

影响臭氧溶解浓度的关键控制参数分析

王雪娇¹, 高翔^{2*}, 翟洪艳¹

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 天津市环境监测中心, 天津 300191)

摘要:臭氧在水和废水处理中的应用非常广泛。笔者综合研究了臭氧发生器关键控制参数对臭氧气泡尺寸、流速和臭氧溶解浓度的影响。结果表明,曝气头孔径越小,氧气源输出压力和氧气流速越低,产生的臭氧气泡越小,上升速度越慢,有利于提高臭氧溶解浓度。实验的最佳制备条件为:微孔曝气头,氧气输出压力为0.1 MPa,流量为0.5 L/min,温度为7℃。产生的气泡直径为1.30 mm,初始上升速度为0.18 m/s,平衡溶解质量浓度能达到(26.84 ± 0.20) mg/L。

关键词:臭氧; 臭氧氧化; 气泡尺寸; 气泡速度

中图分类号: TQ123.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0133-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.04.032

Analysis of the key controlling parameters of dissolved ozone concentration

WANG Xue-jiao¹, GAO Xiang^{2*}, ZHAI Hong-yan¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Tianjin Environment Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

Abstract: Ozone has been widely adopted in water and wastewater treatment. In this study, the effects of key parameters of ozone generator on the ozone bubble size, flow rate and concentration is deeply discussed. The results show that smaller aerator aperture results in lower oxygen output pressure and flow rate, which consequently decreases the bubble size and bubble rising velocity. It is useful to improve the dissolved ozone concentration. The bubble diameter, initial rising velocity and dissolved ozone concentration can reach 1.30 mm, 0.18 m/s and (26.84 ± 0.20) mg/L, respectively, under the following conditions: microporous aerator, an oxygen output pressure of 0.1 MPa, a flow rate of 0.5 L/min and a temperature of 7℃.

Key words: ozone water; concentration of ozone water; bubble size; bubble rising velocity

臭氧是一种氧化性极强的气体,溶解在水中形成臭氧水溶液。臭氧氧化具有氧化能力强,投加量少,作用速度快,清洁度高,便于与其他技术联用等优点^[1-3]。因此臭氧在水和废水处理中具有广泛的应用^[4-5]。

常温常压条件下,臭氧发生器制备的臭氧在水中的溶解符合亨利定律,溶解度较低,不利于溶液中的臭氧氧化反应。关于常温常压下臭氧反应器制备臭氧水的研究虽然比较多,但是对于臭氧水制备的优化介绍比较少。研究表明,臭氧的溶解度随着温度和臭氧流量的增大而减小^[6-8]。目前,对于臭氧在各种条件下的溶解特性还没有完整详细的研究,很多应用或研究都要重复优化水溶液吸收臭氧的条件,造成时间、人力和物力上的浪费。

因此,笔者选择广谱臭氧反应器,在实验室条件下综合研究了曝气头规格、曝气压力、温度、曝气流量等因素对臭氧溶解能力、臭氧气泡的影响。

1 材料与方法

1.1 试验装置和材料

试验装置如图1所示。该装置包括氧气源、臭氧发生器(北京同林科技3S-A系列)、2 L的圆柱形玻璃反应器(直径100 mm,高300 mm),反应器由水浴套层保持温度。曝气头类型包括砂片曝气头(直径30 mm,厚5 mm,80目)、普通曝气头(球体直径20 mm)和钛合金微孔曝气器头(底面直径

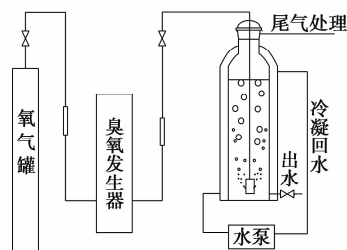


图1 试验装置示意图

收稿日期: 2015-09-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21207096); 天津大学自主创新基金(2013XQ-0048)

作者简介: 王雪娇(1990-),女,硕士,研究方向为消毒副产物, mliarjy@126.com; 高翔(1978-),男,硕士,高级工程师,从事环境污染监测和治理科研工作, 通讯联系人, gaoxiang1978@126.com。

