

微纳米气泡特性及在环境水体修复中的应用

代朝猛¹, 张峻博¹, 段艳平², 赖小莹³, 李继香^{4,5}

(1. 同济大学土木工程学院, 上海 200092; 2. 上海师范大学环境与地理科学学院, 上海 200233; 3. 天津大学管理与经济学部, 天津 300072; 4. 中国科学院上海高等研究院, 上海 201210; 5. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049)

摘要: 微纳米气泡(MNBs)具有尺寸小、比表面积大、水中停留时间长、Zeta 电位高、氧化性强、传质效率高、生物活性强、无二次污染等特性, 相比传统的宏观气泡, 具有更高效的修复环境水体的性能。在分析国内外已有的研究基础上, 就气泡分类和产生方式的研究进行介绍; 详细探讨了 MNBs 的优良特性及不同因素对其特性的影响; 分析了 MNBs 在水体和多孔介质中的运移规律和受控因素, 重点阐明了 MNBs 修复环境水体的作用机理; 系统评述了 MNBs 在环境水体修复中的研究进展, 重点介绍了臭氧 MNBs 的应用前景, 并对 MNBs 在环境水体修复的后续研究方向进行了展望。

关键词: 微纳米气泡; 运移规律; 环境水体; 臭氧

中图分类号: X52

文献标志码: A

Characteristics of Micro-Nano Bubbles and Their Application in Environmental Water Remediation

DAI Chaomeng¹, ZHANG Junbo¹, DUAN Yanping², LAI Xiaoying³, LI Jixiang^{4,5}

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Environment and Geography, Shanghai Normal University, Shanghai 200233, China; 3. Department of Management and Economics, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 4. Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China; 5. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Micro-nano bubbles (MNBs) are more energy-efficient than traditional macro bubbles in terms of environmental water remediation because of their perfect characteristics, such as small dimension, large specific surface area, long residence time in water, high Zeta potential, strong oxidization, high mass transfer efficiency, enhancement in biological activity, and no

secondary pollution. Based on the analysis of existing researches, first, the bubble classification and generation method are introduced. Next, the excellent characteristics of MNBs and the corresponding influencing factors are discussed in detail. Subsequently, the migration regulation and controlled factors of MNBs in water and porous media are analyzed, focusing on the mechanism of MNBs in remediating environmental water. Finally, a systematic review of the current status of the research on MNBs and the application in environmental water remediation is evaluated, with the promising application prospects of ozone MNBs as the priority. The future research directions of MNBs in environmental water remediation are discussed as well.

Key words: micro-nano bubbles(MNBs); migration regulation; environmental water; ozone

微纳米气泡(MNBs)是一类直径在微米和纳米尺度上的微细气泡, 不同的学者对其直径的限定范围有不同的定义, 多数定义为小于 100 μm ^[1]。纳米气泡(NBs)有两种基本类型, 一种是非球形界面纳米气泡, 分布在液体和固体界面; 另一种是球形体相纳米气泡, 悬浮在液体中。20 世纪 80 年代初, 由于与经典热力学理论相悖, 体相 NBs 的稳定存在性受到了广泛争议。按照热力学理论, 水中独立存在的气泡, 其理论寿命与粒径的平方成正比, 故粒径在数百纳米的体相 NBs 理论寿命不超过 0.1 s。随着三相线固定理论、动态平衡理论、气体高密度理论等数种理论猜想的出现, 初步解释了界面 NBs 的稳定性机理, 但体相 NBs 因其不具有界面这一附着点, 其稳定性机理仍然难以合理解释^[2]。尽管基础研究进步缓慢, 统一理论匮乏, MNBs 在实际应用方面却十分

收稿日期: 2021-04-05

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFE0116300, 2019YFE0114900, 2019YFE0122100); 国家自然科学基金(42077175, 51878646)

第一作者: 代朝猛(1980—), 男, 副教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为新型环境功能材料在地下水污染修复中的应用。E-mail: daichaomeng@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

广泛。

20 世纪 90 年代,日本科学家将人工产生的 MNBs 最先应用于牡蛎等水产品生态养殖,之后,随着技术进步和研究不断深入,MNBs 在水生系统恢复、无土栽培、医疗卫生和石化工业等领域得到了逐步应用。华东师范大学陈邦林等在 MNBs 实际应用方面取得了显著成果^[3]。如在水环境治理中,MNBs 可以降解蓝藻,消除有机污染膜,快速净化污染水体;在医疗方面,MNBs 可增强成像效果,提高疾病诊断的准确性;在粮食作物种植方面,MNBs 水源浇灌的水稻,根系发达致密,增产显著,同时水质与土壤也得到显著改善。目前陈邦林团队正在开展 MNBs 水在蔬菜瓜果栽培中的应用。

