

臭氧微纳米气泡去除黑臭水体污染物的性能研究

刘旭¹, 李玉善^{1*}, 杨兴玉², 张小丽³, 宋群³

(1. 大连理工大学盘锦产业技术研究院, 辽宁 盘锦 124221;

2. 沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142;

3. 安徽恒宇环保设备制造有限公司, 安徽 阜阳 236000)

摘要:黑臭水体因其具有刺激性气味及黑色外观成为城市和农村环境治理的主要对象。利用臭氧微纳米气泡发生装置对黑臭水体治理进行研究。通过表征分析发现黑臭水体中硫酸根离子、COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度以及硬度较高且革兰氏阴性菌为优势菌群, 水中溶解性有机污染物主要由微生物或藻类代谢产物所贡献。在此基础上, 采用 BBD 响应面方法 (RSM) 进行优化拟合, 结果显示, 臭氧微纳米气泡技术治理黑臭污水的最优工艺参数为臭氧浓度 78 mg/L、pH 值 9.8、反应时间 5.2 h。同时, 研究表明有机污染物的去除率与 pH 值成正比; 共存离子的影响强弱顺序为 $\text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$; 随着曝气时间的增加, 有机物的去除效率呈现先增加后平稳的趋势。最优工艺条件下臭氧微纳米气泡技术对黑臭水体中有机污染物的去除效率可达 90.02%, 显示其在去除黑臭水体中有机污染物具有良好效果和应用前景。

关键词:臭氧微纳米气泡; 有机污染物; 黑臭水体; 腐殖酸

中图分类号: X703; TQ138.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)07-0212-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.034

Study on performance of ozone micro-nano bubbles in removing pollutants from black odorous water

LIU Xu¹, LI Yu-shan^{1*}, YANG Xing-yu², ZHANG Xiao-li³, SONG Qun³

(1. Panjin Industrial Technology Institute, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China;

2. College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

3. Anhui Hengyu Environmental Protection Equipment Manufacturing Co., Ltd., Fuyang 236000, China)

Abstract: Black odorous water has become the main environmental control object in urban and rural areas because of its pungent odor and black appearance. In this study, ozone micro-nano bubbles generator is utilized to study the treatment of black odorous water body. It is found through characterization analysis that in black odorous water body, the concentrations of sulfate ion, COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ as well as the hardness are higher, Gram-negative bacteria is the dominant bacteria, and the dissolved organic pollutants are mainly contributed by metabolites of microorganisms or algae. On this basis, Box-Behnken Design (BBD) response surface method (RSM) is employed to perform optimization and fitting. The results indicate that the optimal process parameters for ozone micro-nano bubbles technology are as follows: ozone concentration is 78%, pH is 9.8 and reaction time is 5.2 h. Moreover, the study shows that the removal rate of organic pollutants is proportional to pH value, and the influences of coexisting ions are in the order of $\text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$. With the extension of aeration time, the removal rate of organic matters increases firstly and remains stably then. Under the optimal process conditions, the removal efficiency of organic pollutants in black odorous water by ozone micro-nano bubbles technology can reach 90.02%, representing a good effect and application prospect in removing organic pollutants in black odorous water body.

Key words: ozone micro-nano bubbles; organic pollutants; black odorous water; humic acid

随着经济的快速发展,黑臭水体作为发展过程中产生的主要污水之一,因含有硫化亚铁(FeS)和硫化锰(MnS)而呈黑色,且因含有硫化氢(H_2S)和甲硫醇等恶臭污染物且溶解氧低以及有机物含量高等因素,导致水体中动植物逐渐消亡,对生态和景观造成严重危害,是亟待解决的生态环境问题之一^[1]。

黑臭水体的治理方法主要包括物理方法^[2]、化学方法^[3]、生物方法^[4]以及臭氧氧化法^[5]等。臭氧氧化法因其具有较高氧化还原电位(2.07 V)而被广泛用于黑臭水体的处理。但是,臭氧氧化法存在水中臭氧溶解度低且臭氧停留时间短等缺点,导致臭氧氧化效率低、处理成本高等问题。微纳米气泡是指

收稿日期: 2024-10-22; 修回日期: 2025-05-13

基金项目: 安徽省“同心科创工程”项目(202206e08020007)

