

# 臭氧微纳米气泡及其联用技术对饮用水处理的研究进展

林 肯

河海大学环境学院, 江苏 南京

收稿日期: 2024年3月5日; 录用日期: 2024年3月30日; 发布日期: 2024年4月30日

## 摘 要

饮水安全是人类健康和生命安全的基本保障, 随着水质指标的提高和新污染物的发现, 饮用水处理面临着新的挑战。臭氧微纳米气泡技术作为一种高效、环保、安全的水处理方法, 在饮用水处理方面体现出了广阔的前景。本文对传统臭氧氧化技术的原理及缺点进行了剖析, 阐述了臭氧微纳米气泡的特征及优势, 总结了臭氧微纳米气泡及其联用技术对于饮用水中主要指标处理的研究进展, 就不足之处和研究方向提出未来展望。

## 关键词

饮用水处理, 臭氧微纳米气泡

# Research Progress of Ozone Micro-Nano Bubbles and Their Combined Technology in Drinking Water Treatment

Ken Lin

College of Environment, Hohai University, Nanjing Jiangsu

Received: Mar. 5<sup>th</sup>, 2024; accepted: Mar. 30<sup>th</sup>, 2024; published: Apr. 30<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Drinking water safety is the basic guarantee for human health and life safety. With the improvement of water quality indicators and the discovery of new pollutants, drinking water treatment is facing new challenges. Ozone micro-nano-bubble technology, as an efficient, environmentally friendly and safe water treatment method, embodies a broad prospect in drinking water treatment. This

paper analyzes the principle and shortcomings of traditional ozone oxidation technology, describes the characteristics and advantages of ozone micro and nano bubbles, summarizes the research progress of ozone micro and nano bubbles and their combined technology for the treatment of the main indicators in drinking water, and puts forward the future outlook of the shortcomings and research direction.

## Keywords

Drinking Water Treatment, Ozone Micro-Nano Bubble

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

保障饮用水的健康和安全关系到民生福祉，饮用水水质标准的提高、人民日益增长的美好生活需要对饮用水处理提出了更高的要求。国务院《新污染物治理行动方案》的出台进一步引发人们对于新污染物的关注度，因其种类繁多、且具有环境持久性、治理复杂性、生物富集性、高毒性等特点，给水生态安全和饮用水水质带来了严峻挑战[1]，寻找经济高效、节能环保的防控技术与治理手段成为当务之急。近年来，臭氧微纳米气泡技术因其独特的物化性质在水质净化、食品工业、印染等领域展现出应用价值和潜力，成为人们感兴趣的研究课题。本文以臭氧微纳米气泡技术的饮用水处理应用为核心，基于臭氧微纳米气泡的基本特性，总结了臭氧微纳米气泡及其联用技术对于饮用水中主要指标处理的研究进展，就不足之处和研究方向提出未来展望，以期对今后相关研究起到一定的借鉴意义。

臭氧也称超氧，在水中的氧化还原电位为 2.08 V，具有较强的氧化能力，在污水脱色、除味、除臭、降解有机物方面具有良好的效果。在传统臭氧处理过程中，微污染物可被 O<sub>3</sub> 和(或)实际水质中 O<sub>3</sub> 分解产生的羟基自由基(·OH)氧化[2]。根据 Tomiyasu、Fukutomi、Gordon 等人[3]关于 O<sub>3</sub> 在碱性水溶液中自分解机理的研究，阐述了在 O<sub>3</sub> 链式分解的过程中，会生成一系列活性自由基，包括过氧羟基自由基(·HO<sub>2</sub>)、超氧自由基离子(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>)、臭氧化物自由基离子(·O<sub>3</sub><sup>-</sup>)等。

然而，因其在水中的传质效率一般且氧化不彻底，耗能多且易分解为氧气等缺点[4]，使臭氧在饮用水处理工艺的实际运用中存在一定的局限。

微纳米气泡通常是指直径小于 50 μm 的微小气泡，由于其微小的特征，微纳米气泡具有特殊的性质，如存在时间长、气液传质效率高、界面 ζ 电位高以及产生更多自由基等[5]，图 1 为羟基自由基的可能产生机制。

