

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.12.012

微纳米气泡臭氧氧化机理及其在有机废水处理中的应用

王 聪^{1,2}, 汪 洋³, 赵晓丹³

(1. 同济大学环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 上海市城市建设设计研究总院<集团>有限公司, 上海 200125; 3. 上海电力大学 环境与化学工程学院, 上海 200090)

摘 要: 随着微纳米气泡技术的快速发展,其与臭氧氧化联用备受关注。微纳米气泡以提高气液传质效率、自发产生羟基自由基等优势而著称,与臭氧联合使用能显著增强臭氧传质和氧化效果,同时对臭氧催化氧化也具有协同作用。通过对微纳米气泡特性和产生方式、臭氧微纳米气泡技术降解有机物的机理和影响因素以及有机废水应用的综合分析,明确了臭氧微纳米气泡技术的优势及局限性,可为该技术的推广应用提供参考。

关键词: 微纳米气泡; 臭氧; 羟基自由基; 有机废水

中图分类号: TU99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)12-0079-07

Mechanism and Application of Ozone Micro-nano Bubbles in Organic Wastewater Treatment: A Review

WANG Cong^{1,2}, WANG Yang³, ZHAO Xiaodan³

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Urban Construction Design and Research Institute <Group> Co. Ltd., Shanghai 200125, China; 3. College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: With the expeditious advancement of micro-nano bubbles technology, its amalgamation with ozone oxidation has garnered considerable attention. Micro-nano bubbles are renowned for their inherent advantages in augmenting gas-liquid mass transfer efficacy and the spontaneous generation of hydroxyl radicals. Moreover, their combined employment with ozone yields significant improvements in both ozone mass transfer and oxidation, while also synergistically enhancing ozone catalytic oxidation. By conducting a comprehensive analysis of the distinctive characteristics and generation modality of micro-nano bubbles, scrutinizing the mechanism and influencing factors governing the degradation of organic matter via ozone micro-nano bubbles technology, and delving into the application of this technology in organic wastewater treatment, the advantages and limitations of ozone micro-nano bubbles technology have been elucidated, thereby furnishing a reference for the dissemination and implementation of this technology.

Keywords: micro-nano bubbles; ozone; hydroxyl radical; organic wastewater

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC3200700)

通信作者: 赵晓丹 E-mail: zhaoxiaodan@shiep.edu.cn

臭氧氧化技术作为一种常用的高级氧化技术,在水处理行业中的氧化和消毒领域应用广泛。然而,臭氧在水中的相对溶解度较低以及传统曝气方式传质效率不高,再加上工业生产中难降解有机物的不断引入,臭氧氧化技术在实际应用中存在着利用率低、氧化选择性差等缺点。目前,臭氧氧化技术的改进策略主要分为4类:①臭氧催化氧化技术;②臭氧-紫外/ H_2O_2 协同工艺;③臭氧组合工艺;④臭氧微纳米气泡技术。前两类工艺的共同特点是促进臭氧分解产生氧化性能更强的活性自由基,如羟基自由基($\cdot\text{OH}$),从而提高臭氧氧化降解有机物的能力。臭氧组合工艺通常将其与吸附工艺(如活性炭工艺)组合,以增强有机物的去除效果。尽管前3种工艺都能有效提高有机物的去除效果,但臭氧在各工艺中的传质效能受限,导致部分臭氧浪费和能耗增加。微纳米气泡技术与臭氧氧化联合为其带来了新的发展机遇,微纳米气泡不仅能够加速传质,提高臭氧利用率,还能通过自发产生 $\cdot\text{OH}$ 及 OH^- 聚集引发臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$,从而提高氧化能力。此外,在催化氧化方面,微纳米气泡能使催化剂保持动态离散状态,有效增加催化剂、臭氧和污染物三者的接触,从而提升污染物的去除效果。

近年来,臭氧微纳米气泡技术在水处理领域的应用研究呈现出持续增长的趋势。根据中国知网和Elsevier的数据,2000年—2023年微纳米气泡技术以及臭氧微纳米气泡技术相关的研究发文情况显示,随着微纳米气泡研究文献数量的逐年攀升,臭氧微纳米气泡联合技术逐步受到广泛关注。特别值得注意的是,自2017年以来,水处理领域关于臭氧微纳米气泡联合技术的应用研究文献数量显著增加,且占微纳米气泡研究总文献量的50%以上。此外,其他与微纳米气泡相关的研究领域包括膜污染缓解、气浮工艺以及水体增氧等方面。