作者简介: 刘旭(1984-),男,硕士,高级工程师,研究方向为化工新材料, xu-liu@dlut.edu.cn; 李玉善(1976-),女,硕士,教授级高级工程师,研究方向为新型功能材料制备及应用, 通讯联系人, liyushan@dlut.edu.cn。

气泡直径为 0.1~50 nm 的微小气泡,其在水中收缩时,由于双电层的电荷密度迅速增高,当气泡破裂时,气液界面消失的剧烈变化将界面上高浓度的正负离子积蓄的能量释放,可激发产生大量的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),但也存在氧化性低的问题。

本研究以臭氧作为气源生成臭氧微纳米气泡用于黑臭水体中有机污染物的去除,在对黑臭水体中无机和有机污染物以及微生物群落进行分析,并探究影响臭氧纳米气泡氧化性因素的同时,分析有机污染物和微生物群落的变化。采用响应面曲线分析确定不同影响因素对黑臭水体中 COD 去除的显著性,得到最佳优化条件和预处理效果,并进行实验验证。本研究成果将为臭氧微纳米气泡技术在黑臭水体中的应用奠定理论和数据基础,同时为该技术的工业化应用奠定参数预测模型基础。

1 材料和方法

1.1 试剂及材料

NaOH, AR, 天津市大茂化学试剂厂生产; Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 FeSO_4 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 均为 AR, 辽宁泉瑞试剂有限公司生产; $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 黑臭污水, 来自安徽省某黑臭污水处理装置。

1.2 实验装置

本研究所采用的实验装置由臭氧发生器、反应池、溶气泵、溶气罐、微纳米气泡释放器、气体流量计以及进水过滤阀组成,如图 1。

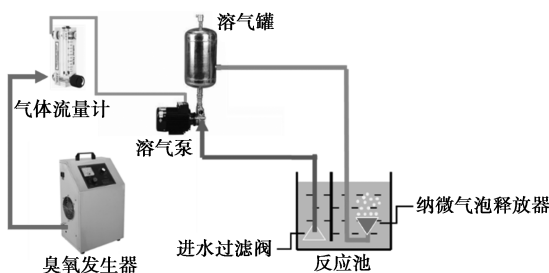


图 1 臭氧微纳米气泡实验装置

1.3 污染物表征

1.3.1 水质理化指标分析的标准依据

溶解氧分析依据 HJ 506; 氧化还原电位(ORP)分析依据 DL/T 1480; COD 分析依据 HJ 399; $\text{NH}_3\text{-N}$ 分析依据 HJ 535; TN 分析依据 HJ 636; TP 分析依据 GB/T 11893; 无机离子检测依据 GB/T 1576 和 SY/T 5523。

1.3.2 三维荧光光谱分析

采用日立 F-7000 荧光光谱分析仪, 激发和发

射波长增量设置为 5 nm, PMT 电压设置为 700 V, 激发波长(E_x)设置为 200~450 nm, 发射波长(E_m)设置为 230~550 nm, 使用去离子水作为空白样品。

1.3.3 高通量测序

采用循环水真空泵装置, 用孔径为 0.22 μm 滤膜过滤水样, 保留滤膜上的覆着物。过滤后的滤膜低温保存, 用于提取和高通量测序。

1.4 数据处理及计算

荧光指数(FI)指 E_x 为 370 nm 时, E_m 为 450 nm 和 500 nm 的荧光强度比值; 生物指数(BIX)指 E_x 为 310 nm 时, E_m 为 380 nm 和 430 nm 处荧光强度的比值; 腐质化指数(HIX)指 E_x 为 254 nm 时, E_m 在 435~480 nm 荧光强度积分值和 300~345 nm 的荧光强度积分值之比。

1.5 响应面分析

运用 Design-Expert 软件对催化剂的制备参数进行实验设计, 研究臭氧气体流量、臭氧产生量、水质 pH 值、反应时间对 COD 去除率的影响。采用 Box-Behnken Design (BBD) 响应面法优化, 其中 3 个因素的 3 个水平编码如表 1 所示, 中心点试验重复 6 次, 总共开展 29 次试验。