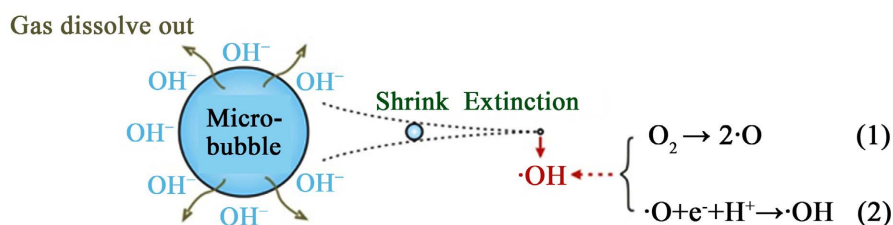


Figure 1. Protons react with oxygen radicals to form ·OH [6]

图 1. 质子和氧自由基反应生成 ·OH [6]

臭氧微纳米气泡可以结合两者优点，克服上述传统臭氧气泡在水处理工艺应用中的不足，从而促进臭氧溶解、延长停留时间、增强氧化能力[7]。较高的传质系数与微纳米气泡高比表面积和高内压的特性有关，同时受表面张力的影响，气泡粒径在上升过程中会不断减小，从而臭氧的溶解效率提高，臭氧在水中的溶解度与稳定性提升，研究表明，在去离子水中，臭氧微纳米气泡体系的溶解度和传质系数是臭氧传统气泡体系的2.03~3.68倍[8][9]，直径为1 mm的气泡上升速度为6 m/min，而直径为10 μm的气泡上升速度为3 mm/min，后者是前者的1/2000 [10]。结合上述观点，图2模拟了微纳米气泡和普通气泡在水中的上升过程。以上皆佐证了臭氧微纳米气泡在饮用水处理工艺中的潜在优势。

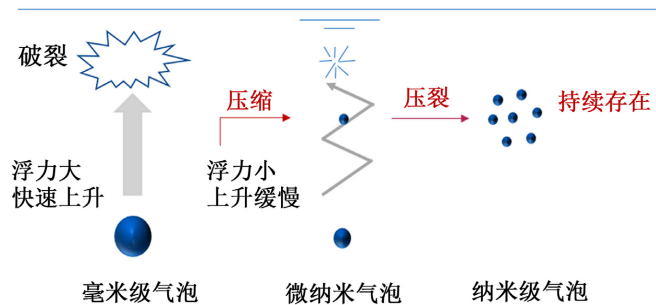


Figure 2. Rising process of micro-nano bubbles and ordinary bubbles in water  
图2. 微纳米气泡和普通气泡在水中的上升过程

## 2. 臭氧微纳曝气对重要水质指标的影响

### 2.1. UV<sub>254</sub>、氨、DOC、臭和味、三卤甲烷

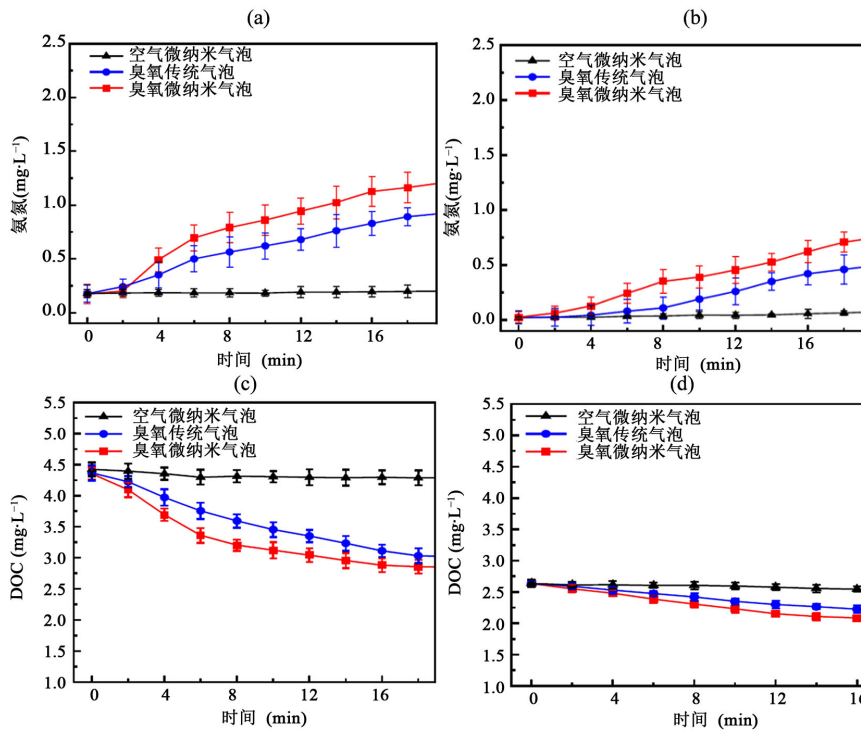


Figure 3. Removal of ammonia (Fig. (a) (b)) and DOC (Fig. (c) (d)) from reservoir water (Fig. (a) (c)) and filter effluent (Fig. (b) (d)) by different air bubbles [11]