与宏观气泡相比,MNBs 尺寸小、比表面积大,显著增大了与水体的接触面积。MNBs 在环境水体修复中具有生物活性强、溶解氧浓度高、传质性能好和自由基利用率高等优良特性,从而可以实现氧化分解难降解有机物、吸附水体中悬浮物、降低湖泊富营养元素、提高土壤-地下水污染修复范围和修复效率等目的。本文在综述国内外有关文献的基础上,就气泡的尺寸、分类、测量方法和产生方式进行简单介绍;详细探讨了 MNBs 具有在水体内存在时间长、

Zeta 电位高、可产生 $\cdot\text{OH}$ 、传质效率高等特性,并分别阐述不同因素对 MNBs 特性的影响;分析了 MNBs 在水体和多孔介质中的运移规律和影响因素,总结了 MNBs 对扩大污染物修复范围和提高修复效率的作用,进而阐明 MNBs 特性在环境水体修复的作用机理;重点介绍了臭氧微纳米气泡(OMNBs)的良好应用前景,并对 MNBs 在环境水体修复的后续研究方向进行了展望。

1 气泡尺寸和产生方式

通常根据大小将气泡定义为宏观、微米、亚微米和纳米气泡。但其类型和分类并不清晰、明确。本文根据不同研究中提出的共同特性,总结了每种气泡类型的大小范围,详见图 1^[1]。图 1 显示了宏观气泡和 MNBs 的关键差异:宏观气泡受浮力的影响显著,上升速度快,在液体表面迅速爆裂,在测量过程中缺乏稳定性。NBs 在液体中做布朗运动,停留时间长、比表面积巨大、能产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 、传质性能好^[4]。MNBs 气泡大小一般是动态的,微米气泡(MBs)可以收缩形成 NBs, NBs 也可以合并形成 MBs。

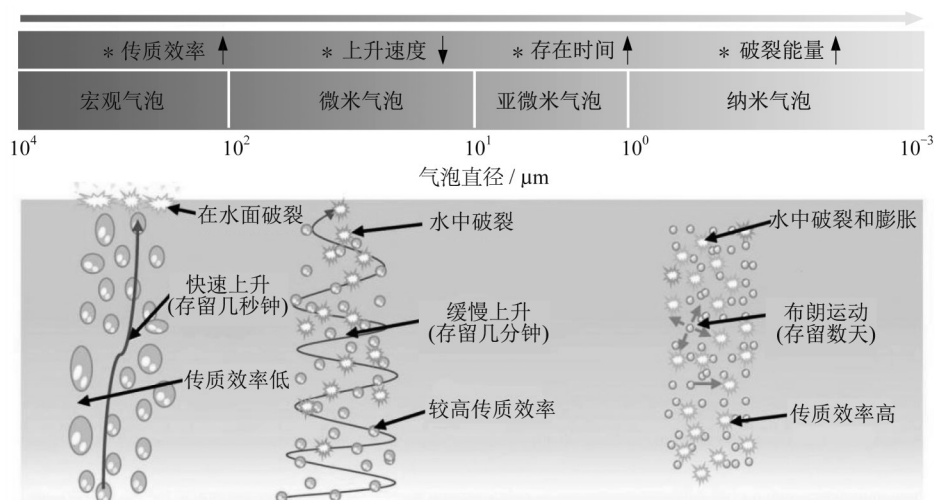


图 1 气泡主要性质和尺寸范围^[1]

Fig.1 Main properties and size range of bubbles

1.1 MNBs 尺寸测量

动态光散射、原子力显微镜和图像分析等方法 是测量 MNBs 大小的主要工具。每种测量方法都有 优点和局限性。原子力显微镜可以在真空、气体和 液体环境下使用,而电子显微镜仅适用于真空环境, 但擅长分辨材料的化学组分。图像分析被广泛用于 表征 MNBs 的大小,但它在拍摄图像时需要高分辨

率相机且可测试气泡浓度低。纳米颗粒追踪技术可 以排除颗粒均匀性较差时动态光散射测量的仪器误 差,测量范围在 10~2 000 nm,测量速度快,可以在 60 s 内追踪超过 1 000 个粒子的运动轨迹并给出清 晰的视觉验证结果^[5]。由于 NBs 在水中存在的时间 相当长,目前迫切需要一种简单的现场自适应测量 方法。