1 微纳米气泡特性

根据国际标准化组织(ISO)定义,微纳米气泡(MNBs)指粒径为1~100 μm 的微米气泡(MBs)和粒径为1~1 000 nm的纳米气泡(NBs)。气泡尺寸对气体在液相中的行为特性有显著影响,与常规曝气的毫米级气泡相比,微纳米气泡具有高气体传质和自发产生 $\cdot\text{OH}$ 特性。

微纳米气泡的高气体传质特性源于巨大的比

表面积、内部高压、延长的液相停留时间以及高负值的Zeta电位。据估计,相同气体体积下直径为100 nm的气泡个数 $>1\times 10^{17}$ 个,总表面积达3 825 m^2 ,而直径为5 mm的气泡个数为1 000个,总表面积仅为0.078 5 m^2 ^[1]。此外,根据杨-拉普拉斯方程(Young-Laplace)方程,气泡尺寸越小,内部压力越大。例如,100 nm气泡内压可达1.5 MPa,其气体密度远大于常规气泡,可促进气体向液相转移。根据斯托克斯(Stokes)公式及赫姆霍兹-拉普拉斯(H-R)方程计算气泡在液相中的上升速度,在同一介质中,气泡粒径越小,上升速度越慢,停留时间越长。如在非扰动情况下,300~500 nm的氧气泡上浮速度约为0.7~2.0 cm/d,而100 nm氧气泡的上浮速度仅为0.08 cm/d^[2],尽管部分纳米级气泡可能会因为坍塌破裂,或布朗运动聚集成更大气泡并上浮消失,但研究^[3]表明,数月后仍能观察到水中存在较高浓度的纳米气泡(如气泡初始浓度为8.89亿个/mL,350 d后浓度 >2 亿个/mL)。此外,由于 H^+ (-1 127 kJ/mol)和 OH^- (-489 kJ/mol)界面水合能差异以及界面水耦合子取向, OH^- 被吸附在微纳米气泡界面,微纳米气泡水溶液Zeta电位在pH为2~12的较大范围内均呈负值,并且随pH上升Zeta电位绝对值显著增加,在中性水中Zeta电位可达-50~-20 mV^[2],从而限制其聚集成更大气泡的可能性,保证了较高的比表面积,为高效气液传质提供了有利条件。

微纳米气泡的另一个显著特性是能够自发产生 $\cdot\text{OH}$,这一过程主要基于两种理论:一是气泡坍塌时周围的离子瞬间聚集,在气泡破裂瞬间发生高化学势扩散,从而产生 $\cdot\text{OH}$;二是在气泡坍塌至溃灭瞬间发生了绝热压缩,导致界面热分解形成 $\cdot\text{OH}$ 。同时研究发现,有氧存在的情况更有利于产生 $\cdot\text{OH}$,其生成浓度高于不含氧气体^[4]。因此,通过氧分解在微纳米气泡溃灭瞬间的高能条件下产生 $\cdot\text{OH}$ 是可能的途径之一。

2 臭氧微纳米气泡技术

2.1 反应机理

2.1.1 臭氧微纳米气泡氧化机理

微纳米气泡除显著提高臭氧在水中的传质性能以增加活性氧自由基产量外,气泡自身特性也有助于促进臭氧系统产生更多的活性氧自由基。气泡破裂时,在气液界面产生 $\cdot\text{OH}$;在气液界面 OH^- 离