15 mm,高 32 mm),如图 2 所示。如无特殊说明即采用钛合金微孔曝气头。

采用磷酸靛蓝三磺酸(美国 Acros 公司生产)为臭氧的显色剂,实验用水为超纯水(优普 UPHW 纯水进水型超纯水机)。

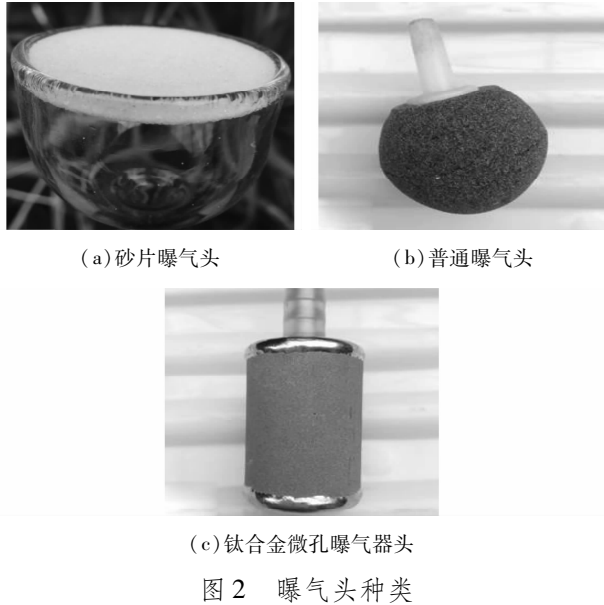


图 2 曝气头种类

1.2 试验方法

首先比较了砂片曝气头、普通曝气头和钛合金微孔曝气头(即下文中的微孔曝气头)对臭氧溶解浓度的影响[氧气输出压力为 0.1 MPa,曝气流量为 0.5 L/min,水温为(7 ± 1)℃];然后考察了曝气流量(0.5、1、2 L/min)和水温[(7 ± 1)、(10 ± 1)、(20 ± 1)℃]对臭氧溶解浓度的影响(氧气输出压力为 0.1 MPa);最后研究了氧气瓶输出压力(0.1、0.2、0.3 MPa)对臭氧溶解浓度的影响(曝气流量为

0.5 L/min,水温为(20 ± 1)℃)。

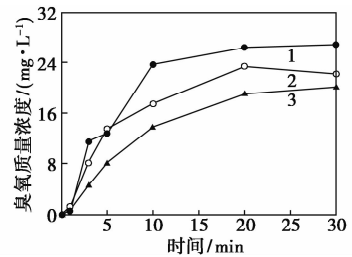
1.3 分析方法

臭氧的浓度测定方法为磷酸靛蓝三磺酸测定法^[9]。气泡尺寸由尼康高速摄像机(AF 200m-Nikkor 24-85 mm f/2.8-40IF)拍摄纪录,在曝气 3 min 气流达到稳定后,选取曝气头正上方区域进行拍照记录。

2 实验结果

2.1 曝气头的影响

砂片曝气头、普通曝气头和微孔曝气头是目前应用比较广泛的 3 种曝气头。不同曝气头对臭氧质量浓度的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,在同一氧气瓶输出压力下,曝气头种类明显影响臭氧质量浓度的上升速率,在前 10 min,砂片曝气头、普通曝气头和微孔曝气头臭氧水质量浓度上升速率分别为 1.39、2.01、2.37 mg/(L·min)。微孔曝气头制备的臭氧水质量浓度在曝气 10 min 时最先达到平衡,砂片曝气头和普通曝气头制备的臭氧水质量浓度曝气 30 min 之后达到平衡。砂片曝气头、普通曝气头



1—微孔曝气头;2—普通曝气头;3—砂片曝气头

图 3 曝气头种类对臭氧质量浓度的影响

(上接第 132 页)

[13] Ruiz-Martinez A, Serralta J, Seco A, et al. Effect of temperature on ammonium removal in *Scenedesmus sp.* [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 191: 346 - 349.

[14] Zhang D, Li W, Huang X, et al. Removal of ammonium in surface water at low temperature by a newly isolated *Microbacterium sp.* strain SFA13 [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 137: 147 - 152.

[15] Zhang Q, Liu Y, Ai G, et al. The characteristics of a novel heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacterium, *Bacillus methylotrophicus* strain L7 [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 108: 35 - 44.

[16] Wahyuni E A. The influence of pH characteristics on the occurrence of coliform bacteria in madura strait [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2015, 23: 130 - 135.