1.2 MNBs尺寸影响因素

影响气泡大小的因素有很多,包括气液流速、表面活性剂、水质条件和气体类型等,此外其大小还受到设计和运行条件的影响。研究表明,压力影响气泡的大小和密度,压力越高气泡越小,当压力超过3.5个标准大气压时,MNBs的大小几乎恒定(这里不考虑液柱压力),存在确定最小尺寸的临界压力^[6]。MNBs的大小还受到水和气体注入速度的影响,如Zhang等^[7]发现随着液体流量的增大,射流速度增大,射流与管壁之间的冲击强度增大,气泡更容易破碎成较小的气泡。环境水体中的有机物会使MNBs聚结,直径增大,表面张力升高,出现发泡现象。而表面活性剂可以降低表面张力,抑制聚结现象,减小气泡尺寸^[8]。MNBs(Air、O₂、O₃和N₂)的大小也是气体溶解度的函数,溶解度最低的N₂产生的

气泡最小,溶解度最高的O₃产生的气泡最大^[1]。

1.3 MNBs的产生方式

目前,研究者们发现可以通过多种途径产生MNBs。主要包括分散空气法、溶气释气法、超声空化法、电解析出法、化学法等,具体的原理和优缺点详见表1。其中,前两种方法在环境水体修复中最为常用;后三种方法适用于对气泡尺寸精度要求较高的领域,如医学、船舶减阻等。气泡产生的最新进展是对现有不同技术进行组合或改进,如超声-电化学法、气体反复压缩法等,这些方法具有设备维修方便、性能好、能耗低等优点。据报道,通过采用陈邦林等纳微米气液界面技术,利用机械分散与压力溶气相结合原理制造的金相微纳泡系列通用型纳微气泡发生装置,能在瞬时大量制造MNBs,可以广泛应用于土壤修复、河道治理、种植业等领域。

表1 MNBs发生方法及其优缺点

Tab.1 Methods of MNBs generation and their advantages and disadvantages

方法分类	原理	优点	缺点
分散空气法 ^[9-10]	通过剧烈搅拌、高速旋流、水力剪切等方式机械破碎气体,获得大量MNBs进入液相	可快速产生大量MNBs,溶氧效率高、维修方便,是水环境修复中常用的产生方法	气体吸入量难以控制,气泡尺寸离散度较大,且装置能耗较高、运行噪音大
溶气释气法 ^[11]	通过加压使气体在水中形成过饱和状态,再通过突然的压力恢复使溶解的气体从水中重新释放,形成MNBs	产生气泡数量多、粒度均匀,也是MNBs发生使用最多的方法	MNBs的产生过程不连续,有时形成气泡较大。溶气罐内常添加各种填料,存在易堵塞、操作复杂、能耗较大等问题
超声空化法 ^[12]	利用超声空化原理,使液体由于压力的变化而产生气泡的爆发和溃陷,从而产生MNBs	超声法可以产生更均匀、更小的MNBs,在高精度控制气泡大小和气泡浓度方面具有很大潜力	相比其他技术更复杂,受限于溶液中原有溶气量,不适用于水体增氧、臭氧氧化等场景

2 MNBs特性

2.1 气泡上升速度及存在时间

上升速度是影响气泡在水和溶液中行为的一个关键参数。在没有湍流的静态条件下,可以用Stokes定律来描述气泡的速度,上升速度 v 可以用气泡直径 d_b 、气体密度 ρ_g 、液体密度 ρ_l 和黏度 μ 表示,如式(1)所示。

$$v = (1/18) (\rho_l - \rho_g) g d_b^2 / \mu \quad (1)$$

式中: g 为重力加速度。

宏观气泡在水中会迅速上升到水面破裂,存在时间短,而MNBs在水中上升时会随着表面张力增加而缩小尺寸。从式(1)可以看出,气泡的上浮速度与气泡直径成正比,因此直径小的MNBs上浮到达水面的时间比宏观气泡长,水中停留时间增加。Takahashi^[13]研究指出,20 μm 的气泡存在10 s左右,NBs可以停留几个月;100 μm 以下的MBs上升速度,基本符合Stokes法则,但7 μm 以下的NBs几乎

没有上升现象,明显偏离该法则。由于NBs体积小、浮力小,所以NBs会在水中做布朗运动,不会上升至水面,直到气泡收缩破裂,溶于水中而消失。

液体和气体性质对MNBs上升速度也有重要的影响。Parkinson等^[14]证实了气体相对分子质量(Air、CO₂、He和N₂)对气泡上升速度的影响,N₂生成MBs的上升速度与H-R(Hadamard-Rybczynski)方程有很好一致性,而Air和He生成的MBs发生了偏移,超过预测值。Li等^[15]发现污染水体中的分散颗粒会黏附在MBs上,降低其上升速度,与垂直速度相比,气泡水平速度对传质的影响较小。

2.2 Zeta电位

Zeta电位是胶体体系中的电动力学电位,是影响MNBs稳定性的重要表面特性。由于静电引力作用,Zeta电位绝对值较低会导致MNBs聚集,严重降低传质效率;电位对气泡表面吸附性能影响也较大,电位值的高低很大程度上决定了MNBs界面的吸附性能,负电位越高,吸附能力越强。Ushikubo等^[16]研