子聚集,臭氧在 OH^- 离子的作用下自分解产生 $\cdot\text{OH}$,并且在气泡破裂瞬间气液界面 OH^- 离子浓度急剧增加,进一步促进臭氧的自分解。微纳米气泡比普通气泡更容易吸附 OH^- 离子,这是因为微纳米气泡具有较高的表面能和更多活性位点,对离子具有较强的吸附作用;微纳米气泡表面存在的双电层使得气泡表面具有较强的电场,能够吸引并固定 OH^- 离子。因此,在相同条件下,臭氧微纳米气泡系统往往会生成更多 $\cdot\text{OH}$,尤其当 $\text{pH}<7$ 时,与普通曝气系统相比,微纳米气泡系统 $\cdot\text{OH}$ 产量显著增加。Soyluoglu等^[5]比较了 pH 为5.2、溶解臭氧浓度为12.5 mg/L时,臭氧微纳米气泡系统与常规曝气系统的 $\cdot\text{OH}$ 产量,结果显示在任何时间段前者产生的 $\cdot\text{OH}$ 量均高于后者。

然而,微纳米气泡破裂需外部刺激才能实现,当气泡稳定时,臭氧微纳米气泡系统 $\cdot\text{OH}$ 产量可能低于常规臭氧曝气系统。研究发现,在 pH 为9的条件下,臭氧微纳米气泡系统 $\cdot\text{OH}$ 产量低于常规臭氧曝气系统,这是因为碱性条件下气泡的稳定性较高,此时,臭氧在 OH^- 离子作用下的自分解产生 $\cdot\text{OH}$ 占主导地位。此外, $\cdot\text{OH}$ 的产生还与水中污染物、共存离子等因素有关,很难通过现有表征方法区分各产生方式的 $\cdot\text{OH}$ 贡献,因此,需通过进一步针对

性的研究来阐明臭氧微纳米气泡的 $\cdot\text{OH}$ 产生机制。

2.1.2 微纳米气泡协同臭氧催化氧化机理

臭氧催化氧化工艺依赖均相和多相催化剂促进臭氧的分解并生成 $\cdot\text{OH}$,从而获得更高的有机物矿化效率。当微纳米气泡与臭氧催化氧化相结合时,气泡通过其高传质性能提高系统中臭氧的浓度,同时在催化剂的活性位点上通过催化作用加速臭氧的分解,产生更多的 $\cdot\text{OH}$ ^[6]。此外,臭氧、 $\cdot\text{OH}$ 与污染物还能通过催化剂表面的共吸附作用提升反应效率^[6],从而有效提高有机污染物的去除率。

微纳米气泡与臭氧催化氧化协同体系常用活性炭作催化剂,或以活性炭为催化剂载体,尤其是活性炭负载催化剂因其具有更多的活性位点而被广泛使用。微纳米气泡协同臭氧催化氧化对有机物的去除效果^[6-10]如表1所示。可知,在处理不同有机废水时,臭氧微纳米气泡协同催化氧化对有机物的去除效率显著高于臭氧微纳米气泡体系、催化剂吸附体系以及两者之和。在协同体系中,化学氧化是主要的有机物去除机制。可预见的是,协同体系能够缩短单一氧化或吸附过程所需的时间,并且在相同的污染物体系中,协同体系具有更强的污染物去除能力,这对于改进臭氧催化氧化工艺及臭氧微纳米气泡工艺具有重要意义。

表1 微纳米气泡协同臭氧催化氧化对有机物的去除效果

Tab.1 Removal effect of micro-nano bubbles combined with ozone catalytic oxidation on organic matter

废水类型	催化剂	反应时间/min	COD(TOC)去除率/%		
			催化剂吸附	臭氧微纳米气泡	臭氧微纳米气泡/催化剂
煤气化废水	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CDAC}$ (牛粪基活性炭)	40	15.0	57.5	74.0
石化废水	Fe/GAC (颗粒活性炭)	120	<10.0	75.0	88.0
含酚废水	$\text{Fe}-\text{Mn}/\text{GAC}$	60	12.0	59.0	79.0
含除草剂(2,4-二氯苯氧乙酸, 2,4-D)废水	OHBC(NaOH预处理后的稻草活性炭)	10	39.0	42.0	89.0
含酚废水	FeO_x/GAC	120	<10	64.0	81.2