表 1 BBD 设计参数及结果

序号	O_3 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	反应时间/h	COD 去除率/%
1	50	7	5	37.03
2	50	3	8	37.48
3	50	10	2	54.64
4	50	10	8	78.86
5	10	3	5	65.50
6	100	7	2	55.25
7	10	7	2	34.31
8	100	3	5	37.87
9	50	7	5	36.09
10	50	7	5	76.63
11	100	10	5	74.85
12	10	7	8	45.45
13	50	7	5	44.55
14	50	3	2	56.55
15	10	10	5	24.71
16	100	7	8	66.05
17	50	7	5	34.69

本研究选择的输入参数为臭氧浓度(X_1), pH (X_2)和反应时间(X_3)。采用 3 个因素的 3 个水平

BBD 设计对 COD 去除效果进行了优化,并考察了臭氧浓度(10~100 mg/L)、pH(3~10)和反应时间(2~8 h)对 COD 去除率的影响。

2 结果与讨论

2.1 黑臭污水分析

2.1.1 理化性能分析

对黑臭污水进行水质理化指标分析,结果如表 2。

表 2 黑臭污水理化性能指标分析结果

序号	检测项目	含量/(mg·L ⁻¹)
1	总硬度(以 CaCO ₃ 计)	532.5
2	总碱度(以 CaCO ₃ 计)	450
3	Ca ²⁺	113
4	Mg ²⁺	60
5	HCO ₃ ⁻	549
6	CO ₃ ²⁻	0
7	OH ⁻	0
8	Cl ⁻	948
9	SO ₄ ²⁻	204.6
10	Na ⁺ +K ⁺	678.3
11	TDS	2020
12	总铁	0.8
13	硫化物	0.2
14	COD _{Cr}	240.9
15	TN	40.78
16	TP	0.2
17	NH ₃ -N	5.2
18	pH	7.5

如表 2 所示,所检测黑臭污水具有较高的硬度以及较高的硫酸根离子含量,这是由水体蒸发和厌氧微生物分解无机盐所导致。而较高的 COD 和氨氮指标,证明该污水具有较为显著的黑臭特征。

2.1.2 微生物群落分析

对黑臭污水进行微生物群落分析,结果见表 3。

表 3 黑臭污水微生物群落分析结果

序号	微生物群落名称	所占百分比/%
1	革兰氏阴性菌	31.42
2	变形菌门	3.78
3	帕鲁迪菌	3.15
4	镰刀菌属	2.63
5	革兰氏染色阳性杆菌	2.48

续表

序号	微生物群落名称	所占百分比/%
6	马切利拟杆菌	2.44
7	脱硫微生物杆状菌	2.25
8	无胆甾原体属	2.02
9	厌食厌氧杆菌	1.82
10	革兰氏阴性致病菌	1.78
11	其他	0.46

由表 3 菌属分布结果可知,革兰氏阴性菌(Gram-negative bacteria, 相对丰度为 31.42%),变形菌门(Sulfurospirillum, 相对丰度为 3.78%)和帕鲁迪菌(Paludibacter, 相对丰度为 3.15%)等为本研究对象黑臭污水的主要优势菌属。现有研究表明,嗜冷杆菌属、黄杆菌属、谷氨酸杆菌、黄杆菌属等优势菌属能够降解水中有机污染物。本研究对象的黑臭污水中优势菌种未包含可以降解有机污染物的菌群,因此对于有机污染物的自净能力弱。

2.1.3 三维荧光光谱图分析

荧光指数(FI)、生物指数(BIX)和腐质化指数(HIX)分别用于显示污水中的物质来源、内源物质对水体溶解性有机质(DOM)相对贡献以及腐质化程度。如图 2 所示,处理前污水荧光指数 FI 为 1.97,表明处理前污水为内源 DOM,主要由微生物活动产生;BIX 值为 0.92,介于 0.8~1.0 之间,进一步证明处理前污水 DOM 主要为微生物产生;HIX 值为 0.67,显示 DOM 主要由微生物或藻类代谢产物所贡献,腐殖质和芳香性物质含量较少^[6]。