究发现,虽然氧气MNBs(电位 $-45\sim-34$ mV)仅比氮气MNBs(电位 $-35\sim-29$ mV)的电位值略高,但是由于MNBs数量巨大,对金属离子的吸附能力前者要远强于后者^[4]。

气泡的Zeta电位与电解质性质、表面活性剂、pH、气体类型等有关。通常,MNBs在pH为2~12的范围内都带负电荷。MNBs的负电位与 OH^- 从水分子中吸附到气泡界面有关,气泡与 OH^- 的负电位作用机理,主要的解释是:诱导 OH^- 选择性吸附的机制是基于 H^+ 和 OH^- 的水合能和水分子在界面的偶极取向, H^+ 和 OH^- 的水合能分别为 -1127 和 -489 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此 H^+ 更有可能停留在本体水相中, OH^- 暴露到气相。

添加二价 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ,MNBs的电位保持负值,但对于剂量大于 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Al^{3+} ^[17],电位从 -27 mV变为 20 mV。说明三价金属离子可以快速吸附在气泡表面,在界面处产生正电位。Takahashi^[18]解释高价离子增加气泡的电势与引力有关,由于引力取决于反离子的价态,高价态的离子比低价态的离子更容易被负极界面吸引。因为

MNBs在水体中以胶体形式运移,所以气泡的电位变化也可用Schulze-Hardy价数规则解释,与胶体带相反电荷的离子价数愈高,聚沉能力愈大。因此,三价正离子比二价正离子更易使负电性气泡转变为正电性气泡。

表面活性剂的加入也通过改变负离子吸附或阳离子解吸影响MNBs的电位。研究表明MNBs上的电荷取决于表面活性剂溶液及其在不同pH值下的电离特性。在 $\text{pH}<12$ 时阳离子表面活性剂十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)能改变吸附在气泡界面上的电荷,产生正电荷^[19]。阴离子表面活性剂烷基糖苷(APG)和十二烷基硫酸钠(SDS)溶液在所有pH值情况下都带负电荷^[20]。

2.3 产生羟基自由基

MNBs在水中不断收缩的过程中,气泡双电层表面的电荷密度迅速增大,在气泡破裂瞬间释放能量,产生局部高温高压的极端条件,足以打开O-H键,促使水分解产生 $\cdot\text{OH}$ 。研究表明MNBs自由基生成机理不可能与空化气泡相似,可能产生的机制见图2^[21]。

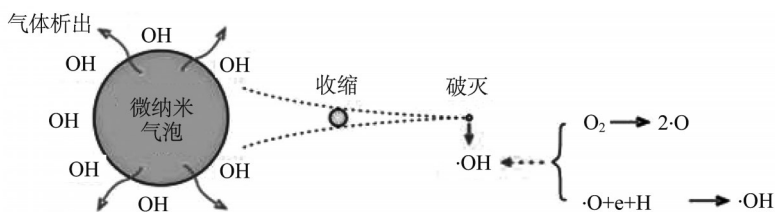


图2 $\cdot\text{OH}$ 可能产生的机制^[21]

Fig.2 Possible generation mechanism of $\cdot\text{OH}$

$\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位为 2.8 V,比 O_3 (2.07 V)、 H_2O_2 (1.77 V)均高,可增强OMNBs的氧化作用,去除水中难降解污染物。尽管 O_3 具有强氧化性,但 O_3 是一种高度选择性氧化剂,不能氧化分解某些有机物。Takahashi等^[22]证实 O_3 在单一反应体系中不能氧化分解聚乙烯醇,但是以 O_3 为载气的MNBs溶液能够有效地将有机物氧化,这是由于气泡溃灭过程中气-水界面的周围离子会大量积累,塌陷气泡周围的环境可以促进 O_3 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化,产生大量 $\cdot\text{OH}$,氧化效果增强。

pH值、气泡类型和数量对MNBs生成 $\cdot\text{OH}$ 有重要影响。pH为6时OMNBs将As(III)转化为As(V)的速度比在pH为7时更快^[23],酸性条件下效果更好。pH从2增加到12,甲草胺的降解率增加了30%,溶液中 OH^- 浓度的增加导致高pH值下 $\cdot\text{OH}$

的生成^[24]。现阶段的研究尚未阐明不同pH下自由基生成之间的差异。此外,MNBs的气体类型也会影响MNBs破裂时产生的自由基数量。例如,氧气MBs比氮气MBs更有利于自由基的形成。