2.2 臭氧微纳米气泡降解有机物的影响因素

2.2.1 pH

在臭氧氧化过程中, pH 对其具有重要影响,因为它会显著影响臭氧的自分解以及臭氧在液相中的反应方式。在传统臭氧曝气系统中,普遍认为强碱性环境能促进臭氧氧化反应。在酸性条件下,臭氧处于稳定状态,主要表现为臭氧的直接反应。在弱酸性($\text{pH}=6$)至弱碱性($\text{pH}=9$)条件下, $\cdot\text{OH}$ 产生缓慢,此时臭氧的直接和间接反应均存在,而在强

碱性($\text{pH}>10$)条件下,由于系统中存在更多的 OH^- 离子,利于 $\cdot\text{OH}$ 生成和臭氧的氧化反应进行。

与传统臭氧曝气系统相比, pH 对臭氧微纳米气泡系统的影响显著。在强酸性条件下,臭氧微纳米气泡系统中 $\cdot\text{OH}$ 的暴露量($\cdot\text{OH}$ 信号)明显高于中性及碱性环境^[11],显著提升了有机物的去除和矿化能力。当 $\text{pH}\leq 9$ 时,随着 pH 的上升, $\cdot\text{OH}$ 的暴露量逐渐下降,而当 $\text{pH}\geq 10$ 时, $\cdot\text{OH}$ 的暴露量趋向增加^[11],在碱性($\text{pH}=10.55$)条件下,有机物去除效果

明显高于中性环境($\text{pH}=7.18$),但仍低于酸性环境($\text{pH}=3.66$)。可见,在臭氧微纳米气泡系统中, pH 主要通过改变气泡稳定性,进而影响对有机物的降解效能。随着 pH 的上升,臭氧微纳米气泡系统Zeta电位绝对值显著增加,气泡稳定性提高^[5]。在酸性条件下,气泡更容易破裂产生 $\cdot\text{OH}$,因此具有更高的降解效率;而在 pH 趋近中性及弱碱性时,气泡破裂被抑制, $\cdot\text{OH}$ 浓度降低;当 pH 升至强碱性时, OH^- 离子浓度显著上升致使 $\cdot\text{OH}$ 产率提高,但受稳定性影响,产量仍低于酸性环境。

2.2.2 无机阴离子

废水中的一些常见无机阴离子能够与 $\cdot\text{OH}$ 结合,形成氧化还原电位更低的自由基,从而使其淬灭,如 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} ,进而影响臭氧微纳米气泡系统的氧化效率。Khuntia等^[12]对比了 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 对臭氧微纳米气泡系统去除染料的影响,阴离子的抑制作用顺序为 $\text{CO}_3^{2-}>\text{Cl}^->\text{SO}_4^{2-}$,这与3种阴离子对 $\cdot\text{OH}$ 的捕获作用影响一致,且 PO_4^{3-} 与 CO_3^{2-} 具有相似的效果。采用臭氧微纳米气泡处理含芳烃废水时,不同阴离子的抑制效果是 $\text{SO}_4^{2-}>\text{HCO}_3^->\text{Cl}^-$,这是因为 SO_4^{2-} 具有更高的负电荷,其吸附在微纳米气泡表面导致臭氧微纳米气泡界面更稳定,阻碍了臭氧与芳烃有机物的接触反应。常见无机阴离子与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数排序为 $\text{Cl}^->\text{PO}_4^{3-}>\text{CO}_3^{2-}>\text{HCO}_3^-$ ^[11],但这些阴离子产生的次生自由基的氧化还原电位、对不同有机物的反应速率以及界面效应也存在差异性,因此在不同的污染物体系中最终影响也会有所不同。

2.2.3 温度

在臭氧氧化工艺中,温度是影响臭氧溶解度、自分解速率以及反应活性的重要因素之一。在传统臭氧曝气系统中,升高温度会加速臭氧的分解速率,增加其运动速度并促使其从水中逸出,导致臭氧的溶解性能降低。但是,温度升高有利于降低反应的活化能,提高污染物降解效率,这表明温度对传统臭氧曝气系统具有双重影响。

在臭氧微纳米气泡系统中,温度升高会导致较低的臭氧溶解浓度^[13],同时也会使微纳米气泡稳定性下降,使其更易聚集形成较大气泡^[5,13],降低传质效能。但是在污染物降解过程中,升高温度又能促进臭氧微纳米气泡的氧化进程。Wen等^[14]处理废润滑油馏分($20\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$)时,COD去除率从53.36%提