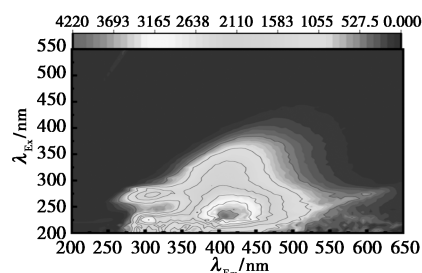


图 2 污水三维荧光光谱图

2.2 响应面分析

使用 BBD 预测最佳 COD 去除条件,并评估了 O₃ 浓度、pH 和反应时间与 COD 去除的相关性。共进行了 17 组实验,以检查 3 个因素和 3 个水平自变量条件对 COD 去除的影响。应用关于未编码因子的完整二次多项式方程来表达 3 个水平自变量与响应(COD 去除率)之间的相关性,给出了以下公式。

$$\text{COD 去除率}(\%) = 76.44 + 6.66X_1 + 5.51X_2 + 2.60X_3 + 18.87X_1X_2 + 0.0615X_1X_3 + 11.01X_2X_3 - 16.91X_1^2 - 8.77X_2^2 - 9.84X_3^2$$

在上述方程中,“正”标记表示具有协同影响,而“负”标记表示具有拮抗影响。不同参数之间的相关性以及模型回归系数的显著性通过概率值(p 值)、检验值(F 值)和相关系数(R)来评估,结果汇总于表 4。根据表 4, R^2 的值为 0.928 5,表明所获得数据的 92.85%与回归模型拟合。调整后的 R^2 值(0.836 5)可接受。模型的 F 值(10.1)和极低的 p 值(0.003)说明该模型对 COD 的去除率具有统计学意义。由图 3 可以看出,由于残差分布在直线附近,所应用的模型在预测实验响应变量方面是令人满意^[7]。

表 4 O_3 去除水中 COD 的回归模型的方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F 值	p 值
模型	4705.88	9	522.88	10.1	0.0030
A- O_3 浓度	351.33	1	351.33	6.78	0.0352
B-pH 值	241.16	1	241.16	4.66	0.0678
C-反应时间	53.38	1	53.38	1.03	0.3438
AB	1447.82	1	1447.82	27.96	0.0011
AC	0.0152	1	0.0152	0.0003	0.9868
BC	489.67	1	489.67	9.46	0.0179
A^2	1171.37	1	1171.37	22.62	0.0021
B^2	307.14	1	307.14	5.93	0.0451
C^2	407.87	1	407.87	7.88	0.0263
残差	362.49	7	51.78		
模型不足	357.41	3	119.14	93.85	0.0004
纯误差	5.08	4	1.27		
总和	5068.37	16			

多变量 R^2 :0.9285 校正 R^2 :0.8365

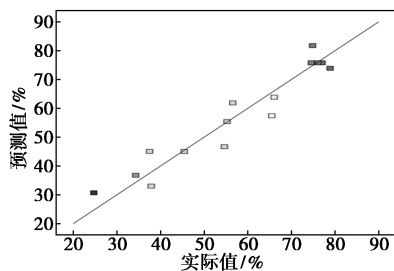
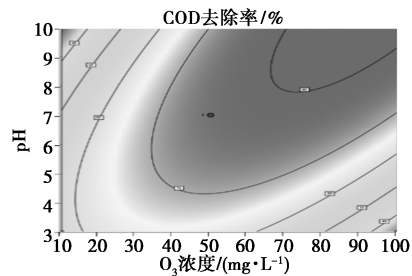


图 3 COD 去除率预测值与实际值曲线

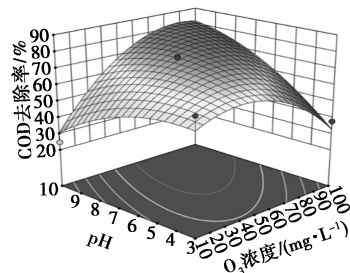
研究了 O_3 浓度在 10~100 mg/L 范围内对水样中 COD 去除效果的影响,如图 4(a)。结果表明,COD 去除率随着 O_3 浓度的增加而显著提高,这是

由于 O_3 浓度的增加使臭氧分子在水中与有机污染物的接触机率增加。此外,高浓度臭氧也可以增加水中 $\cdot OH$ 的产生量和浓度,使有机污染物被快速去除。