[17] Zheng H, Liu Y, Gao X, et al. Characterization of a marine origin aerobic nitrifying-denitrifying bacterium [J]. *Journal of Bioscience*

and *Bioengineering*, 2012, 114(1): 33 - 37.

[18] Zhou L, Boyd C E. Total ammonia nitrogen removal from aqueous solutions by the natural zeolite, mordenite: A laboratory test and experimental study [J]. *Aquaculture*, 2014, 432: 252 - 257.

[19] Li W, Wu D, Shi X, et al. Removal of organic matter and ammonia nitrogen in azodicarbonamide wastewater by a combination of power ultrasound radiation and hydrogen peroxide [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012, 20(4): 754 - 759.

[20] Liu Y, Wang Y, Li Y, et al. Nitrogen removal characteristics of heterotrophic nitrification-aerobic denitrification by *Alcaligenes faecalis* C16 [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(5): 827 - 834.

[21] Taylor S M, He Y, Zhao B, et al. Heterotrophic ammonium removal characteristics of an aerobic heterotrophic nitrifying-denitrifying bacterium, *Providencia rettgeri* YL [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(10): 1336 - 1341. ■

和微孔曝气头可以达到的臭氧水质量浓度分别为 (20.19 ± 0.50) 、 (22.24 ± 0.35) 和 (26.84 ± 0.20) mg/L。微孔曝气头可以在较短的时间内获得最大质量浓度的臭氧水,因此,在接下来的实验中选取微孔曝气头作为下一步实验的曝气头。

2.2 曝气流量以及温度的影响

曝气流量对臭氧质量浓度的平衡时间和平衡浓度影响较大。20℃时,曝气量为 1.0 L/min 和 2.0 L/min 时,臭氧质量浓度的平衡时间都为 5 min,而曝气量为 0.5 L/min 时,曝气 15 min 时臭氧质量浓度才达到平衡,如图 4(a)所示。温度降低到 10℃和 7℃,曝气量为 2.0、1.0 L/min 和 0.5 L/min 时,臭氧质量浓度的平衡时间分别为 3、10、10 min,如图 4(b)、图 4(c)所示。3个温度下,曝气流速越低,臭氧平衡质量浓度越高,臭氧曝气流速越低,臭氧气泡上升速度越慢,从而臭氧气体与水溶液接触的时间变长,导致臭氧水质量浓度升高。

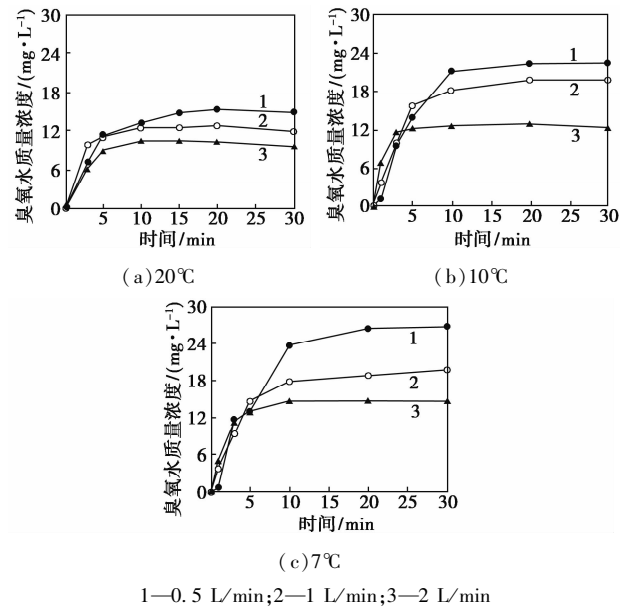
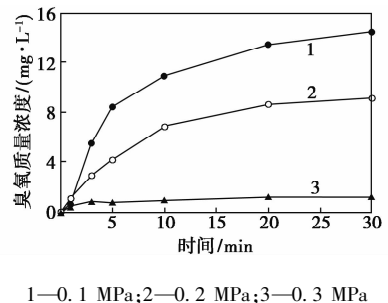