图3. 不同气泡对于水库水(图(a) (c))和滤池出水(图(b) (d))的氨氮(图(a) (b))、DOC (图(c) (d))的去除效果[11]

王兴林[11]以某水库水为原水, 经过臭氧微纳曝气, UV254 在 20 min 内去除率为 35.8%, 比臭氧传统气泡(去除率为 31.1%)有更强的氧化能力。但是, 臭氧微纳米气泡对于经滤池出水的 UV254 几乎没有影响[11]。两者处理效果的差异主要是有机物前处理程度不同所造成的, 具体体现为水中腐殖质类物质和芳香族化合物含量的不同。对于前处理程度不同的原水, 臭氧微纳米气泡对水中氨氮浓度、DOC 的去除率较空气微纳米气泡和臭氧传统气泡的处理均有明显的提升(如图 3), 两种典型臭味物质(土臭素和 2-甲基异莰醇)的去除率达 90% 以上, 这对于饮用水臭和味的指标将有所改善[11]。在适当的臭氧投加量下, 经氯气消毒, 消毒副产物三卤甲烷的浓度满足生活饮用水标准, 但臭氧投加量过高则会造成溴酸盐生成量超标, 所以在水处理的过程中应当注意臭氧的用量[11]。

## 2.2. 重金属离子

目前利用臭氧微纳米气泡去除水中重金属的研究较少, 主要通过氧化反应或高级氧化过程改变重金属离子价态, 生成沉淀或促使重金属离子与其他物质的络合反应而分离去除。但姬秋雨[12]的研究证实了臭氧微纳米气泡去除  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的潜力, 并通过正交实验建立了优化方案, 如表 1, 特别是对于  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的去除率高达 80% 以上, 表现出优异的性能。

**Table 1.** Optimization of ozone micro and nano bubbles for the removal of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  [12]

**表 1.** 臭氧微纳米气泡去除  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的优化方案[12]

离子	pH	初始浓度(mg/L)	NaCl 投加量(mg/L)	$\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量(ml/L)	最大去除率(%)
$\text{Cu}^{2+}$	8.5	3	4	3	97.8
$\text{Fe}^{2+}$	8.5	3.5	3	2	97.7
$\text{Pb}^{2+}$	8	3.5	4	2	88.1
$\text{Zn}^{2+}$	9	2.5	4	2	46.5

## 2.3. 新污染物

臭氧微纳米气泡在降解抗生素、内分泌干扰物等新污染物方面较传统气泡表现出明显的节能和高效性。Sera Budi Verinda [13]等人发现直径在 62~306  $\mu\text{m}$  范围的臭氧微泡对环丙沙星的降解率可达 83.5%, 明显高于直径在 109~2719  $\mu\text{m}$  范围的臭氧微泡处理的降解率(60.9%)。Zhang [14]等人比较了臭氧微纳米气泡与传统臭氧气泡降解磺胺甲噁唑的效能, 前者的工艺在 30 min 后磺胺甲噁唑基本就能被去除, 而后者同时只能去除 56.83%。此外, 臭氧微纳米气泡无需催化剂便能很好地将双酚 A 完全降解, 在完全去除双酚 A 时, 可以达到很高的臭氧利用效率(52%~82%), 是一种节约经济的降解方式[15]。

## 2.4. 微生物

臭氧具有极强的杀菌性及灭活病毒的作用, 可以有效灭活贾第鞭毛虫和隐孢子虫[16]。其杀菌能力比氯大 600 倍~3000 倍[17], 不会生成氯酚等具有难闻臭味的物质, 且 DBPs 生成风险相对较低, 具有诸多氯化消毒无法比拟的优越性。但是臭氧受半衰期限制, 无持久消毒能力, 常在臭氧消毒后加氯以维持消毒效果。因此, 为延长抗菌作用, 则应当考虑提高臭氧在水中的稳定性。多名学者指出, 臭氧微纳米气泡的应用在提高溶解臭氧的抗微生物功效及其稳定性方面具有巨大的潜力[18] [19] [20]。Sumikura [21]等人发现, 当使用臭氧微气泡代替传统的臭氧, 提供相同的目标病原体大肠杆菌灭活率时, 臭氧剂量更低。