考察了污水 pH 在 3~10 范围内对水中 COD 去除效果的影响。从图 4(b)中可以看出,随着 pH 的增加,COD 去除率也随之增大,这是由于酸性条件下分解羟基自由基的难度增加,随着 pH 值增加至碱性,臭氧 $\cdot OH$ 的分解速率增加,对水中有机物的去除效率也随之增大。



(a) O_3 浓度与 pH 对 COD 去除效果的二维等高线图



(b) O_3 浓度与 pH 对 COD 去除效果的三维等高线图

图 4 COD 去除的 3D 响应曲面图

使用上述二次多项式模型,预测 COD 去除率的最佳工艺条件为:臭氧浓度 78 mg/L、pH 值 9.8、反应时间 5.2 h。在此条件下进行了验证性实验,结果表明,COD 去除率为 82.65%。验证性实验表明,Box-Behnken 设计可以有效地应用于研究和优化臭氧氧化工艺参数对水中有机污染物去除的影响。

2.3 O_3 微纳米气泡氧化性影响因素研究

2.3.1 O_3 浓度对氧化还原电位(ORP)的影响

ORP 能够反映水溶液中所有物质的氧化还原性,考察不同浓度 O_3 气源形成的微纳米气泡对处理水中有机物过程中 ORP 值的变化对 COD 去除率的影响。实验过程中溶液 pH=10.0,臭氧浓度为 100 mg/L,实验结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出,随着 O_3 曝气时间的增加,水中 ORP 数值由负转正,表明 O_3 曝气增加了污水中氧化性,并且曝气时间越长,污水中氧化性越强,对应的去除水中有机污染物指标 COD 去除率越大,经过

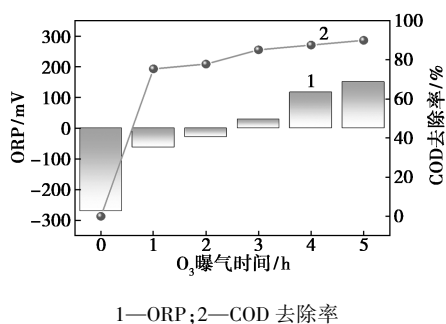


图 5 不同 O₃ 曝气时间污水 ORP 值对 COD 去除率的影响

5 h 的 O₃ 曝气后,污水中 ORP 值可达到 151 mV, COD 去除率为 90.02%。

2.3.2 共存离子对 O₃ 微纳米气泡氧化性的影响

为了考察无机离子对 O₃ 氧化水中有机污染物的影响,设计采用 CO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 为干扰离子,考察不同干扰离子对 O₃ 微纳米气泡去除水中 COD 的影响,实验结果如图 6 所示。

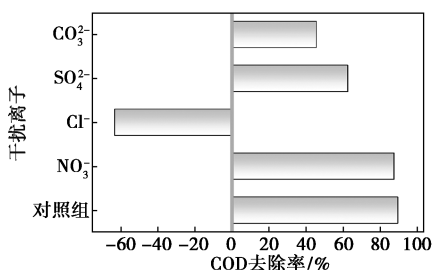
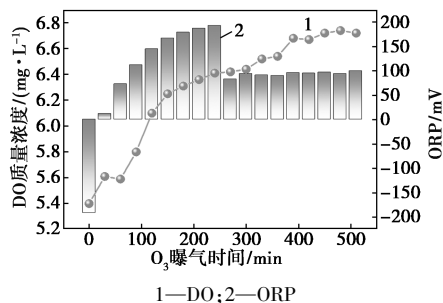


