

唐煜坤, 马健伟, 于忠臣, 等. 微纳米气泡臭氧氧化对剑水蚤和圆水蚤的灭活效能及机理分析[J]. 净水技术, 2023, 42(11):67-75, 119.  
TANG Y K, MA J W, YU Z C, et al. Efficacy and mechanism analysis of micro-nano bubble ozonation for *Cyclops* and *Daphnia* inactivation[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(11):67-75, 119.

## 微纳米气泡臭氧氧化对剑水蚤和圆水蚤的灭活效能及机理分析

唐煜坤<sup>1</sup>, 马健伟<sup>1,\*</sup>, 于忠臣<sup>1</sup>, 于清江<sup>2</sup>

(1. 东北石油大学土木建筑工程学院, 黑龙江大庆 163319; 2. 大庆市水务集团有限公司, 黑龙江大庆 163319)

**摘要** 大庆市某水厂水库原水存在季节性污染、夏季富营养化严重, 以及原水中剑水蚤、圆水蚤等浮游动物大量孳生的问题, 以水厂现有的臭氧氧化工艺对剑水蚤和圆水蚤去除效果极不理想。文章研究了微纳米气泡臭氧及活性炭催化微纳米气泡臭氧体系对两种水蚤的灭活效果, 并对灭活机理进行了分析。结果显示: 在相同的臭氧投加量下, 微纳米气泡臭氧比普通气泡臭氧灭活速度和灭活效果都有明显的提升, 受水中有机物含量的影响较小, 另外对持续灭活水蚤的能力也有明显的提高。微纳米气泡臭氧灭活水蚤的最佳液相质量浓度为 1.5 mg/L, 处理 25 min 对两种水蚤都可以达到 100% 的灭活率; 处理 5 min 后停止曝气, 30 min 后对剑水蚤和圆水蚤的持续灭活率分别提升了 28.5% 和 25.3%, 而普通气泡仅提升了 6.6% 和 8.8%。另外, 试验还发现, 活性炭催化微纳米气泡臭氧体系可提高对水蚤的灭活速度, 对水蚤灭活率也有一定的提升。

**关键词** 微纳米气泡 臭氧氧化 剑水蚤 圆水蚤 灭活

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)11-0067-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.11.008

## Efficacy and Mechanism Analysis of Micro-Nano Bubble Ozonation for *Cyclops* and *Daphnia* Inactivation

TANG Yukun<sup>1</sup>, MA Jianwei<sup>1,\*</sup>, YU Zhongchen<sup>1</sup>, YU Qingjiang<sup>2</sup>

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Northeast Petroleum University, Daqing 163319, China;

2. Daqing City Water Group Co., Ltd., Daqing 163319, China)

**Abstract** There are seasonal pollution, serious eutrophication in summer, and large number of zooplankton such as water flea in raw water of a reservoir in Daqing City. The existing ozone oxidation process in a water treatment plant (WTP) in Daqing City has very poor effect on the removal of *Cyclops* and *Daphnia*. The article investigated the inactivation effect of micro-nano bubble ozone and activated carbon catalyzed micro-nano bubble ozone system on two species of water flea and analyzed the inactivation mechanism. The results showed that the inactivation rate and effect of micro-nano bubble ozone were significantly higher than those of ordinary bubble ozone at the same ozone dosage, and were less affected by the organic matter content in water, and the ability of continuous inactivation of water flea was also significantly improved. The optimal liquid phase concentration of micro-nano bubble ozone inactivation of water flea was 1.5 mg/L, and the inactivation rate of both water flea species could be 100% after 25 min of treatment; after 5 min of treatment and stopping aeration, the sustained inactivation rates of *Cyclops* and *Daphnia* after 30 min were increased by 28.5% and 25.3%, respectively, while those of ordinary bubbles were only increased by 6.6% and 8.8%. It was also found that the activated carbon catalyzed micro-nano bubble ozone system could improve the inactivation rate of water flea and the inactivation rate of water flea.

**Keywords** micro-nano bubble ozonation *Cyclops* *Daphnia* inactivation

[收稿日期] 2023-04-17

[基金项目] 国家自然科学基金(51606036);黑龙江省自然科学基金联合引导项目(LH2022E022)

[作者简介] 唐煜坤(1998—),男,硕士,研究方向为水厂水蚤迁移及处理,E-mail:865762836@qq.com。

[通信作者] 马健伟(1979—),男,副教授,研究方向为高级氧化技术,E-mail:majianwei2001@163.com。

水体富营养化是一个全球性的环境污染问题,水藻大量繁殖覆盖在水体表面,影响其他水生植物的光合作用,造成水中溶解氧下降,死亡的植物被厌氧微生物分解产生有毒气体,加剧了水中鱼类等水生动物的消亡。以剑水蚤、圆水蚤等浮游动物为食的鱼类消失,以及水藻的大量繁殖,为水蚤等浮游动物创造了良好的生存环境,导致它们在水体中大量孳生。剑水蚤、圆水蚤等桡足类浮游动物具有多层且坚硬的甲壳,抗氧化性较强,传统臭氧和普通的水处理氧化剂对其灭活效果较差<sup>[1]</sup>。以剑水蚤、圆水蚤为主的浮游动物在沉淀池内大量繁殖,破坏絮体结构,大量漂浮聚集在水面影响美观。剑水蚤进入滤池后大量孳生,并凭借其微小的体型和较强的活动性穿透滤池进入供水管网,对水处理工艺造成一定的困扰,对用户饮用水安全造成潜在的威胁。学者<sup>[2]</sup>采用预氧化和增加物理拦截的方式来控制剑水蚤的孳生,对控制剑水蚤穿透滤池有一定的效果。另外,水蚤还是血吸虫、线虫、裂头蚴等致病生物的宿主,是疾病传播的重要媒介,并且水蚤体表携带有大量细菌<sup>[3]</sup>,剧烈运动或者受到水流的冲击都有可能将其携带的细菌带入水体中成为自然细菌,若其进入城镇供水管网中,不仅在人们饮用水感官上造成影响,还会污染水质,造成管网内细菌数超标。

本文以大庆市某水厂的剑水蚤和圆水蚤为研究对象,以死亡率作指标,对比了微纳米气泡臭氧和普通气泡臭氧对水蚤的灭活效果及持续灭活能力,考察了不同液相微纳米气泡臭氧浓度和水体中有机物浓度对水蚤灭活率的影响,并对活性炭催化微纳米气泡臭氧灭活水蚤的试验进行了研究,最后通过试验分析了微纳米气泡臭氧以及活性炭-微纳米气泡臭氧技术的灭活机理,为微纳米臭氧在给水处理中灭活剑水蚤等桡足浮游动物的应用提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料与仪器