2.4 传质效率

MNBs在上升过程中受表面张力影响,气泡会不断收缩,气泡越小在水中停留时间越长,气体与液体接触时间越长,传质能力越高。即使在溶解气体饱和状态,依旧可以保持高效传质能力。可以通过测量体积传质系数来表征传质特性,如式(2)~(4)所示。

$$\frac{dC}{dt} = K_1 a (C_s - C_l) \quad (2)$$

$$a = \frac{6 \epsilon_g}{d_b} \quad (3)$$

$$\epsilon_g = \frac{V_g}{V_s} \quad (4)$$

式(2)~(4)中: dC/dt 为传质速率; K_l 为液相传质系数; a 为气液界面面积; C_s 为液体饱和浓度; C_l 为任意 t 时液相气体浓度; ϵ_g 为气含率; d_b 为气泡直径; V_g 为气体体积; V_s 为气液溶液最终体积。

由式(2)~(4)可以得出传质效率取决于气泡的大小分布、比界面面积、上升速度、溶质性质等因素。研究发现,平均粒径58 μm 的MBs,传质系数和利用率是普通宏观鼓泡系统的1.6~2.7倍和2.3~3.2倍;氧气MNBs的平均增氧速率是MBs的127倍^[25]。

3 MNBs在水体和多孔介质中的运移规律

MNBs在水体和多孔介质中的运移规律对环境水体的修复性能有重要影响。MNBs会对水的理化性质产生影响。MNBs的形成、收缩和消失有助于减弱水的氢键网络,加速水分子的流动性^[26]。流速、pH、气泡大小和渗透系数会影响MNBs在多孔介质中的运移。低流速时会增加MNBs吸附在多孔介质中的几率;而在高流速情况下,多孔介质对MNBs输运影响很小^[27]。与直径较小的MNBs相比,较大的

MNBs更容易附着在多孔介质上。粗砂(粒径415~500 μm)中MBs回收率接近100%,中砂(150~212 μm)和细砂(53~106 μm)回收率分别下降到80%和30%^[28]。低pH,NBs电位增加,降低了NBs和颗粒表面的排斥力,更容易附着;高pH,NBs更稳定,降低了胶体的碰撞效率^[29]。

李恒震^[25]研究指出:① MNBs在水体中以胶体形式运移,运动速度与水流速度相同,具有很好的分散稳定性。② 在砂土、粉土中,无气水渗透系数 k_1 与MNBs水渗透系数 k_2 比值在1附近,说明MNBs对土样的渗透系数基本没有影响;而在黏土中, k_1 与 k_2 的比值接近9,对黏土的渗透系数影响较大。这可能是由于当MNBs直径大于孔隙直径时,阻塞了孔隙通道,使溶解过程减慢,导致土体的渗透系数降低。③ MNBs对土体的吸附能力很强,单位质量土体吸附的MNBs存在峰值,并且气泡在吸附之后存在时间明显增长(水中存在时间10 h,吸附后存在时间72 h)。

4 MNBs修复环境水体研究进展

综上所述,基于MNBs特性修复环境水体的作用机理,如图3所示。

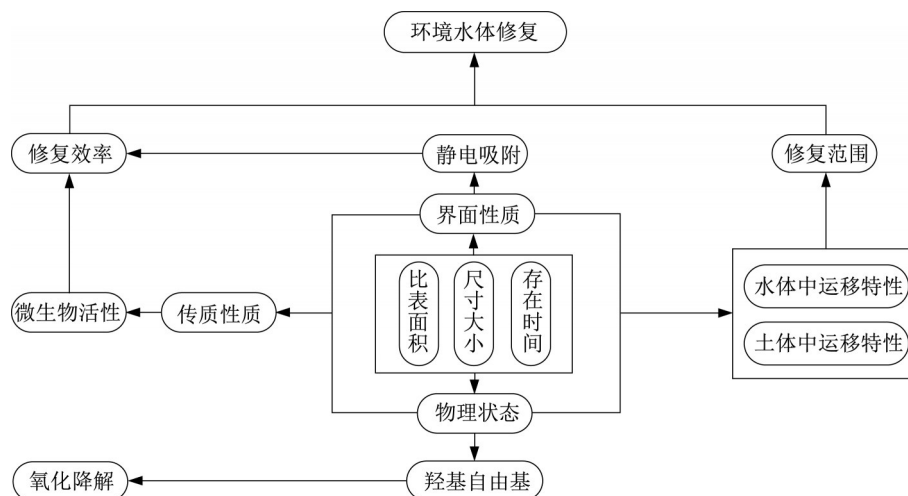


图3 MNBs修复环境水体机理

Fig.3 Remediation mechanism of MNBs for environmental water

4.1 土壤-地下水污染修复

随着石油开采、农业污染、废水排放,石油烃、重金属和有机氯化物等已成为地下水的主要污染物。MNBs传质效率高、上升速率慢、有利于长时间保持水体中高含量溶解氧、增强地下水中的生物修复能力。目前围绕MNBs强化技术已经应用于土壤-地