一项成本效益分析表明[18], 安装臭氧纳米气泡发生器对现有的水处理厂是有益的。假设使用 80 SCFM (2.265  $\text{m}^3/\text{min}$ )臭氧的典型水厂, 每天运行 24 小时, 通过安装纳米臭氧气泡发生器, 总成本将减少四倍, 每年可节省 375000 美元。

综合消毒杀菌效果和成本分析,可见臭氧微纳米气泡在饮用水杀菌消毒方面具有的前景性。

### 3. 臭氧微纳米气泡的技术联用

$O_3$ 的直接氧化反应速率常数很低,一般为 $1.0\sim 103\text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$  [22],且具有选择性[23],矿化率低[24]。对于难降解的有机物,独立使用 $O_3$ 氧化往往不能将其完全分解为水和二氧化碳,而是通常生成羧酸类的有机产物[25]。因此,许多研究者考虑将 $O_3$ 与 $H_2O_2$ 、紫外(UV)、超声、电化学处理等技术手段联用,从而提高臭氧对抗生素、农药等污染物的降解效果,这种协同效应的思想在臭氧微纳米气泡技术的推广上也同样适用。

#### 3.1. 臭氧微纳米气泡耦合紫外

在紫外协同臭氧降解中,主要利用远紫外光区的波段(200~280 nm)。紫外光能够提供足够的能量,激发分子内的电子,使分子变得非常活跃,更容易参与化学反应。被激发的分子可能发生光解,产生活性自由基,这些自由基在降解过程中起到重要的催化作用。紫外光对有机物具有一定的选择性,特别是含共轭结构的有机分子,这使其在降解苯酚、阿特拉津等有机污染物时表现出较高的效能。目前,有研究将臭氧微纳米气泡耦合紫外对除草剂阿特拉津进行强化降解,取得了较好的效果。实验表明,在pH为7,反应温度为 $25^\circ\text{C}$ 的实验条件下,对初始浓度为 $1.0\text{ mg/L}$ 的阿特拉津投加 $2.3\text{ mg/L}$ 的臭氧进行处理,去除率最大为41.7%,在同样条件下引入紫外后,对阿特拉津的去除率最大可达91.7%以上[26]。通过对反应机理的研究,可以为臭氧微纳米气泡耦合紫外降解其他类似有机污染物的研究提供一定的依据和参考。

#### 3.2. 臭氧微纳米气泡与活性炭联用

生物炭因其优异的物理化学性质,包括多孔碳结构、非常高的比表面积和丰富的官能团而被用作吸附工艺的吸附剂或非均相催化臭氧工艺的催化剂[27] [28] [29]。污染物在生物炭表面的吸附可以增加污染物的局部浓度,促进其与臭氧的接触。此外,缺陷和含氧官能团等活性位点可以促进臭氧分解,从而产生活性氧(ROS)并改善污染物降解。因此,Zhu [30]等人研究了生物炭吸附与催化臭氧微纳米气泡协同去除水中2,4-二氯苯氧乙酸的界面机理,使用的是经NaOH预处理的稻秆生物炭(OHBC),实验结果表明,OHBC的吸附和催化臭氧氧化的协同作用可有效提高2,4-D的去除率,促进臭氧在催化臭氧氧化中的利用效率。 $O_3$ -MNBs/OHBC体系对2,4-D的去除率比 $O_3$ -MNBs体系高47.0%,前者臭氧的利用效率是后者的1.53倍。

### 4. 结论

1) 臭氧微纳米气泡技术以其传质效率高、停留时间长、氧化能力强、绿色节能等优势,在饮用水处理领域具有广阔的应用前景。通过臭氧微纳曝气,对于 $UV_{254}$ 、氨、DOC、臭和味、三卤甲烷、重金属离子、新污染物以及微生物等重要水质指标具有良好的去除效能,其中, $UV_{254}$ 在20 min内去除率可达35.8%,典型嗅味物质土臭素和2-甲基异茨醇的去除率可达90%以上, $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 的去除率高达80%以上,在新污染物和微生物的去除上表现出高效节能的特点。