试验药品:靛蓝二磺酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、碳酸钠、高岭土、颗粒活性炭均购自天津科密欧,均为分析纯;腐植酸购于天津光复,化学纯。试验仪器:臭氧发生器(青岛为园环保科技有限公司,CF-G-2-15);气液混合泵(南方泵业,25QY-2SS);紫外-可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司,725N)。

### 1.2 水蚤采集及培养

水蚤采集自大庆市某水厂内,使用自制的25号浮游生物网兜(孔径为64 μm)伸入水厂沉淀池和砂滤池捕捉水蚤,往返4~5个来回后将滤网翻转,在水桶内富集捕捉到的水蚤,最后装入容器带回实验室培养备用。采集来的水蚤放入恒温水浴锅内培养,温度设定为20℃;采用小型曝气头间歇性曝气,培养液取20粒左右麦粒放入锥形瓶中,加入300 mL左右的蒸馏水,煮沸15 min,冷却后加入草履虫原液50 mL,静置3 d<sup>[4]</sup>。培养过程中还应保持水的清洁和补充蒸发水量,补充水用事先储放5 d以上的脱氯自来水,3 d补充一次水,1 d供饵两次。

### 1.3 检测方法

臭氧浓度:采用靛蓝二磺酸钠分光光度法测定液相臭氧浓度,其原理是酸性靛蓝试剂呈现蓝色,臭氧可将其氧化褪色。在波长为610 nm时,用紫外-可见分光光度计测定衰减的程度。与空白样品相比,吸光度的降低值与臭氧浓度成正比,因此,可以通过吸光度的降低值来确定溶液中臭氧的浓度。

腐植酸去除率:腐植酸去除率用 $UV_{254}$ 来表示,它能反映水中存在的含有双键和不饱和烃类有机物的综合浓度,是衡量水中有机物浓度的重要参数,采用紫外-可见分光光度计在254 nm处测量。

水蚤灭活:水蚤的灭活标准为水蚤的生物性死亡(即完全失去生命迹象),不包括水蚤触角、肢体的活动以及水蚤杀晕的情况。水蚤的计数方法:将反应柱内取出的水蚤反应器中的水蚤用蒸馏水冲至100 mL的烧杯中;随后将烧杯放到事先准备好的带网格的白色底板上(网格能方便计数,白色底板便于观察水蚤的状态),待10 min后水蚤状态稳定时开始计数灭活的水蚤数量;最后用移液枪计量烧杯内的水蚤总数,算出水蚤灭活率。

臭氧微纳米气泡停留时间的测定:微纳米气泡通过气液混合泵,采用高速剪切空气的方式产生,试验开始前先打开臭氧发生器,待臭氧产气稳定后再打开气液混合泵并调节合适的进气量,经过短暂延迟后在释放器周围就可以看见有乳白色的气泡水出现。待装置稳定运行后,从取样口接取1 L乳白色的“牛奶水”于标准量筒内,迅速放置在平整的桌面上,同时按下秒表开始计时,记录下量筒内溶气水气泡全部消失时的稳定时间,如此反复5次取平均值。结果显示微纳米气泡的平均停留时间为225 s。

### 1.4 试验方法

图 1 为臭氧微纳米气泡灭活水蚤的试验装置流程。挑选实验室培养的健康且活性较强的水蚤放入水蚤反应器内,用蒸馏水冲洗后吊入反应柱并将顶盖封闭,调节臭氧发生装置的电流后开始试验。试验时调节进水阀门和空气流量计来控制进水量和曝气量,使曝气量和进水量比例满足气液混合泵的

要求,便可持续稳定地产生大量微纳米气泡。每次试验共 6 组,分别为 5、10、15、20、25 min 和 30 min。每组处理完成时,打开反应柱的顶盖,取出水蚤反应器,用蒸馏水将反应器中的水蚤冲至 100 mL 的烧杯内,观察其灭活效果。普通气泡臭氧灭活试验,则直接将臭氧发生装置的出气口与反应柱底部的曝气石相连,其余步骤与微气泡臭氧相同。

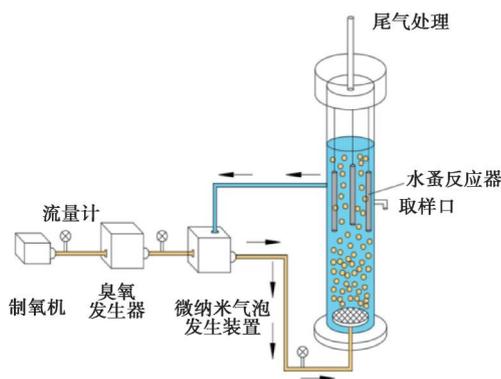


图 1 微纳米气泡臭氧灭活试验装置

Fig. 1 Experimental Device of Micro-Nano Bubble Ozonation for Inactivation

## 2 结果和讨论

### 2.1 微纳米气泡臭氧灭活水蚤影响因素分析

#### 2.1.1 不同投加方式对灭活效果的影响

试验以蒸馏水为底质,在 pH 为中性、水温为 15 °C 的条件下进行。另外,调节本节臭氧发生装置的电流为 0.3 A,并调节气阀使普通曝气与微气泡曝气时的气流量相同(均为 1 L/min),以此来控制臭氧投加量相同,此时系统中微纳米气泡臭氧质量浓度约为 1.2 mg/L,普通气泡臭氧质量浓度约为 0.8 mg/L。在此基础上对比微纳米气泡和普通气泡臭氧对两种水蚤的灭活效果,结果如图 2 所示。

随着微纳米气泡臭氧的通入,前 15 min 内剑水蚤和圆水蚤的灭活率迅速升高,分别升至 78% 和 81%,而此时普通气泡臭氧所对应的灭活率分别为 39% 和 38%,仅仅约为微纳米气泡臭氧灭活率的 1/2。当试验进行到 25 min 时微纳米气泡臭氧对两种水蚤的灭活效果基本已经达到 100%,比同等情况下普通气泡臭氧高 25%~30%。由图 2 可知,采用微纳米气泡曝气对两种水蚤处理 30 min 后,能将两种水蚤完全灭活,而使用普通气泡臭氧处理 30 min 剑水蚤和圆水蚤的灭活率最高只能达到 76% 和 80%。从结果可以看出,微纳米气泡相较于

