曝气生物滤池铝盐化学强化与生物协同除磷[J]. 环境科学学报, 2006, 26(3): 409

LING Xiao, HU Yongyou, MA Ji. Phosphorus removal by biochemical synergistic precipitation in upflow biological aerated filter by using aluminum chloride[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(3): 409

[9]杨姗姗, 张旭, 徐慧纬, 等. 生物-电化学耦合系统供氢脱硫效应及微生物学研究[J]. 环境科学, 2010, 31(3): 709

YANG Shanshan, ZHANG Xu, XU Huiwei, et al. Performance of a combined bio-chemical sulfidogenic system and microbial characteristics in the presence of H<sub>2</sub> [J]. Environmental Science, 2010, 31(3): 709

[10]曲久辉, 范彬, 刘锁祥, 等. 电解产氢自养反硝化去除地下水中硝酸盐氮的研究[J]. 环境科学, 2001, 22(6): 49

QU Jiuhui, FAN Bin, LIU Suoxiang, et al. Autotrophic denitrification of groundwater by electrochemical process [J]. Environmental Science, 2001, 22(6): 49

[11]GHADARI S, HASAN M, AROUA M K. Nitrate remediation in a novel upflow bioelectrochemical reactor (UBER) using palm shell activated carbon as cathode material [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(17): 4164

[12]HARDJNO Y, SUN H, TIAN H, et al. Synthesis of Co oxide doped carbon aerogel catalyst and catalytic performance in heterogeneous oxidation of phenol in water [J]. The Chemical Engineering Journal, 2011, 174: 376

[13]代朝猛, 周雪飞, 张亚雷, 等. 环境介质中药物和个人护理品的潜在风险研究进展[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(2): 77

DAI Chaomeng, ZHOU Xuefei, ZHANG Yalei, et al. Research advancements in potential risk of PPCPs of environmental media [J]. Environmental Pollution & Control, 2009, 31(2): 77

[14]JOSHUA L, CARTINELL A. Removal of natural steroid hormones from wastewater using membrane contactor processes [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(23): 7381. DOI: 10.1021/es060550i

[15]KONG W, WANG B, MA H, et al. Electrochemical treatment of anionic surfactants in synthetic wastewater with three-dimensional electrodes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137: 1532. DOI:10.1016/j.jhazmat.2006.04.037

[16]ZHANG C, JIANG Y H, LI Y L, et al. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 455. DOI:10.1016/j.cej.2013.05.033

[17]YUAN S, MAO X, ALSHAWABKEH A N. Efficient degradation of TCE in groundwater using Pd and electro-generated H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>: A shift in pathway from hydrodechlorination to oxidation in the presence of ferrous ions[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(6): 3398

[18]GALLEGOS A A, PLETCHER D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1: The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions[J]. Electrochimica Acta, 1998, 44: 853

[19]FENG Y, LI X, SONG T, et al. Stimulation effect of electric current density (ECD) on microbial community of a three dimensional particle electrode coupled with biological aerated filter reactor (TDE-BAF) [J]. Bioresource Technology, 2017, 243: 667. DOI:10.1016/j.biortech.2017.06.173

[20]GALLEGOS A A, PLETCHER D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents[J]. Electrochimica Acta, 1999, 44: 2483

(编辑 刘 彤)