2) 臭氧微纳米气泡与其他技术(如紫外、活性炭等)联用,能够充分发挥协同作用,提高体系中的臭氧利用率,从而更加快速、高效地实现对难降解有机污染物的去除。

### 5. 研究展望

1) 目前微纳米气泡发生装置在参数调整上存在灵敏度过高,出气不够稳定等问题,给操作带来一定



的复杂性,造成人力和时间上的浪费,因此,改进微纳米气泡发生装置的稳定性和调参的便利性仍是亟待解决的问题。

2) 目前关于臭氧微纳米气泡与其他技术联用的研究较为匮乏,尚处于起步状态,可以成为今后研究的一个方向。

3) 由于氯化消毒会产生一大部分具有“三致效应”(致癌、致畸和致突变)的消毒副产物,在消毒过程中常伴有臭味,水厂的氯气泄漏还可能对员工造成生命危险,可以探索臭氧代替氯化消毒的应用以及臭氧化消毒副产物的控制方法。

4) 为推动臭氧微纳米气泡技术的实际转化,应当进行一些现场试验以掌握臭氧微纳米气泡技术在水厂中实际运行的参数情况和性能效果,为现有工艺的进一步改进奠定基础。

## 基金项目

河海大学国家级大学生创新训练项目(202310294094Z)。

## 参考文献

- [1] 侯立安,张雅琴,张林. 饮用水源新污染物防控发展方向的思考[J]. 给水排水, 2022, 48(4): 1-5.
- [2] Sonntag, C.V. and Gunten, U.V. (2012) *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London. <https://doi.org/10.2166/9781780400839>
- [3] Tomiyasu, H., Fukutomi, H. and Gordon, G. (1985) Kinetics and Mechanism of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, **24**, 2962-2966. <https://doi.org/10.1021/ic00213a018>
- [4] 秦月娇,焦伟洲,杨鹏飞,等. 强化臭氧传质的研究进展[J]. 过程工程学报, 2017, 17(2): 420-426.
- [5] 马艳,张鑫,韩小蒙,等. 臭氧微纳米气泡技术在水处理中的应用进展[J]. 净水技术, 2019, 38(8): 64-67.
- [6] Wang, W., Fan, W., Huo, M., Zhao, H. and Lu, Y. (2018) Hydroxyl Radical Generation and Contaminant Removal from Water by the Collapse of Microbubbles under Different Hydrochemical Conditions. *Water Air & Soil Pollution*, **229**, Article NO. 86. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3745-x>
- [7] 丁路明,王兴林,于海洋,等. 臭氧微纳米气泡特性及在水处理中的研究[C]//中国环境科学学会环境工程分会. 中国环境科学学会 2021 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场论文集(四). 2021: 5. <https://doi.org/10.26914/c.cnkihy.2021.028285>
- [8] Fan, W., An, W.G., Huo, M.X., Yang, W., Zhu, S.Y., and Lin, S.S. (2019) Solubilization and Stabilization for Prolonged Reactivity of Ozone Using Micro-Nano Bubbles and Ozone-Saturated Solvent: A Promising Enhancement for Ozonation. *Separation and Purification Technology*, **238**, Article 116484. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116484>
- [9] 代朝猛,张峻博,段艳平,等. 微纳米气泡特性及在环境水体修复中的应用[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2022, 50(3): 431-438.
- [10] 杨丽,廖传华,朱跃钊,等. 微纳米气泡特性及在环境污染控制中的应用[J]. 化工进展, 2012, 31(6): 1333-1337.
- [11] 王兴林. 臭氧微纳米气泡降解饮用水中典型臭味物质的效能与机理研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东建筑大学, 2023.
- [12] 姬秋雨. 微纳米气泡修复技术处理地下水重金属污染实验研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆交通大学, 2022.
- [13] Verinda, S.B., Muniroh, M., Yulianto, E., Maharani, N., Gunawan, G., Amalia, N.F., et al. (2022) Degradation of Ciprofloxacin in Aqueous Solution Using Ozone Microbubbles: Spectroscopic, Kinetics, and Antibacterial Analysis. *Helvion*, **8**, e10137. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4063627>
- [14] Zhang, J., Lv, S., Yu, Q., Liu, C., Ma, J., et al. (2023) Degradation of Sulfamethoxazole in Microbubble Ozonation Process: Performance, Reaction Mechanism and Toxicity Assessment. *Separation and Purification Technology*, **311**, Article 123262. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123262>
- [15] Jabesa, A. and Ghosh, P. (2022) Oxidation of Bisphenol-A by Ozone Microbubbles: Effects of Operational Parameters and Kinetics Study. *Environmental Technology & Innovation*, **26**, Article 102271. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102271>
- [16] 吕佳,岳银玲,张岚. 国内外饮用水消毒技术应用与优化研究进展[J]. 中国公共卫生, 2017, 33(3): 428-432.