图 6 无机离子对 O₃ 微纳米气泡去除 COD 的影响

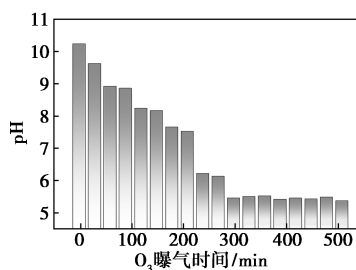
由图 6 可以看出,不同无机离子对 O₃ 氧化水中有机污染物的影响各不相同,无机离子影响 O₃ 氧化效果由强至弱的顺序依次为 Cl⁻>CO₃²⁻>SO₄²⁻>NO₃⁻。其中 Cl⁻ 离子的干扰最为显著,分析原因,一方面氯离子与羟基自由基反应产生 ClOH·,其可以快速分解为羟基自由基和氯离子^[8]。在高浓度氯离子存在下,有机污染物的降解受到抑制。投加碳酸根后,COD 的去除率较对照组显著降低,是由于碳酸根离子与羟基自由基反应形成 CO₃·⁻,其氧化还原电位较低(1.59 V)。硝酸根的引入对 COD 的去除效率基本无影响。这是由于硝酸根离子与羟基自由基反应以形成硝酸根自由基,其还原电位(2.3~2.5 V)略低于羟基自由基^[9-10]。硫酸根的加入使 COD 的去除率有一定程度的降低,其原因在于硫酸根离子可以与羟基自由基反应以产生具有高氧化还原电位的硫酸根自由基(2.5~3.1 V)^[11-13]。

2.3.3 O₃ 曝气对水中 DO 浓度的影响

微纳米气泡具有粒径小、在水中停留时间长等优点,实验研究了在不同 O₃ 曝气时间条件下微纳米气泡对水中溶解氧浓度的影响。微纳米气泡装置水中溶解氧浓度随 O₃ 曝气时间的变化结果如图 7 所示。



(a) O₃ 曝气时间对水中 DO 的影响



(b) O₃ 曝气时间对水中 pH 的影响

图 7 O₃ 曝气时间对水中 DO 和 pH 浓度的影响结果

由图 7 可以看出,随着曝气时间的增加水中溶解氧浓度随之增加,到 500 min 时 DO 浓度基本保持稳定,表明微纳米气泡可以有效地提升水中的 DO 浓度^[14-15]。此外,随着 O₃ 曝气时间的增加 ORP 出现先增加后降低的趋势,原因可能是由于 O₃ 曝气初期,使用 NaOH 调节污水 pH 值,水中存在大量 OH⁻;随着反应进行至后期,OH⁻ 已基本消耗完(pH 图中在 240 min 左右的显著降低也进一步证实该结论),OH⁻ 对 O₃ 产生·OH 的促进作用消失,只能依靠 O₃ 自身的氧化性,导致后期 ORP 值下降后保持稳定^[16-17]。

3 结论

本研究以臭氧微纳米气泡为研究对象,针对黑臭水体中有机污染物处理开展了系列研究,得到以下研究结论。

(1) 本研究所使用黑臭水体具有较高的硬度和硫酸根离子含量并且 COD 和氨氮浓度高,具备典型黑臭水体的特点。此外,黑臭水体中的优势菌群为革兰氏阴性菌,其相对丰度为 31.42%。三维荧光

谱图显示,水中溶解性有机污染物主要由微生物或藻类代谢产物所贡献。

(2)通过响应面曲线对臭氧微纳米气泡的关键工艺参数进行拟合,得到了臭氧微纳米气泡技术处理黑臭污水的最佳关键工艺参数为:臭氧浓度 78 mg/L、pH 值 9.8、反应时间 5.2 h,在此条件下对黑臭水体中有机污染物的去除效率可达 82.65%。

(3)随着臭氧微纳米气泡曝气时间的增加,水中氧化还原电位与 COD 去除率变化趋势相吻合,证明臭氧微纳米气泡的确增加了水体中的氧化性并对 COD 具有显著的去除效果。同时,在考察 ORP 对 COD 去除率影响实验中,发现 pH = 10.0 时,COD 去除率可达到 90.02%。