普通气泡臭氧,对剑水蚤和圆水蚤的灭活效果更快、更好,并且对剑水蚤的灭活效果要稍逊于圆水蚤。

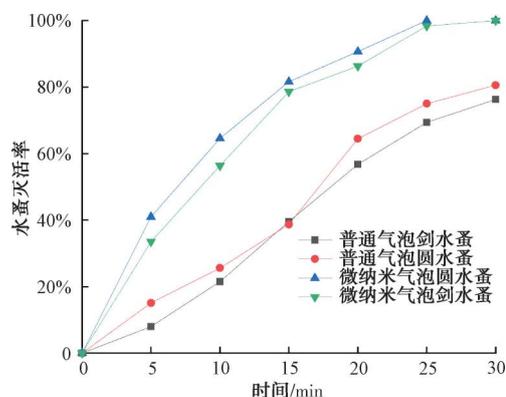


图 2 不同投加方式对水蚤灭活率

Fig. 2 Water Flea Inactivation Rate by Different Dosing Methods

#### 2.1.2 液相臭氧浓度对灭活效果的影响

以蒸馏水为底质,气流量在 1 L/min,温度控制在 15 °C 左右,pH 为中性条件下,通过调节臭氧发生装置上 0~2.0 A 不同的电流旋钮来改变臭氧发生装置的电流,以此控制液相臭氧浓度,比较不同浓度的微气泡臭氧随时间对水蚤的灭活效果,试验结果如图 3 所示。

图 3(a)和图 3(b)分别为圆水蚤和剑水蚤的灭

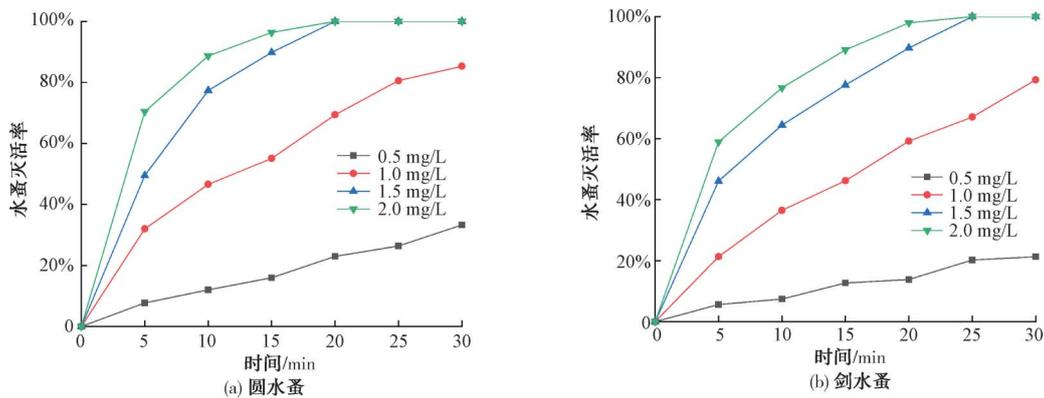


图3 微纳米气泡臭氧浓度对水蚤的灭活效果

Fig. 3 Effect of Micro-Nano Bubbles Ozone Concentration on Water Flea Inactivation

活效果。水蚤的灭活率随液相臭氧浓度升高而升高,当液相臭氧质量浓度为 0.5 mg/L 时,灭活率随着臭氧通入时间的增加,上升并不明显,通气 30 min 圆水蚤和剑水蚤灭活率最高只能达到 33% 和 21%。随着液相臭氧浓度的提高,灭活效果有了明显的提高,质量浓度在 1 mg/L 时处理 30 min,圆水蚤的灭活率能达到 85%,剑水蚤能达到 79%,若想要完全灭活圆水蚤和剑水蚤,仅需要 1.5 mg/L 的臭氧处理 25 min 以上。

根据试验可知,无论是剑水蚤还是圆水蚤,低质量浓度(0.5 mg/L)臭氧的灭活率都较低;1.0 mg/L 的液相臭氧质量浓度,停留时间为 30 min 时,灭活率又达不到 100%,由于水蚤较强的生存和繁殖能力,很有可能在后续工艺中再次孳生暴发;采用 2 mg/L 的液相臭氧质量浓度,对水蚤的灭活速度有所提高,但想要达到完全灭活的效果提升并不明显,并且还可能存在加大运行费用的问题。因此,综合水蚤灭活率和水处理成本等因素,建议采用的给水处理中微纳米气泡臭氧灭活剑水蚤等桡足类浮游动物的最佳液相臭氧质量浓度为 1.5 mg/L,在此浓度下实验室处理 25 min 就可以达到 100.0% 的灭活效果。

### 2.1.3 腐植酸浓度对灭活效果的影响

给水处理的天然原水中,广泛存在一定数量的天然有机物,腐植酸便是其中之一(占水中有机物的 50%~90%)。它的存在对饮用水处理的各个环节都有不同程度的影响,其中,最值得关注的就是水体中有机物的浓度会直接影响到氧化剂杀蚤、灭菌的效果。并且因为腐植酸在水中呈高分子电解质和弱酸特性,水伴有异味和颜色<sup>[5]</sup>,所以其常常作为

有机物的代表用于试验研究。本试验以腐植酸为有机物代表成分,以蒸馏水为底质,控制水温在 15 ℃、pH 为中性,分别配制腐植酸质量浓度为 0、4、8、10 mg/L 的水样,并控制试验微气泡曝气臭氧和普通曝气臭氧投量相同,此时的微纳米气泡臭氧质量浓度约为 1.5 mg/L,普通气泡臭氧质量浓度约为 1.0 mg/L。观察有机物浓度对微气泡臭氧和普通曝气臭氧灭活水蚤效果的影响,结果如图 4、图 5 所示。

图 4(a) 为普通气泡臭氧在不同腐植酸浓度下对圆水蚤的灭活效果。随着有机物浓度的增加,普通气泡臭氧对圆水蚤灭活的效果变差。同样的条件下处理 30 min 后,有机物质量浓度为 10.0 mg/L 和 0 的灭活率分别为 36.4% 和 80.5%,相差 44.1%。与普通气泡相比,相同臭氧投量下,微纳米气泡臭氧受有机物浓度的影响的程度要小得多[图 4(b)],尽管灭活前期不同有机物浓度的灭活率也有一些差距,但处理 30 min 后,最后的灭活率都能达到 90% 以上,并且有机物质量浓度为 10.0 mg/L 和 0 的灭活率分别为 89.0% 和 100.0%,相差仅为 11.0%。