- [17] 贾新发. 饮用水消毒技术的应用与发展[J]. 山西建筑, 2013, 39(25): 119-120.
- [18] Batagoda, J.H., Hewage, S.D.A. and Meegoda, J.N. (2018) Nano-Ozone Bubbles for Drinking Water Treatment. *Journal of Environmental Engineering and Science*, **14**, 57-66. <https://doi.org/10.1680/jenes.18.00015>
- [19] Seridou, P. and Kalogerakis, N. (2021) Disinfection Applications of Ozone Micro- and Nanobubbles. *Environmental Science: Nano*, **8**, 3493-3510. <https://doi.org/10.1039/D1EN00700A>
- [20] Epelle, E.I., Emmerson, A., Nekrasova, M., Macfarlane, A., Cusack, M., *et al.* (2022) Microbial Inactivation: Gaseous or Aqueous Ozonation? *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **61**, 9600-9610. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01551>
- [21] Sumikura, M., Hidaka, M., Murakami, H., Nobutomo, Y. and Murakami, T. (2007) Ozone Micro-Bubble Disinfection Method for Wastewater Reuse System. *Water Science and Technology*, **56**, 53-61. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.556>
- [22] Czapski, G., Lyman, S.V. and Schwarz, H.A. (1999) Acidity of the Carbonate Radical. *The Journal of Physical Chemistry A*, **103**, 3447-3450. <https://doi.org/10.1021/jp984769y>
- [23] 邢思初, 隋铭皓, 朱春艳. 臭氧氧化水中有机污染物作用规律及动力学研究方法[J]. 四川环境, 2010, 29(6): 112-117.
- [24] 陈家斌, 周雪飞, 张亚雷. 水环境中 PPCPs 的臭氧氧化和高级氧化技术[J]. 给水排水, 2009, 35(z2): 85-90.
- [25] Zhang, Y., Ji, H., Liu, W., Wang, Z., Song, Z., Wang, Y., *et al.* (2020) Synchronous Degradation of Aqueous Benzotriazole and Bromate Reduction in Catalytic Ozonation: Effect of Matrix Factor, Degradation Mechanism and Application Strategy in Water Treatment. *Science of the Total Environment*, **727**, Article 138696. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138696>
- [26] 陈李玉. 臭氧微纳气泡耦合紫外光强化处理水中阿特拉津的效能[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- [27] Tian, S.Q., Qi, J.Y., Wang, Y.P., Liu, Y.L., Wang, L. and Ma, J. (2021) Heterogeneous Catalytic Ozonation of Atrazine with Mn-Loaded and Fe-Loaded Biochar. *Water Research*, **193**, Article 116860. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.116860>
- [28] Song, Z., Zhang, Y., Liu, C., Xu, B., Qi, F., Yuan, D. and Pu, S. (2019) Insight into  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{O}_2^-$  Formation in Heterogeneous Catalytic Ozonation by Delocalized Electrons and Surface Oxygen-Containing Functional Groups in Layered-Structure Nanocarbons. *Chemical Engineering Journal*, **357**, 655-666. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.182>
- [29] Wu, C., Liu, X., Wu, X., Dong, F., Xu, J. and Zheng, Y. (2019) Sorption, Degradation and Bioavailability of Oxyfluorfen in Biochar-Amended Soils. *Science of the Total Environment*, **658**, 87-94. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.059>
- [30] Zhu, X., Wang, B., Kang, J., Shen, J., Yan, P., Li, X., *et al.* (2022) Interfacial Mechanism of the Synergy of Biochar Adsorption and Catalytic Ozone Micro-Nano-Bubbles for the Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Water. *Separation and Purification Technology*, **299**, Article 121777. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121777>