参考文献

- [1] Xu W H, Wang W W, Deng B B, *et al.* A review of the formation conditions and assessment methods of black and odorous water[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2023, 196(1):42.
 - [2] Jin S, Zhang K J, Cen C, *et al.* Odorous substances in urban drainage pipelines and the removal technology: A review [J]. *Water*, 2023, 15(6):1157.
 - [3] Liu C, Shen Q S, Zhou Q L, *et al.* Precontrol of algae-induced black blooms through sediment dredging at appropriate depth in a typical eutrophic shallow lake [J]. *Ecological Engineering*, 2015, 77: 139-145.
 - [4] He W, Shang J G, Lu X, *et al.* Effects of sludge dredging on the prevention and control of algae-caused black bloom in Taihu Lake, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(3):430-440.
 - [5] Yang Y, Pignatello J J, Ma J, *et al.* Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4):2344-2351.
 - [6] 胡思雨,李松,宋广清等.晋城市农村黑臭水体成因及污染因子相关性研究[J].*给水排水*, 2024, 50(2):57-64.
 - [7] Shams M, Dehghani M H, Nabizadeh R, *et al.* Adsorption of phosphorus from aqueous solution by cubic zeolitic imidazolate framework-8: Modeling, mechanical agitation versus sonication [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 224: 151-157.
 - [8] Saeong P, Saisriyoot M, Thanapimmetha A, *et al.* The response surface optimization of steryl glucosides removal in palm biodiesel using silica adsorption [J]. *Fuel*, 2017, 191:1-9.
 - [9] Grebel J E, Pignatello J J, Mitch W A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(17):6822-6828.
 - [10] Wiriathamcharoen S, Sarkar S, Jiemvarangkul P, *et al.* Synthesis optimization of hybrid anion exchanger containing triethylamine functional groups and hydrated Fe(III) oxide nanoparticles for simultaneous nitrate and phosphate removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381:122671.
 - [11] Shardella L, Velo-Gala I, Comas J, *et al.* The impact of wastewater matrix on the degradation of pharmaceutically active compounds by oxidation processes including ultraviolet radiation and sulfate radicals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 380:120869.
 - [12] Ghanbari F, Moradi M, Gohari F. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, 9:22-28.
 - [13] Wang J L, Wang S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334:1502-1517.
 - [14] Rehman F, Sayed M, Khan J A, *et al.* Oxidative removal of brilliant green by UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁻ and UV/H₂O₂ processes in aqueous media: A comparative study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 357:506-514.
 - [15] Parkinson L, Sedev R, Fornasiero D, *et al.* The terminal rise velocity of 10-100 μm diameter bubbles in water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 322(1):168-172.
 - [16] Cao J, Sun Q, Zhao D, *et al.* A critical review of the appearance of black-odorous waterbodies in China and treatment methods [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385:121511.
 - [17] Ishikawa H, Asano T, Takahashi M. Effect of microbubbles on ozonized water for photoresist removal [J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(23):12578-12583. ■
- (上接第 211 页)
- [7] Burdett K A, Harris L D, Margl P, *et al.* Renewable monomer feedstocks via olefin metathesis: Fundamental mechanistic studies of methyl oleate ethenolysis with the first-generation grubbs catalyst [J]. *Organometallics*, 2003, 23(9):2027-2047.
 - [8] Hong S H, Wenzel A G, Salguero T T, *et al.* Decomposition of ruthenium olefin metathesis catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(25):7961-7968.
 - [9] Marinescu S C, Schrock R R, Muller P, *et al.* Ethenolysis reactions catalyzed by imido alkylidene monoaryloxide monopyrrolide (MAP) complexes of molybdenum [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(31):10840-10841.
 - [10] Thomas R M, Keitz B K, Champagne T M, *et al.* Highly selective ruthenium metathesis catalysts for ethenolysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(19):7490-7496.
 - [11] Marx V M, Sullivan A H, Melaimi M, *et al.* Cyclic alkyl amino carbene (CAAC) ruthenium complexes as remarkably active catalysts for ethenolysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(6):1919-1923.
 - [12] Zhang J, Song S, Wang X, *et al.* Ruthenium-catalyzed olefin metathesis accelerated by the steric effect of the backbone substituent in cyclic (alkyl) (amino) carbenes [J]. *Chemical Communication*, 2013, 49(82):9491-9494.
 - [13] Byun S, Park S, Choi Y, *et al.* Highly efficient ethenolysis and propenolysis of methyl oleate catalyzed by abnormal n-heterocyclic carbene ruthenium complexes in combination with a phosphine-copper cocatalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(18):10592-10601.
 - [14] Byun S, Park D A, Kim S, *et al.* Highly selective ethenolysis with a cyclic aminoxy carbene ruthenium catalysts [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(2):323-331. ■