图 5(a)、图 5(b) 为普通气泡、微纳米气泡臭氧灭活剑水蚤的柱状图。对于普通气泡臭氧,剑水蚤灭活率与圆水蚤趋势相同,都随着水中有机物浓度的增加迅速下降,对于微纳米气泡臭氧,剑水蚤灭活率随着有机物浓度的增加也有下降趋势,但比较缓和,受有机物浓度的影响较小。不同有机物浓度下,普通气泡臭氧处理 30 min 时的剑水蚤灭活率最高为 71.6%,最低为 32.4%,相差 39.2%。微纳米气泡处理 30 min 时剑水蚤灭活率最高为 91.0%,最低为 84.0%,相差 7.0%。根据

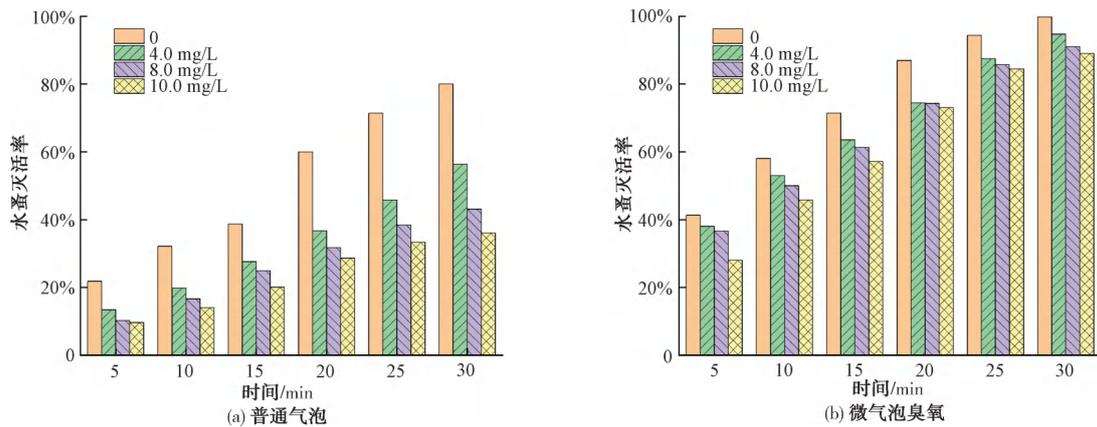


图 4 不同腐植酸浓度对普通气泡和微气泡臭氧灭活圆水蚤的影响

Fig. 4 Effect of Different Humic Acid Concentrations on *Daphnia* Inactivation by Ordinary Bubbles and Microbubbles Ozone

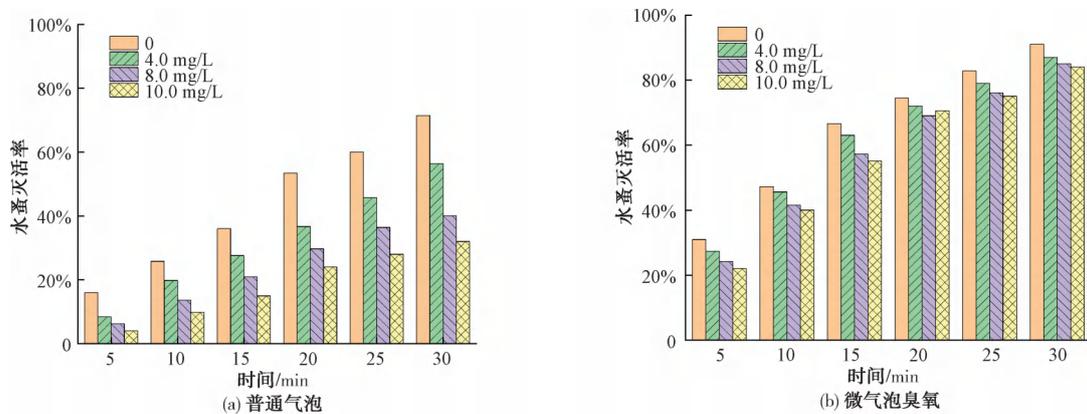


图 5 不同腐植酸浓度对普通气泡和微气泡臭氧灭活剑水蚤的效果

Fig. 5 Effect of Different Humic Acid Concentrations on Inactivation of *Cyclops* by Ordinary Bubbles and Microbubbles Ozone

以上结果可知,微纳米气泡臭氧与普通气泡臭氧相比,对水蚤灭活效果受溶液中有有机物含量的影响较小,这体现了微气泡臭氧氧化效率更高、氧化选择性更强的特点。

#### 2.1.4 微纳米气泡对水蚤灭活的持续效果

水蚤持续灭活效果试验需控制臭氧投量相同,分别采用微纳米气泡和普通气泡臭氧曝气 5 min 后停止,并记录此时的灭活率,随后每隔 5 min 测量一次两种气泡对剑水蚤和圆水蚤的灭活率。

如图 6 所示,与普通气泡相比,微纳米气泡对剑水蚤和圆水蚤持续灭活的能力都有很大的提升。普通气泡剑水蚤和圆水蚤通气 5 min 时的灭活率分别为 13.4%和 20.2%,停止曝气后,可以看到曲线上升的趋势很缓,几乎没有多大变化,试验结束时,也就是停止曝气后的第 25 min,剑水蚤和圆水蚤的灭活率达到 20.0%和 29.0%。微纳米气泡臭氧曝气

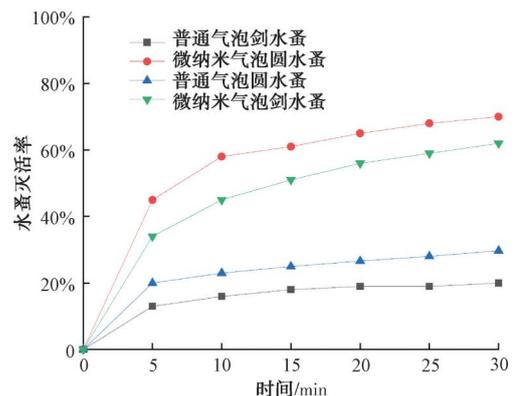


图 6 不同投加方式对水蚤灭活的持续效果

Fig. 6 Sustained Effect of Different Dosing Methods on Water Flea Inactivation

5 min 后对剑水蚤和圆水蚤的灭活率分别为 34.0%和 45.0%,微纳米气泡臭氧在液相中有更长的停留时间,逸散速度慢,所以停止曝气后,液相臭氧浓度下降更缓慢,这有利于水蚤的持续灭活效果,最后微