高到85.69%。研究^[13]表明,在臭氧微纳米气泡系统中,提高温度可以克服臭氧溶解度下降的负面影响,加速反应进程。同时,通过 $\cdot\text{OH}$ 检测发现,升高温度提高了臭氧向 $\cdot\text{OH}$ 的分解转化效率。

2.2.4 金属离子

金属/过渡金属离子,如 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} ,可作为催化剂提高臭氧氧化效率。金属离子催化臭氧的机理主要分为两种:一是金属离子促进臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$;二是金属离子与有机物络合形成复合物,使其更易被臭氧和活性物质氧化。

在臭氧微纳米气泡系统中,金属离子的存在显著提高了氧化效率,且金属离子浓度对氧化过程的影响尤为关键。研究发现,引入 Co^{2+} 能够提高臭氧微纳米气泡系统和传统臭氧曝气系统中阿特拉津(ATZ)的去除效率,且在臭氧微纳米气泡系统中效果更为显著,当 Co^{2+} 为 $0\sim 40\text{ }\mu\text{mol/L}$ 时,其去除率与 Co^{2+} 浓度呈正相关。Khuntia等^[12]在降解染料废水的研究中发现, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 对臭氧微纳米气泡具有促进作用,且金属离子浓度为 $0.2\sim 1.0\text{ mmol/L}$ 时对脱色效果有显著影响, Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 的催化作用与其浓度呈正相关。而 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 为 0.5 mmol/L 时催化效果最佳,说明金属离子浓度过高会引起抑制作用,这是高浓度金属离子对自由基的清除效应所致^[12]。当金属离子浓度达到 10 mmol/L 时,所有金属离子对臭氧微纳米气泡系统都表现出抑制作用。

3 臭氧微纳米气泡技术水处理应用

3.1 染料废水

染料废水具有色度高、生物降解性差的特点,其中偶氮染料为最主要的污染物。由于臭氧对偶氮染料发色团具有高反应性,并具有反应迅速、不产生污泥等优点,臭氧氧化常被用于印染废水的处理。

传统臭氧曝气的脱色率达到99%以上,但其传质速率较低,处理效率有限,尤其在处理高盐、可生化性较差的反渗透(RO)浓水时表现不足,有机物去除率 $<50\%$ ^[15]。Chu等^[15]最早采用臭氧微纳米气泡处理染料废水,发现对于单一染料活性黑5,在反应80 min时,TOC去除率可达80%,而传统臭氧曝气在120 min时TOC去除率仅为34%。采用臭氧微纳米气泡处理实际印染废水、纺织废水时,对TOC和COD的去除率分别可达80%和70%^[16]。此外,臭氧

微纳米气泡在处理印染废水反渗透浓水(含活性黑、活性红染料)时,对色度、 UV_{254} 、COD和TOC的去除率均显著优于传统臭氧曝气,分别为99.9%、79.1%、60.7%和56.2%,去除1 mg COD所需的臭氧量约为1.63 mg^[17]。相同条件下,传统臭氧曝气法不仅去除率较低,且去除1 mg COD所需的臭氧量显著高于臭氧微纳米气泡法,表明臭氧微纳米气泡不仅能提高传质速率,还会提升臭氧的氧化能力。

此外,臭氧微纳米气泡联合催化氧化可进一步提高染料废水有机物的矿化程度,减少染料氧化过程的副产物。例如,臭氧微纳米气泡结合活性炭催化剂处理合成酸性红3R废水,120 min时对TOC的去除率高达91.2%,高于臭氧微纳米气泡(77.9%)和常规臭氧曝气(36.2%)^[18];臭氧微纳米气泡结合金属离子催化剂处理合成刚果红废水,对TOC的去除率较常规臭氧曝气提高26%~51%^[12]。

3.2 药物废水

在处理药物废水时,臭氧微纳米气泡技术被认为能够有效提高药物矿化效率。刘春等^[19]采用臭氧微纳米气泡处理制药废水,发现反应60 min时对SCOD和 UV_{254} 的去除率几乎为常规臭氧曝气的2倍,且处理前后 BOD_5/COD 从0.212提升至0.526,可生化性显著提高。Azuma等^[20]测试了39种药物的5 min去除效果,发现26种药物臭氧反应性良好,常规臭氧曝气去除率达90%以上,但部分高抗性药物去除率仅为19%~48%,而臭氧微纳米气泡可使降解率提高8%~34%,33种药物的去除率超过90%,37种药物的去除率超过80%。