下水修复。

4.1.1 MNBs强化原位曝气

Wang等^[30]针对农村富氨氮(NH_4^+-N)污水处理难度大的现实,将MNBs曝气与地下水渗滤系统相结合,通过8个月的试验对其脱氮效果进行了评价:MNBS曝气能有效提高深层土壤入渗系统的脱氮能

力,化学需氧量(COD)去除率高达95%, NH_4^+-N 去除率达98.52%,总磷去除率达99.98%。

与宏观气泡相比,MNBs曝气为生物膜提供更多的 O_2 ,增强生物活性;且小尺寸和高表面张力提高了MNBs附着在液固界面的几率,缩短了氧扩散距离,提供了影响生物膜表面特性的机会^[31]。Choi等^[32]使用以皂苷为主要成分的MBs悬浮液作为氧的载体,21 d后菌降解了约30%的菲,基于皂素的MBs在限氧环境下成功提高了砂土中有机污染物的好氧生物降解潜力。目前,关于MNBs对微生物群落结构影响的文献还很少。

4.1.2 MNBs强化抽出处理

李恒震^[25]将MNBs通入受污染地下水上游设置的注水井内,同时在下游设置抽水井,使受污染的水体流动起来,形成地下水流场。MNBs随地下水流动运移至污染区域,分解污染物或为微生物补充电子受体/供体,促进了有机污染物的降解去除;同时在污染区域下游抽水,可以防止污染物的扩散,将抽取的污染地下水在地表继续处理。

4.1.3 OMNBs

O_3 因其极强的氧化能力而被广泛应用于水处理中,但由于 O_3 在水相中的溶解度较低,分解速度快,限制了其在地下水修复中的应用,因此急需采用可以延长水相 O_3 反应活性的方法。MNBs技术能有效提高 O_3 的氧化能力和水相存在时间,降低反应所需要的浓度阈值。

如Sung等^[33]为了研究 O_3 对土壤中三氯乙烯(TCE)残留液的促进溶解作用,进行了水冲和 O_3 水冲两种处理方法。 O_3 的加入可不同程度提高TCE的溶解速率。Hu等^[34]通过柱试验研究了OMNBs对有机污染地下水的修复效果,OMNBs在不同盐度下稳定保持负电荷,可用于不同盐度地下水的修复。

4.2 降低湖泊富营养化

4.2.1 提高溶氧量

水体溶解氧是维持水环境生态平衡和有机物被分解转化的重要条件。汪敏刚^[35]提出将NBs结合气浮和生态浮岛治理富营养化湖泊的综合技术。通过3个月治理,溶解氧(DO)由 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提升至 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,COD、氨氮和总磷分别由37.0、20.0和 $3.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至25.0、11.0和 $1.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,并且明显改善湖泊浮游藻类和底泥微生物的优势种群,强化了湖泊生态系统。

4.2.2 沉积物锁氧

沉积物缺氧通常被认为是沉积物内部磷释放到

水体中的一个诱因,沉积物中磷的内部负荷可以持续促进水体富营养化,是威胁水生生态系统健康的关键因素。Zhang等^[36]以氧NBs改性的天然沸石作为盖层剂,在缺氧沉积物和上覆水体之间形成由载氧材料组成的锁氧层。在这一层中,氧的扩散和保留的协同作用有助于增加溶解氧和逆转缺氧条件,上覆水中的溶解氧从 $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 迅速提高到 $3.5\sim 4.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,沉积物中氧的穿透深度从0 cm左右显著提高到3 cm,该层可持续逆转沉积物-水界面缺氧状态数月。

4.3 污染河流的控制与改善

Meegoda等^[37]介绍了一种利用OMNBs和超声波结合净化污染河流沉积物的新型技术。超声波能量提供搅拌破碎作用,使沉积物保持悬浮状态。MNBs有助于溶解水中的 O_3 气体,增强在液相中的稳定性,提高 O_3 的反应活性。Hewa^[38]采用超声波和臭氧NBs技术对帕萨克河沉积物进行原位修复。实验发现超声结合臭氧NBs高于单个技术的去除效率,有机物三苯基和无机污染物铬的去除率分别为92%、98%。但发现较高的超声功率对NBs的产生有负面影响,大量的NBs聚结并形成MBs;随着超声时间的延长,超声波和水相互作用产生大量的热量,使水中溶解的 O_3 气体有所减少。有必要继续研究超声波功率、超声时间对NBs的影响。

4.4 海洋溢油污染砂

海洋石油泄漏所释放的各种有机污染物会严重影响滨线砂体的理化性质。由于油污染物的高黏度,它们比絮凝体更容易附着在砂中,Kim等^[6]用MNBs水代替正常的洗涤水,利用泡沫破裂能量来分离附着在砂上的油污染物,且发现气泡破裂产生的力随着气泡尺寸的减小而增大,分离过程中利用气泡的浮力将废油浮起。由于MNBs的疏水性和对油品的良好亲和力,可以有效地防止去除油品在砂表面的再附着。