纳米气泡臭氧对两种水蚤的灭活率分别提升至 62.5% 和 70.3%。

根据试验结果可知,普通气泡臭氧处理剑水蚤和圆水蚤后的持续灭活效果分别提升了 6.6% 和 8.8%; 而微纳米气泡臭氧处理后的持续灭活率提升了 28.5% 和 25.3%。由此可见,微纳米气泡臭氧与传统气泡臭氧相比,对水蚤具有更好的持续灭活能力,这也解决了传统气泡存在时间短、持续灭活效果

差的诟病。

## 2.2 活性炭催化微纳米气泡臭氧灭活水蚤

### 2.2.1 活性炭对灭活效果的影响

采用蒸馏水配制 5 mg/L 的腐植酸溶液,在臭氧投量相同的情况下分别采用活性炭-微纳米气泡臭氧、微纳米气泡臭氧、活性炭-普通气泡臭氧和活性炭-空气气泡对水蚤进行灭活,结果如图 7 所示。

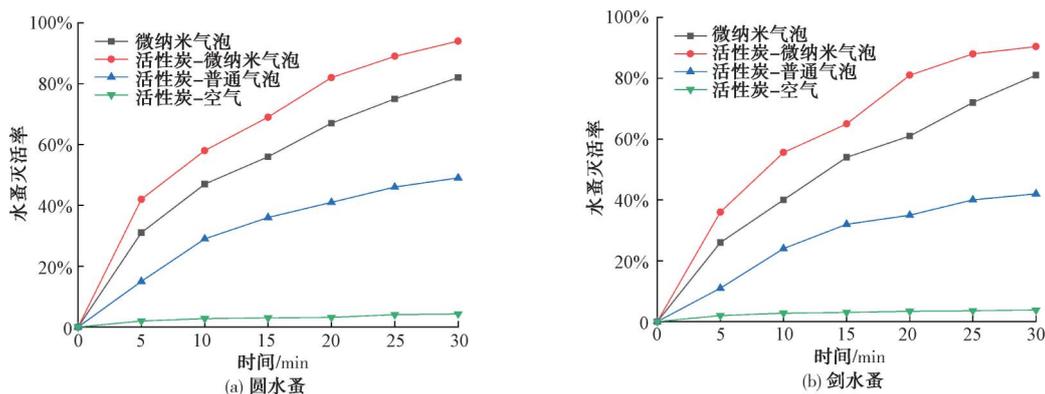


图 7 活性炭催化微纳米气泡臭氧灭活水蚤的效果

Fig. 7 Effect of Micro-Nano Bubble Ozone Catalyzed by Activated Carbon on Water Flea Inactivation

图 7(a) 为活性炭催化微纳米气泡臭氧灭活圆水蚤的数据图,加入活性炭后的微纳米气泡臭氧与不加活性炭的微纳米气泡臭氧相比,在前 15 min 内的灭活效果提升较为明显,灭活率能达到 69.6%,比后者高 15.4%。试验结束时,活性炭-微纳米气泡体系对圆水蚤的灭活率提升到 94.0%,比不加活性炭的灭活率高 12.0%,比活性炭-普通气泡体系高 44.0%。图 7(b) 为剑水蚤的灭活效果,试验进行 10 min 时单独微纳米气泡臭氧体系的灭活率为 40.0%,活性炭-微纳米气泡臭氧体系的灭活率为 55.6%,活性炭催化微纳米气泡臭氧相比于单独微纳米气泡臭氧,能够提高剑水蚤灭活速度。对照组使用空气与活性炭对水蚤进行灭活,灭活率基本为 0,当采用普通气泡臭氧与活性炭联用时,30 min 后的灭活率不到活性炭-微纳米臭氧系统的 1/2,仅有 42.0%。试验 30 min 后活性炭-微纳米体系的灭活率为 90.4%,单独微纳米气泡体系的灭活率为 83.2%。以上试验数据表明,活性炭对催化微纳米气泡臭氧灭活剑水蚤和圆水蚤的效果有一定的提升,但提升不明显,更多的是提高对水蚤灭活的速度,这对指导水厂生产有一定的实际意义,若水蚤短

时间大量孳生时,可以辅助投加一定量的活性炭,以应对紧急情况,达到快速灭活的要求。

### 2.2.2 活性炭投加量对灭活效果的影响

设置 5 组不同的活性炭投加量,以蒸馏水为底质配制 5 mg/L 的腐植酸溶液,控制微纳米气泡臭氧投量相同,分别投加 0、2、5、10、15 g/L 的活性炭,试验进行 30 min,每 5 min 观察一次水蚤灭活率,探究活性炭催化微纳米气泡臭氧的最佳投加量。

由图 8(a) 可知,圆水蚤灭活试验前 5 min,活性炭投加量  $\geq 10$  mg/L 的时候对水蚤去除率有比较明显的跃升,这说明此时的活性炭投加量对微纳米气泡臭氧灭活圆水蚤有较好的催化效果,试验进行 5 min 时,0~15 g/L 的活性炭灭活率分别为 27.6%、29.8%、31.0%、39.3%、42.5%。试验进行到 30 min 时,不同活性炭投加量下圆水蚤的灭活率分别为 86.0%、88.1%、90.5%、96.2%、97.0%,由此可见活性炭投加量为 10 g/L 和 15 g/L 处理 30 min 的灭活率相差不大。图 8(b) 为灭活剑水蚤的效果图,试验进行到 10 min 时,0~15 g/L 的不同活性炭投加量下剑水蚤的灭活率分别为 40.8%、45.6%、48.9%、55.3%、57.1%。试验进行到 30 min 时,不同活性炭投加量下剑水蚤的灭活率分别为 83.7%、88.6%、

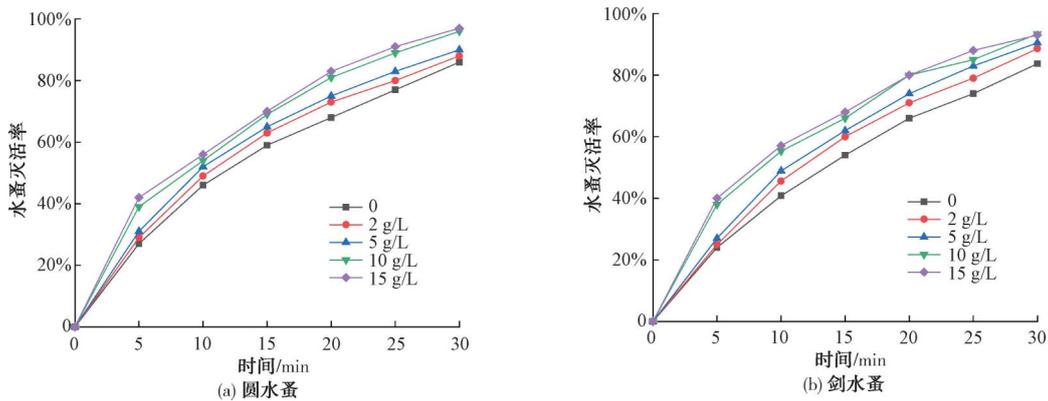


图8 活性炭投加量对催化微纳米气泡臭氧灭活水蚤的影响

Fig. 8 Effect of Activated Carbon Dosage on Catalytic Micro-Nano Bubble Ozone Inactivation of Water Flea