对单一抗生素废水处理的研究也得到类似结果。在土霉素生产废水处理中,臭氧微纳米气泡能够明显提升土霉素的去除率和降解速率,降解速率相较于常规臭氧曝气增强22.65倍^[21],且废水经臭氧微纳米气泡处理后再进入生物系统,系统厌氧生物段性能明显改善。臭氧微纳米气泡对四环素的去除率约90%,是常规臭氧曝气的2.2倍,处理后大多数副产物表现为低毒性^[22]。

3.3 农药废水

臭氧微纳米气泡水常用于去除蔬果的农药残留,当臭氧结合微纳米气泡技术后,这些微小气泡内部分裂带来的机械力可以加速农药从蔬果表面脱离。此外,气泡破裂产生的 $\cdot OH$ 会进一步增强其农药降解能力,对蔬果农药残留的去除效率较传统

臭氧气泡提升20%~40%。采用臭氧微纳米气泡技术处理农药废水,典型难降解农药成分,如氟吡菌酰胺(FLP)、ATZ、2,4-D等的去除率均达90%以上,显著高于常规臭氧曝气,且转化产物的水生生物毒性降低。若采用活性炭吸附ATZ,再利用臭氧微纳米气泡再生活性炭,不仅再生效果大幅提升(ATZ去除率可达99.9%),而且臭氧不与原水接触,从而抑制溴酸盐的生成。Han等^[23]研究表明,臭氧微纳米气泡(直径0~80 μm)较传统的毫米级气泡在气液传质方面表现突出,采用陶瓷超滤膜进行微纳米气泡曝气,臭氧在水中的平衡浓度提高1.53~3.25倍,臭氧的表观传质速率提升3.12~3.35倍,从而使 $\cdot OH$ 产量提高2.67~3.54倍。该工艺对2,4-D的降解速率较常规臭氧曝气提高3.08~4.36倍,且能耗显著降低。因此,臭氧微纳米气泡技术处理农药废水时,能更有效地氧化分解水中的有害物质。

3.4 其他水处理应用研究

臭氧微纳米气泡技术因其高效的有机物降解能力和氧化性能,也被广泛应用于其他有机废水和消毒等领域。臭氧在低浓度和短接触时间条件下即可实现对微生物的有效灭活,但因成本高、臭氧利用率低及缺乏持续消毒能力,限制了其在消毒领域的应用。结合微纳米气泡的臭氧技术有望提高臭氧效能和利用率,降低臭氧投加量以减少成本。此外,臭氧微纳米气泡在水中停留时间较长,有望改善臭氧的持续消毒能力。Seridou等^[24]采用臭氧微纳米气泡对船舶压载水进行消毒,以大肠杆菌作为指示菌群,发现臭氧微纳米气泡能显著提高大肠杆菌灭活效能,仅需1 min即能使 1×10^7 CFU/mL的大肠杆菌完全灭活,残留臭氧浓度明显高于常规臭氧曝气。然而,有研究^[25]指出在含溴化合物的原水中使用臭氧微纳米气泡进行消毒时,溴酸盐的产生量和有机消毒副产物(DBPs)含量更高,这些副产物包括三卤甲烷、卤乙酸和卤乙腈,尤其是溴酸盐的生成主要是臭氧分子直接反应所致,这使得微纳米气泡臭氧消毒在实际水处理中的应用存在问题。研究^[25]还发现,加入氨氮可以有效控制微纳米气泡臭氧消毒过程中溴酸盐的生成,但对于传统气泡法控制DBPs生成效果不明显。因此,微纳米气泡技术虽然在提高氧化效率方面表现优异,但在含溴水体的应用中需要进一步优化,以平衡消毒效果