为探究海洋溢油污染砂的真实水环境条件,Sun等^[39]使用自来水和盐水作为生成MBs的介质。自来水MBs可以使溢油污染砂中油脂全部去除,盐水MBs的除油效果略低,但仍能达到90%。这表明在水中加入NaCl可以降低MBs的Zeta电位,从而降低MBs之间的静电斥力,导致MBs聚结,形成大气泡,因此,在NaCl的作用下,MBs爆破产生的物理力会减弱。盐度对MBs在海洋溢油污染砂修复中的影响还需进一步的系统研究。

5 展望

(1)生成MNBs的方法多种多样,但气泡大小分布不均匀,NBs的数目仍然很少,且现有的NBs检测手段受各种因素的制约,阻碍了对MNBs性质的深入探索。另外,体相NBs的稳定性问题尚未解决,需要进一步研究和完善。

(2)MNBs对于多孔介质渗透系数的影响和在多孔介质颗粒表面的吸附性质尚不明确,MNBs在黏土层的应用尚需进一步研究,在非均匀介质中的运移规律尚不清晰。MNBs其他特性(如传热性、黏度)及其影响因素研究缺乏。这都影响MNBs在环境水体修复中的实际应用。

(3)MNBs的传质效率、运移规律和与污染物的反应机理建模方法很少。建模可以实现在没有实验的情况下模拟和更好地理解MNBs的作用过程。

(4)MNBs技术与气体结合方面的研究存在很大欠缺,不同气体MNBs的物理状态和电位不同,具有不同的传质效率和活性氧生成能力。不同气体MNBs与传统曝气、氧化技术如何联合应用,如何优化协同条件,需要根据实际情况进一步确定。

作者贡献声明:

代朝猛:提出论文的总体思路,对论文总体架构指导撰写,甄别重要文献,全文审阅。

张峻博:架构论文的整体逻辑性,筛选文献,提取各个创新点,撰写初稿,完成后续修改。

段艳平:优化论文结构,对论文修改完善。

赖小莹:对论文提出建设性意见。

李继香:对论文提出指导性建议。

参考文献:

[1] TEMESGEN T, BUI T T, HAN M, *et al.* Micro and nanobubble technologies as a new horizon for water-treatment techniques: a review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 246: 40.

[2] 王硕. 纳米气泡的稳定性及其内部密度的测量 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.

WANG Shuo. Stability of nanobubbles and measurement of their internal density [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.

[3] 陈邦林, 诸旭辉. 纳-微气液界面技术的原理与应用 [C/CD]//中国化学会第十七届全国胶体与界面化学学术会议. 无锡: [出版者不详], 2019.

CHE Banglin, ZHU Xuhui. Principle and application of nano micro gas liquid interface technology [C/CD]//The 17th National Conference on Colloid and Interface Chemistry of the

Chinese Chemical Society. Wuxi: [s.n.], 2019.

[4] USHIKUBO F Y, ENARI M, FURUKAWA T, *et al.* Zeta-potential of micro-and/or nano-bubbles in water produced by some kinds of gases [J]. *IFAC Proceedings Volumes*, 2010, 43(26): 283.

[5] MIDTVEDT D, EKLUND F, OLSÉN E, *et al.* Size and refractive index determination of subwavelength particles and air bubbles by holographic nanoparticle tracking analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(2): 1908.

[6] KIM T I, KIM Y H, HAN M. Development of novel oil washing process using bubble potential energy [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(11): 2325.

[7] ZHANG X Y, WANG Q S, WU Z X, *et al.* An experimental study on size distribution and zeta potential of bulk cavitation nanobubbles [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2020, 27(2): 152.

[8] JAREK E, WARSZYNSKI P, KRZAN M. Influence of different electrolytes on bubble motion in ionic surfactants solutions [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2016, 505: 171.

[9] HUANG J, SUN L, LIU H, *et al.* A review on bubble generation and transportation in Venturi-type bubble generators [J]. *Experimental and Computational Multiphase Flow*, 2020, 2(3): 123.

[10] LI M, BUSSONNIÈRE A, BRONSON M, *et al.* Study of Venturi tube geometry on the hydrodynamic cavitation for the generation of microbubbles [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 132: 268.

[11] FUJIKAWA S, ZHANG R, HAYAMA S, *et al.* The control of micro-air-bubble generation by a rotational porous plate [J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2003, 29(8): 1221.

[12] YASUDA K, MATSUSHIMA H, ASAKURA Y. Generation and reduction of bulk nanobubbles by ultrasonic irradiation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 195: 455.