90.5%、93.4%、93.0%。通过试验数据可以看出,活性炭催化微纳米气泡臭氧对剑水蚤和圆水蚤的灭活率有一定提升但不显著,但随着活性炭投加量的增加,对水蚤灭活的速度有一定的提高。当投加量为10 g/L时,灭活速度提升比较明显,若继续增大活性炭投加量,无论是灭活率和灭活速度都提升不明显,所以采用活性炭催化微纳米气泡臭氧灭活水蚤的建议投加量为10 g/L。

### 2.3 灭活机理分析

#### 2.3.1 微纳米气泡臭氧传质效果分析

普通气泡和微纳米气泡臭氧的传质效果研究在臭氧投加量相同的情况下,pH值为7、水温为20℃的去离子水中进行。当液相臭氧浓度达到饱和时,停止曝气并继续测量t时刻下的溶解臭氧浓度C。水中溶解臭氧浓度随时间的变化符合一级反应动力学方程,如式(1)。

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) - K_d C \quad (1)$$

其中:C——t时刻水中溶解臭氧质量浓度,mg/L;

t——时间,min;

$K_L a$ ——总体积传质系数, $\text{min}^{-1}$ ;

$C_s$ ——该条件下水中饱和溶解臭氧质量浓度,mg/L;

$K_d$ ——臭氧在水中的自分解系数, $\text{min}^{-1}$ 。

将 $t=0, C=0$ 代入式(1)积分可以得到式(2)。

$$\ln \frac{C_s}{C_s - C} = (K_L a + K_d) t \quad (2)$$

停止曝气后,溶解臭氧浓度随时间变化符合式

(3)。

$$\frac{dC}{dt} = -K_d C \quad (3)$$

将 $t=0, C=C_s$ 代入式(1)积分可以得到式(4)。

$$\ln \frac{C_s}{C} = K_d C \quad (4)$$

图9为液相臭氧浓度随时间的变化图。普通气泡臭氧和微纳米气泡臭氧在液相中的浓度均随着反应迅速增加,大约在30 min时达到饱和,微纳米气泡臭氧饱和时的质量浓度为1.42 mg/L,约是普通气泡臭氧质量浓度(0.84 mg/L)的1.7倍[图9(a)]。另外,从图中曲线的斜率也可知,液相中微气泡臭氧曝气的浓度增加速率明显快于普通气泡曝气。根据式(2)对液相臭氧浓度与反应时间进行拟合可得到图9(b),此时的速率常数为传质系数与分解系数之和,微气泡和普通气泡液相臭氧浓度随时间变化速率常数分别为 $0.1300 \text{ min}^{-1}$ 和 $0.0837 \text{ min}^{-1}$ ,数值越大代表臭氧传质效果越好。停止曝气后,由于臭氧自身的分解,液相臭氧浓度开始降低。如图9(c)所示,根据式(4)计算拟合后可以得到微气泡臭氧和普通气泡臭氧的分解系数分别为 $0.0090 \text{ min}^{-1}$ 和 $0.0200 \text{ min}^{-1}$ ,数值越小,代表液相臭氧分解得越慢,对应的在水溶液中的停留时间越长。

夏志然等<sup>[6]</sup>对微纳米气泡溶解臭氧的存在时间进行研究得出,同一溶解臭氧浓度值,毫米级气泡臭氧浓度下降速率要比微纳米气泡臭氧浓度快。并且在两种气泡臭氧浓度均达到峰值的情况下,微纳米气泡的溶解臭氧存在时间(97 min)要远远高于毫