和副产物生成之间的关系。

石化行业废水是一类含有复杂有机物(如酚类化合物和多环芳烃化合物)的工业废水,目前已有较多采用臭氧微纳米气泡技术处理石化行业废水的研究和案例。Jothinathan等^[8]研究了臭氧微纳米气泡结合催化氧化、单独臭氧微纳米气泡以及常规臭氧曝气处理石化废水的效果,3种技术对COD的去除率分别为88%、70%和45%,表明臭氧微纳米气泡技术能够显著提高石化行业废水中有机物的分解转化效率。此外,臭氧微纳米气泡技术与其他技术相结合的研究,如生物处理和膜技术等,有望为石化行业及含复杂有机物的废水处理提供有效解决方案。虽然臭氧微纳米气泡技术直接应用于石化废水处理的具体研究还较为有限,但是从现有研究成果可以看到,该技术在处理复杂和高浓度废水方面具有良好的潜力。

4 结论与展望

① 微纳米气泡具有巨大的比表面积、气泡内部高压、延长的液相停留时间及高负值的Zeta电位,这些特性增强了气液传质效能并提高了气体利用率。此外,微纳米气泡能够自发产生 $\cdot\text{OH}$,并在有氧元素存在的情况下进一步增强。

② 微纳米气泡显著提高了臭氧的氧化效果,包括对臭氧传质和分解速率的提升,并产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 和间接活性氧物种。同时,微纳米气泡能够协同催化氧化,进一步提高污染物去除效率。关于微纳米气泡促进臭氧生成更多 $\cdot\text{OH}$ 的机理还需从臭氧传质、臭氧分解、气泡破裂等层面深入研究,以明确各种产生方式对 $\cdot\text{OH}$ 的贡献。

③ pH、温度、无机阴离子和金属离子对臭氧微纳米气泡的效能具有不同程度的影响。在强酸性条件下,臭氧微纳米气泡的氧化效能最强,此时气泡破裂产生的自由基占主导地位;在弱酸性至弱碱性范围内,臭氧微纳米气泡的氧化效果几乎不受影响。 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} 对臭氧微纳米气泡的效能具有抑制作用,而 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的影响较小,推测是因为次生自由基的氧化还原电位与 $\cdot\text{OH}$ 接近。温度对臭氧微纳米气泡具有双重影响:温度升高可使臭氧的溶解度和传质效能下降,但有利于氧化过程进行。因此,需通过实验确定最佳温度范围。金属离子在适宜浓度范围内能够催化臭氧微纳米气泡并

增强其效能,但浓度过高会起到抑制作用。

④ 臭氧微纳米气泡技术及其组合工艺已经在染料废水、药物废水、农药废水、消毒和石化行业废水等领域取得显著的研究成果,有望为处理含复杂有机物废水提供更多的理论支持与技术保障。未来,随着技术的进一步发展和实际应用的推广,臭氧微纳米气泡技术有望为环境治理和废水处理提供更加高效的解决方案。

综上,臭氧微纳米气泡技术凭借其独特的物理化学特性,在废水处理和消毒领域显示出应用潜力。然而,为实现大规模应用,仍需针对其优化机理、影响因素及实际装置开发进行更深入的探索。

参考文献:

- [1] BATAGODA J H, HEWAGE S D A, MEEGODA J N. Nano-ozone bubbles for drinking water treatment [J]. Journal of Environmental Engineering and Science, 2019, 14(2): 57-66.
- [2] SOYLUOGLU M, KIM D, ZAKER Y, et al. Stability of oxygen nanobubbles under freshwater conditions [J]. Water Research, 2021, 206: 117749.
- [3] NIRMALKAR N, PACEK A W, BARIGOU M. On the existence and stability of bulk nanobubbles [J]. Langmuir, 2018, 34(37): 10964-10973.
- [4] WANG W T, FAN W, HUO M X, et al. Hydroxyl radical generation and contaminant removal from water by the collapse of microbubbles under different hydrochemical conditions [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2018, 229(3): 86.
- [5] SOYLUOGLU M, KIM D, KARANFIL T. Characteristics and stability of ozone nanobubbles in freshwater conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(4): 21898-21907.
- [6] JOTHINATHAN L, CAI Q Q, ONG S L, et al. Fe-Mn doped powdered activated carbon pellet as ozone catalyst for cost-effective phenolic wastewater treatment: mechanism studies and phenol by-products elimination [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127483.
- [7] HOU S, JIA S, JIA J J, et al. Fe_3O_4 nanoparticles loading on cow dung based activated carbon as an efficient catalyst for catalytic microbubble ozonation of biologically pretreated coal gasification wastewater [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 267: 110615.
- [8] 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.
- [9] ZHU X W, WANG B Y, KANG J, et al. Interfacial mechanism of the synergy of biochar adsorption and catalytic ozone micro-nano-bubbles for the removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 299: 121777.
- [10] DENG S H, JOTHINATHAN L, CAI Q Q, et al. FeO_x @GAC catalyzed microbubble ozonation coupled with biological process for industrial phenolic wastewater treatment: catalytic performance, biological process screening and microbial characteristics [J]. *Water Research*, 2021, 190: 116687.
- [11] WANG J, WANG S. Reactive species in advanced oxidation processes: formation, identification and reaction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126158.
- [12] KHUNTIA S, MAJUMDER S K, GHOSH P. Catalytic ozonation of dye in a microbubble system: hydroxyl radical contribution and effect of salt [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4 (2) : 2250-2258.
- [13] 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.
- [14] WEN C X, WANG H, WANG L C, et al. The reduction of waste lubricant oil distillate through the enhancement of organics degradation by ozonation with elevated temperature and stable pH for the zero discharge [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 240: 118194.
- [15] CHU L B, XING X H, YU A F, et al. Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(10): 1854-1860.
- [16] CHU L B, XING X H, YU A F, et al. Enhanced treatment of practical textile wastewater by microbubble ozonation [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2008, 86(5): 389-393.
- [17] 周姝岑, 芦婉蒙, 李攀. 微纳米气泡臭氧氧化处理印染废水产生的RO浓水[J]. *中国给水排水*, 2022, 38 (9): 88-93.
- ZHOU S C, LU W M, LI P. Micro-nanobubble ozone oxidation for the treatment of RO concentrated water from dyeing wastewater[J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(9): 88-93 (in Chinese).
- [18] ZHANG J, HUANG G Q, LIU C, et al. Synergistic effect of microbubbles and activated carbon on the ozonation treatment of synthetic dyeing wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 201: 10-18.
- [19] 刘春, 陈蕊, 张静, 等. 微气泡臭氧氧化预处理实际制药废水去除SS和有机物性能[J]. *环境科学*, 2022, 43(9): 4608-4615.
- LIU C, CHEN R, ZHANG J, et al. Removal performance of suspended solid (SS) and organic compounds in the pretreatment of actual pharmaceutical wastewater by microbubble ozonation[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(9): 4608-4615 (in Chinese).
- [20] AZUMA T, OTOMO K, KUNITOU M, et al. Removal of pharmaceuticals in water by introduction of ozonated microbubbles[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 212: 483-489.
- [21] TANG L, ZHOU S N, LI F, et al. Ozone micronano-bubble-enhanced selective degradation of oxytetracycline from production wastewater: the overlooked singlet oxygen oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 57(47): 18550-18562.
- [22] ZHAO K, PADERVAND M, REN H T, et al. Enhancing tetracycline removal efficiency through ozone micro-nano bubbles: environmental implication and degradation pathway [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2024, 4(8): 1860-1870.
- [23] HAN W R, WANG W L, QIAO T J, et al. Ozone micro-bubble aeration using the ceramic ultrafiltration membrane with superior oxidation performance for 2,4-D elimination[J]. *Water Research*, 2023, 237: 119952.
- [24] SERIDOU P, KOTZIA E, KATRIS K, et al. Ballast water treatment by ozone nanobubbles [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2023, 99(10): 2139-2148.
- [25] LI P, WU C, YANG Y X, et al. Effects of microbubble ozonation on the formation of disinfection by-products in bromide-containing water from Tai Lake [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 193: 408-414.

作者简介:王聪(1985—),男,山西大同人,硕士,高级工程师,主要研究方向为污水处理技术。

E-mail: 11214452@qq.com

收稿日期:2024-06-04

修回日期:2024-07-23

(编辑:丁彩娟)