[13] TAKAHASHI M. Base and technological application of micro-bubble and nano-bubble [J]. *Mater Integr*, 2009, 22: 2.

[14] 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.

[15] LI H, HU L, SONG D, *et al.* Characteristics of micro-nano bubbles and potential application in groundwater bioremediation [J]. *Water Environment Research*, 2014, 86(9): 844.

[16] USHIKUBO F Y, FURUKAWA T, NAKAGAWA R, *et al.* Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2010, 361(1): 31.

[17] BUI T T, NAM S N, HAN M. Micro-bubble flotation of freshwater algae: a comparative study of differing shapes and sizes [J]. *Separation Science and Technology*, 2015, 50(7): 1066.

[18] TAKAHASHI M. ζ potential of microbubbles in aqueous

- solutions: electrical properties of the gas—water interface [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(46): 21858.
- [19] JIA W, REN S, HU B. Effect of water chemistry on zeta potential of air bubbles [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8: 5828.
- [20] NAJAFI A S, DRELICH J, YEUNG A, *et al.* A novel method of measuring electrophoretic mobility of gas bubbles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308(2): 344.
- [21] WANG W, FAN W, HUO M, *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.
- [22] TAKAHASHI M, CHIBA K, LI P. Formation of hydroxyl radicals by collapsing ozone microbubbles under strongly acidic conditions [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(39): 11443.
- [23] KHUNTIA S, MAJUMDER S, GHOSH P. Microbubble-aided water and wastewater purification: a review [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2012, 28: 191.
- [24] WANG X, YONG Z. Degradation of alachlor in aqueous solution by using hydrodynamic cavitation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1): 202.
- [25] 李恒震. 微纳米气泡特性及其在地下水修复中的应用 [D]. 北京: 清华大学, 2014.
- LI Hengzhen. Characteristics of micro and nano bubbles and their application in groundwater remediation [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014.
- [26] LIU S, KAWAGOE Y, MAKINO Y, *et al.* Effects of nanobubbles on the physicochemical properties of water: the basis for peculiar properties of water containing nanobubbles [J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 93: 250.
- [27] HAMAMOTO S, NIHEI N, UEDA Y, *et al.* Effects of flow rate and gas species on microbubble and nanobubble transport in porous media [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2017, 143(7): 04017023.
- [28] WAN J, VEERAPANENI S, GADELLE F, *et al.* Generation of stable microbubbles and their transport through porous media [J]. *Water Resources Research*, 2001, 37(5): 1173.
- [29] HAMAMOTO S, TAKEMURA T, SUZUKI K, *et al.* Effects of pH on nano-bubble stability and transport in saturated porous media [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2018, 208: 61.
- [30] WANG H, ZHANG L. Research on the nitrogen removal efficiency and mechanism of deep subsurface wastewater infiltration systems by fine bubble aeration [J]. *Ecological Engineering*, 2017, 107: 33.
- [31] ZHU J, AN H, ALHESHIBRI M, *et al.* Cleaning with bulk nanobubbles [J]. *Langmuir*, 2016, 32(43): 11203.
- [32] CHOI Y J, KIM Y J, NAM K. Enhancement of aerobic biodegradation in an oxygen-limiting environment using a saponin-based microbubble suspension [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(8): 2197.
- [33] SUNG M, TENG C H, YANG T H. Dissolution enhancement and mathematical modeling of removal of residual trichloroethene in sands by ozonation during flushing with micro-nano-bubble solution [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2017, 202: 1.
- [34] HU L, XIA Z. Application of ozone micro-nano-bubbles to groundwater remediation [J]. *J Hazard Mater*, 2018, 342: 446.
- [35] 汪敏刚. 纳米气泡修复技术在重度污染湖泊治理中的应用研究 [D]. 杭州: 浙江工商大学, 2016.
- WANG Mingang. Application of nano-bubble remediation technology in the treatment of heavily polluted lakes [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2016.
- [36] ZHANG H, CHEN J, HAN M, *et al.* Anoxia remediation and internal loading modulation in eutrophic lakes using geoenvironmental method based on oxygen nanobubbles [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 714: 136766.
- [37] MEEGODA J N, BATAGODA J H, ALUTHGUNHEWAGE S. Briefing: in situ decontamination of sediments using ozone nanobubbles and ultrasound [J]. *Journal of Environmental Engineering & Science*, 2017, 12(1): 1.
- [38] HEWA BATAGODA J. Decontamination of the Passaic River sediments using ultrasound with ozone nano-bubbles [D]. Newark: New Jersey Institute of Technology, 2018.
- [39] SUN H, LIU H, WANG S, *et al.* Remediation of oil spill-contaminated sands by chemical-free microbubbles generated in tap and saline water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 124.