图4 不同温度和曝气流速对臭氧质量浓度的影响

温度越低,不同曝气流速产生的臭氧质量浓度差异越大。20℃时,曝气量为 2.0、1.0 L/min 和 0.5 L/min 时的平衡臭氧质量浓度分别为 (15.00 ± 0.28) 、 (11.97 ± 0.32) mg/L 和 (9.63 ± 0.43) mg/L,质量浓度水平比较接近。与 20℃时相比,曝气量为 0.5、1.0 L/min 和 2.0 L/min 时的平衡臭氧质量浓度在 10℃时分别提高了 49.5%、49.2% 和 28.3%,在 7℃时分别提高了 79.1%、65.8% 和 53.1%。在流量为 0.5 L/min,温度为 7℃时,臭氧质量浓度最高为 (26.84 ± 0.20) mg/L。

2.3 氧气输出压力的影响

氧气来自于氧气瓶,氧气的输出压力和输出的氧气流速成正比,但是研究发现,氧气输出压力和流速对臭氧质量浓度的影响并不相同,如图 5 所示。在曝气流量为 0.5 L/min 时,进气压力对臭氧水中臭氧质量浓度有显著的影响。不同曝气压力下,臭氧水质量浓度上升速率差距很大,在 0.1 MPa 和 0.2 MPa 的曝气压力下,臭氧质量浓度在前 10 min 内迅速上升,浓度上升速率分别达到 1.10 mg/(L·min) 和 0.69 mg/(L·min);而在 0.3 MPa 下,臭氧质量浓度一直没有明显升高。曝气 30 min 之后,在 0.1、0.2 MPa 和 0.3 MPa 时,臭氧的平衡浓度分别达到 (14.45 ± 0.31) 、 (9.13 ± 0.53) mg/L 和 (1.19 ± 0.03) mg/L。因此,氧气输出压力是制备臭氧水的关键参数,较低的进气压力更有利于获得高质量浓度的臭氧水,然而目前少有文献报道这个参数的影响。



1—0.1 MPa;2—0.2 MPa;3—0.3 MPa

图5 臭氧在不同的氧气输出压力下的水中质量浓度

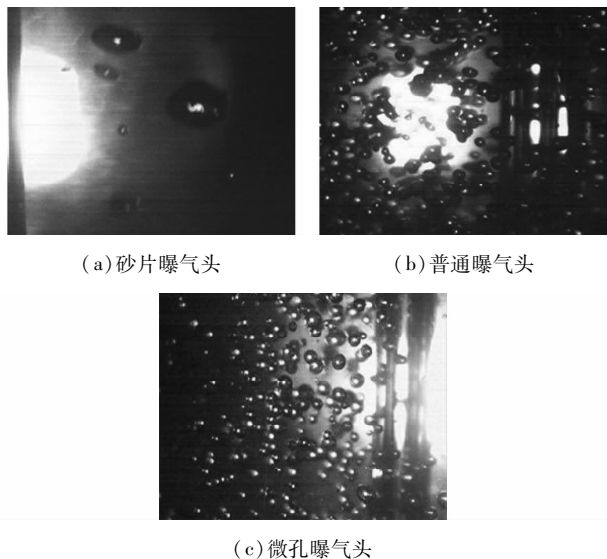
2.4 不同曝气条件下气泡尺寸和上升速度

臭氧的传质与反应器中液体的紊动程度以及产生气泡的数量、大小以及上升速度有关^[10]。根据双膜理论^[11],在相同的气液流率条件下,气泡的直径愈小,单位体积液相所具有的相表面积愈大,即臭氧与水的接触面积愈大,臭氧的利用率也就愈大。

本研究中,气泡在曝气头附近密度最大,体积最小。气泡在水中螺旋式上升过程中,随着水压力的减小而体积膨胀,同时气泡由球形会变成椭球形、球冠形等^[12],气泡间碰撞合并剧烈,达到水面后破裂。选取曝气头附近的区域对气泡大小进行摄像分析研究,然后选取较清晰的图片进气泡直径的统计,追踪同一气泡在一定时间内上升的距离,计算得气泡的上升速度。

根据砂片曝气头、普通曝气头和微孔曝气头在曝气压力为 0.1 MPa,曝气流量为 0.5 L/min,温度

为 20℃ 时的气泡照片分析(如图 6 所示),产生的气泡直径分别为 7.1、1.6 mm 和 1.3 mm,气泡的上升速度接近 0.17 ~ 0.21 m/s(如表 1 所示)。曝气头的孔径越大,则其产生的气泡直径增大,气水接触表面积减小,获得的溶液质量浓度就较低。