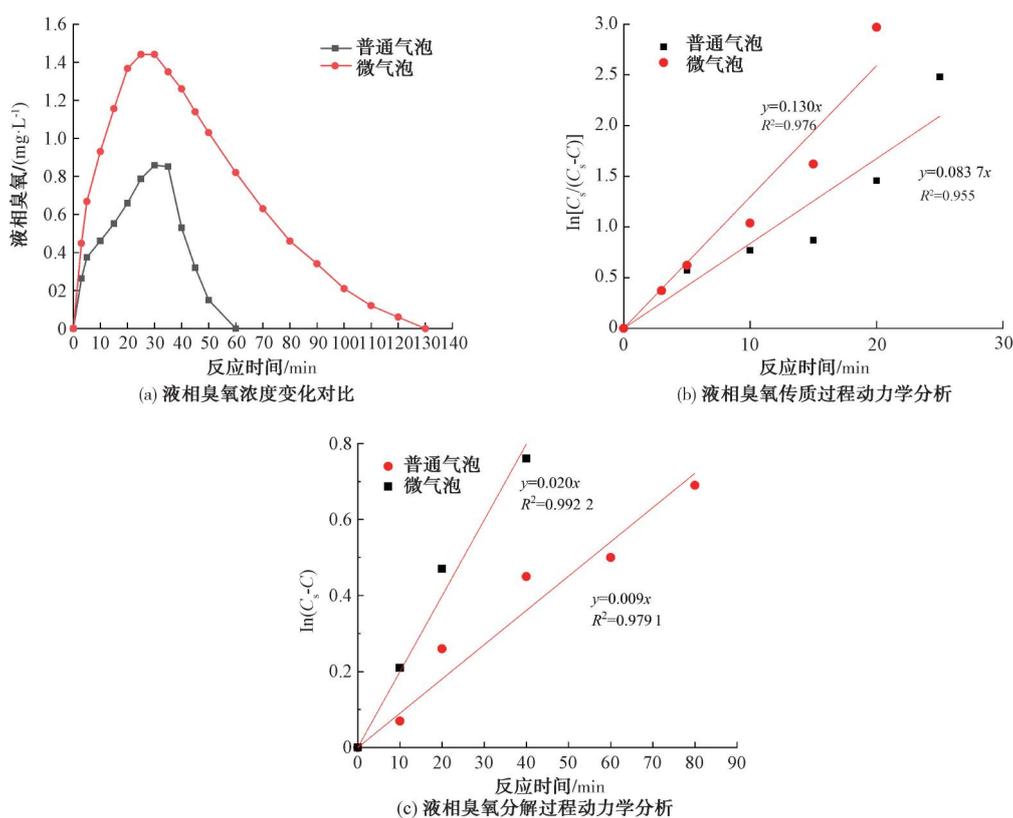


图9 液相臭氧浓度随时间的变化

Fig. 9 Variation of Liquid Phase Ozone Concentration with Time

米级气泡(15 min), 约是毫米级气泡的6.5倍。戚圣琦等<sup>[7]</sup>在对微纳米气泡臭氧传质的研究中也得到了相同的结论, 微米气泡曝气具有更高的传质系数以及在水中更长的停留时间。杨童等<sup>[8]</sup>使用微纳米气泡臭氧对大肠杆菌的灭活试验中发现, 1 mg/L的微纳米气泡臭氧在1 min内可去除 $1 \times 10^6$  CFU/mL的大肠杆菌, 比微米级气泡高 $1 \times 10^3$  CFU/mL。侯阳阳<sup>[9]</sup>采用超声耦合臭氧, 利用超声的空化和机械作用增加臭氧在水中的溶解速率和羟基自由基的含量来提高隐孢子虫的灭活率。由此可见, 臭氧微气泡与普通气泡相比可以显著强化臭氧的气液传质过程, 减缓臭氧自身的衰减, 延长臭氧在水中的停留时间。正是因为微气泡臭氧的这些特性, 让它对水蚤类浮游动物以及各种细菌病毒的灭活速度更快、效率更高, 持续灭活的能力也更强。

### 2.3.2 活性炭催化微纳米气泡臭氧灭活水蚤机理分析

对活性炭催化微纳米气泡臭氧灭活水蚤的机理进行了试验, 结果如图10所示: 单独使用活性炭对腐植酸进行去除时, 30 min后的去除率只有5.6%,

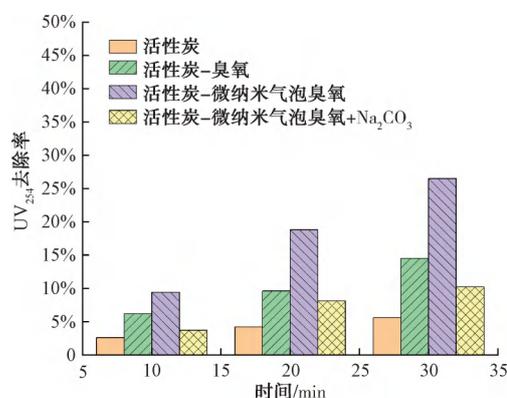
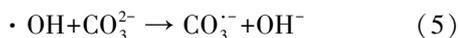


图10 活性炭催化微纳米气泡臭氧灭活机理分析

Fig. 10 Analysis of Inactivation Mechanism for Micro-Nano Bubble Ozone Catalyzed by Activated Carbon

去除率很有限, 并且随着吸附时间的增加, 活性炭吸附量会逐渐饱和, 去除率很难再升高, 这是因为腐植酸分子量很大, 较难进入活性炭内部。当水中腐植酸质量浓度为10 mg/L、活性炭投加量为5 g/L时, 对比活性炭-普通气泡与活性炭-微纳米气泡臭氧对水中 $UV_{254}$ 的去除效果发现, 活性炭-微纳米气泡臭氧对水蚤的灭活率提升了很多, 处理30 min后的

灭活率分别为 26.5%，比普通气泡高了 12%。为了进一步探究活性炭-微纳米气泡臭氧对原水中水蚤的灭活机理，在相同的条件下加入 1.5 g/L 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  是一种羟基自由基捕获剂，羟基自由基与  $\text{CO}_3^{2-}$  反应生成氧化性很弱的碳酸根自由基<sup>[10]</sup>，反应如式(5)。



试验结果发现，在活性炭-微纳米气泡臭氧系统内加入自由基捕获剂后，大大降低了对水中  $\text{UV}_{254}$  的去除率，这说明活性炭-微纳米气泡臭氧对去除水中有机物有催化作用。Zhang 等<sup>[11]</sup>的研究中也指出，活性炭能催化微纳米气泡臭氧产生更多的羟基自由基。Fan 等<sup>[12]</sup>也通过使用微纳米气泡臭氧和增溶剂来进一步延长臭氧的存在时间，提高反应效果。这也能解释，加入活性炭后的微纳米气泡臭氧比不加活性炭的微纳米气泡臭氧对水蚤的灭活效果更快、更好。

### 3 结论与建议

(1) 相同的臭氧投量下，微纳米气泡臭氧比普通气泡臭氧灭活速度和灭活效果都有明显的提升，灭活水蚤的最佳液相臭氧质量浓度为 1.5 mg/L，在此浓度下处理 25 min 就可以达到 100% 的灭活效果。

(2) 随着有机物浓度的增加，普通气泡臭氧对两种水蚤的灭活率下降非常明显，但微纳米气泡臭氧对有机物的抗冲击能力较强，下降不明显。圆水蚤在 0、10 mg/L 的腐植酸溶液中，采用普通气泡曝气时的灭活率相差了 44.1%，而采用微纳米气泡臭氧曝气时，灭活率仅相差 11.0%。剑水蚤在 0、10 mg/L 的腐植酸溶液中，采用普通气泡曝气时的灭活率相差了 39.2%，而采用微纳米气泡臭氧曝气时，灭活率仅相差 7.0%。

(3) 普通气泡臭氧处理 5 min 后 30 min 内对剑水蚤和圆水蚤的持续灭活效果分别提升了 6.6% 和 8.8%；而微纳米气泡臭氧处理 5 min 后，30 min 内的持续灭活率提升了 28.5% 和 25.3%。这说明微纳米气泡臭氧与传统气泡臭氧相比，在水中的停留时间更长，对水蚤持续灭活的能力更强。

(4) 活性炭的加入可以明显提高腐植酸配水中水蚤的灭活率，对灭活效果也有一定的提升，采用活性炭催化微纳米气泡臭氧灭活水蚤时的最佳投加量

为 10 g/L。

(5) 后续研究可与水厂水处理工艺如预氧化、沉淀、过滤等相结合，提出一套行之有效的水蚤控制技术。另外，现阶段的臭氧微纳米气泡发生装置仍然存在一些诟病，如造价高、能耗高，产生气泡受到水质影响的波动较大，气泡尺寸不均匀等。想要真正大规模生产应用还需要继续深入研究，不断优化工艺和设计参数，降低成本的同时提高处理效果。