摄像机条件:快门 1 000 S⁻¹, 帧率 500 fps, 放大率 30 ×

图 6 玻璃柱反应器内臭氧气泡的图片

表 1 不同条件下对应气泡大小与速度(温度为 20℃)

曝气头种类	氧气输出压力/MPa	曝气流量/(L · min ⁻¹)	气泡直径/mm	气泡上升速度/(m · s ⁻¹)
砂片	0.1	0.5	7.10	0.17
普通	0.1	0.5	1.62	0.21
微孔	0.1	0.5	1.30	0.18
微孔	0.2	0.5	1.64	0.19
微孔	0.3	0.5	1.68	0.24
微孔	0.1	1.0	1.46	0.21
微孔	0.1	2.0	1.62	0.24

氧气输出压力的提高可以增加气泡的体积和上升速度,与 0.1 MPa 相比,0.2 MPa 和 0.3 MPa 的压力条件使气泡直径增大 26.2% 和 29.2%,上升速度提高了 5.6% 和 33.3%,因此导致平衡质量浓度降低了 20.2% 和 36.8%。

在相同的氧气输出压力下,增加氧气的流量同样可以增加气泡的体积和上升速度。与 0.5 L/min 相比,1.0 L/min 和 2.0 L/min 的流速使气泡直径增大 12.3% 和 25.4%,上升速度提高了 16.7% 和 33.3%,因此导致平衡质量浓度降低了 39.1% 和 92.1%。

而导致微孔与普通曝气头产生不同质量浓度臭

氧水的原因则是上升的速度,较快的上升速度,使臭氧与水溶液的接触时间减少,导致其产生的臭氧水质量浓度较低。

3 结论

在构建臭氧反应器中,曝气头种类、氧气源输出压力、氧气流速、温度影响着臭氧在水溶液中质量浓度大小和平衡时间。而且温度越低,影响越大。曝气头孔径越小,氧气源输出压力和氧气流速越低,产生的臭氧气泡越小,上升速度越慢,有利于提高臭氧溶解质量浓度。在本实验室中,最佳的制备条件为:微孔曝气头,氧气输出压力为 0.1 MPa,流量为 0.5 L/min,温度为 7℃,臭氧气泡的直径为 1.30 mm,初始上升速度为 0.18 m/s,平衡溶解质量浓度能达到(26.84 ± 0.20) mg/L。

参考文献

- [1] 仇农学,陈颖. 臭氧溶解特性及对耐热菌非热杀菌的研究[J]. 农业工程学报,2004,(4):157-159.
- [2] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research,2003,37(7):1443-1467.
- [3] Chang J, Chen Z L, Wang Z, et al. Ozonation degradation of microcystin-LR in aqueous solution; Intermediates, byproducts and pathways[J]. Water Research,2014,(63):52-61.
- [4] Keen O S, Ferrer I, Michael Thurman E, et al. Degradation pathways of lamotrigine under advanced treatment by direct UV photolysis, hydroxyl radicals, and ozone[J]. Chemosphere, 2014, 117: 316-323.
- [5] Da Costa J B, Rodgher S, Daniel L A, et al. Toxicity on aquatic organisms exposed to secondary effluent disinfected with chlorine, peracetic acid, ozone and UV radiation[J]. Ecotoxicology,2014,23(9):1803-1813.
- [6] 代欣,李沛生. 水中臭氧溶解特性的研究[J]. 食品科技,2008,(08):84-87.
- [7] 何华名,栗亚飞,耿鑫辉,等. 不同制备方式臭氧水溶解规律及喷雾特性研究[J]. 沈阳农业大学学报,2013,(05):678-682.
- [8] 宗旭,杨波,白希尧,等. 制取高浓度臭氧水的实验研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2003,(03):12-14.
- [9] Eaton A D, Clesceri L S, Rice E W. Standard methods for the examination of water and wastewater[M]. Washington, D. C.: American Public Health Assn,2005.
- [10] 初里冰,邢新会,于安峰,等. 微米气泡强化臭氧氧化的作用机理研究[J]. 环境化学,2007,(05):622-625.
- [11] 胡洪营,张旭,黄霞,等. 环境工程原理[M]. 北京:高等教育出版社,2005.
- [12] Ramakrishnan S, Kumar R, Kuloor N R. Studies in bubble formation—I bubble formation under constant flow conditions[J]. Chemical Engineering Science,1969,24(4):731-747. ■