### 参考文献

- [1] 张健, 颜勇, 谢美萍, 等. 臭氧对桡足类浮游动物的预氧化效能及灭活机理[J]. 中国给水排水, 2012, 28(23): 38-41.  
ZHANG J, YAN Y, XIE M P, et al. Pre-oxidation effect and inactivation mechanism of copepod zooplankton by ozone [J]. China Water & Wastewater, 2012, 28(23): 38-41.
- [2] 袁雅妹, 张丽伟, 马兴冠, 等. 北方水库水源净水厂剑水蚤应急处置对策[J]. 净水技术, 2022, 41(8): 41-46, 139.  
YUAN Y S, ZHANG L W, MA X G, et al. Solution of emergency measures of *Cyclops* in north reservoir raw water for WTP [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(8): 41-46, 139.
- [3] 蔡博, 谢美萍, 颜勇, 等. 饮用水中剑水蚤体表携带细菌机制研究[J]. 水资源保护, 2015, 31(2): 40-44.  
CAI B, XIE M P, YAN Y, et al. On bacteria-carrying mechanism of surface of *Cyclops* in drinking water [J]. Water Resources Protection, 2015, 31(2): 40-44.
- [4] 赵建树. 臭氧生物活性炭工艺中甲壳类生物控制与灭活技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.  
ZHAO J S. Ozonation-biological activated carbon process crustaceans and inactivation of biological control research [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [5] 袁展, 吉红军, 余冉, 等. 饮用水处理工艺中臭氧剂量控制消毒副产物生成势研究[J]. 化工学报, 2018, 69(6): 2697-2707.  
YUAN Z, JI H J, YU R, et al. Study of ozone dosage via disinfection by-product formation potential controlling in drinking water treatment [J]. CIESC Journal, 2018, 69(6): 2697-2707.
- [6] 夏志然, 胡黎明, 赵清源. 地下水原位修复的臭氧微纳米气泡技术研究[J]. 地下空间与工程学报, 2014, 10(s2): 2006-2011.  
XIA Z R, HU L M, ZHAO Q Y. Ozone micro and nano bubble technology for in-situ groundwater remediation [J]. Chinese Journal of Underground Space and Engineering, 2014, 10(s2): 2006-2011.

(下转第 119 页)

- production and composition of extracellular polymeric substances in the activated sludge from a sequencing batch reactor [J]. Periodical of Ocean University of China, 2020, 50(2): 107-115.
- [17] 操家顺, 江心, 方芳, 等.  $\text{Fe}^{3+}$  对活性污泥胞内贮存物和胞外聚合物的影响 [J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2014, 42(5): 101-106.  
CAO J S, JIANG X, FANG F, et al. Influences of  $\text{Fe}^{3+}$  on intracellular storage and extracellular polymeric substance of activated sludge [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2014, 42(5): 101-106.
- [18] WANG Z, GAO M, WEI J, et al. Extracellular polymeric substances, microbial activity and microbial community of biofilm and suspended sludge at different divalent cadmium concentrations [J]. Bioresource Technology, 2016, 205, 213-221. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.01.067.
- [19] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J, et al. Fluorescence excitation-emission matter regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [20] ZENG W, LI F, WU C, et al. Role of extracellular polymeric substance (EPS) in toxicity response of soil bacteria *Bacillus* sp.  $S_3$  to multiple heavy metals [J]. Bioprocess and biosystems engineering, 2020, 43(1): 153-167.
- [21] 龚喜平, 季斌, 肖美星, 等. 藻-菌颗粒污泥胞外聚合物及其表面特性研究 [J]. 环境科学学报, 2021, 41(12): 4888-4893.
- GONG X P, JI B, XIAO M X, et al. Study on the extracellular polymeric substances of the microalgal-bacterial granular sludge and its surface characteristics [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(12): 4888-4893.
- [22] 张倩, 刘晓朋, 张旭, 等. 盐胁迫对厌氧氨氧化污泥脱氮性能及其胞外聚合物特性的影响 [J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2020, 50(7): 117-126.  
ZHANG Q, LIU X P, ZHANG X, et al. Effects of salinity on nitrogen removal performance and extracellular polymer substances of ANAMMOX sludge [J]. Periodical of Ocean University of China, 2020, 50(7): 117-126.
- [23] LI X Y, YANG S F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge [J]. Water Research, 2007, 41(5): 1022-1030.
- [24] YE F, LIU X, LI Y. Effects of potassium ferrate on extracellular polymeric substances (EPS) and physicochemical properties of excess activated sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199/200: 158-163. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.071.
- [25] 王子超, 高孟春, 魏俊峰, 等. 盐度变化对厌氧污泥胞外聚合物的影响 [J]. 环境科学学报, 2016, 36(9): 3273-3281.  
WANG Z C, GAO M C, WEI J F, et al. Effect of salinity on extracellular polymeric substances of anaerobic sludge [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(9): 3273-3281.

## (上接第 75 页)

- [7] 戚圣琦, 王小侗, 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, 53(3): 14-18.  
QI S Q, WANG X M, ZHOU Y H, et al. Study of ozone enhanced mass transfer technology based on micron bubbles [J]. Water & Wastewater Engineering, 2017, 53(3): 14-18.
- [8] 杨童, 谭嘉怡, 王燕, 等. 臭氧微纳米气泡对大肠杆菌的消毒效果及灭活机制 [J]. 中国给水排水, 2022, 38(7): 1-10.  
YANG T, TAN J Y, WANG Y, et al. Disinfection effect and inactivation mechanism of ozone micro-nano bubbles on *Escherichia coli* [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(7): 1-10.
- [9] 侯阳阳. 常规净水工艺及超声协同臭氧对水中隐孢子虫的去除灭活研究 [D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2017.  
HOU Y Y. Research on removal and inactivation of *Cryptosporidium* in water by conventional water purification process and ultrasonic ozone method [D]. Shenyang: Shenyang University of Architecture, 2017.
- [10] 杨德敏, 袁建梅, 夏宏. 羟基自由基抑制剂对臭氧氧化降解苯酚的影响 [J]. 化工环保, 2014, 34(1): 24-27.  
YANG D M, YUAN J M, XIA H. Effect of hydroxyl radical inhibitor on ozonation of phenol [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2014, 34(1): 24-27.
- [11] 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. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.02.003.
- [12] FAN W, AN W G, HUO M X, et al. Solubilization and stabilization for prolonged reactivity of ozone using micro-nano bubbles and ozone-saturated solvent: A promising enhancement for ozonation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 238: 116484. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116484.