

李婷竹,郭冀峰,王嘉琳,等.微纳米气泡及其在环境工程领域的应用[J].净水技术,2021,40(2):88-92,110.

LI T Z, GUO J F, WANG J L, et al. Micro and nano bubbles and the applications in environmental engineering[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(2):88-92,110.



扫我试试?

微纳米气泡及其在环境工程领域的应用

李婷竹^{1,2},郭冀峰¹,王嘉琳³,李继香^{2,4,*}

(1. 长安大学水利与环境学院旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室,陕西西安 710064;2. 中国科学院上海高等研究院,上海 201210;3. 上海市南洋模范中学,上海 200032;4. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要 微纳米气泡因其区别于传统气泡的突出特性,近年来被广泛应用到环境工程领域,并表现出显著的技术优势与广阔的应用前景。文章简要介绍了微米气泡和纳米气泡的特性、制备方法、表征手段及其在环境工程领域的应用现状,并针对性地指出了当前各方面存在的问题,给出了解决对策和方向。最后,对微纳米气泡及其在环境工程领域应用的发展方向和前景进行了展望,以为微纳米气泡技术的理论研究和实际应用提供参考。

关键词 微纳米气泡 制备方法 特性 表征 环境工程

中图分类号: X506 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2021)02-0088-06

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2021.02.009

Micro and Nano Bubbles and the Applications in Environmental Engineering

LI Tingzhu^{1,2}, GUO Jifeng¹, WANG Jialin³, LI Jixiang^{2,4,*}

(1. Key Laboratory of Subsurface and Ecology in Arid Areas, Ministry of Education School of Environmental Science and Engineering, Changan University, Xian 710064, China;

2. Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China;

3. Shanghai Nanyang Model School, Shanghai 200032, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Micro and nano bubbles have presented distinctive characteristics compared with the ordinary bubbles. Recent years, they have been widely used in environmental engineering, and have presented excellent technical advantages and extensive application prospects. The article briefly introduces characteristics, preparation methods, characterization methods of micro and nano bubbles and the applications in environmental engineering. Following, it points out current problems of micro and nano bubbles and the applications, and furtherly provides possible solutions and directions. Finally, development direction and application prospect of micro and nano bubbles in environmental engineering are prospected. It is expected to provide references for theoretical research and practical application of micro and nano bubbles.

Keywords micro and nano bubbles preparation method characteristics characterization environmental engineering

[收稿日期] 2020-09-30

[基金项目] 国家重点研发计划(2017YFE0116300);国家自然科学基金资助项目(51878646);中国科学院青年创新促进会会员项目(2017353);陕西省自然科学基金研究计划(2019JM-429)

[作者简介] 李婷竹(1995—),女,硕士,主要从事微纳米气泡及其应用方面的工作,E-mail:1695975559@qq.com。

[通信作者] 李继香,男,副研究员,主要从事环境污染控制与资源化方面的工作,E-mail:lijixiang@sari.ac.cn。

微纳米气泡一般指直径 $<100\ \mu\text{m}$ 的微小气泡,其中,直径 $>1\ \mu\text{m}$ 的为微气泡,直径 $<1\ \mu\text{m}$ 的为纳米气泡。1994年,Parker等^[1]基于水中疏水表面之间的远程吸引力间接证明了微纳米气泡的存在。2000年,胡钧与Ishida课题组则基于原子力显微镜分别独立地观测到了纳米气泡^[2-3],直接证实了微纳米气泡的存在。与普通气泡相比,微米气泡具有

水中停留时间长、传质效率高、界面电位高、可释放自由基等特点;纳米气泡则界面电位更高、停留时间更长更稳定、界面效应强、生物效应显著,发现后便得到了广泛的关注,并被应用到了多个领域。

1 微纳米气泡的特性

微纳米气泡表现出的特性已超出了人们对传统气泡的认识,展现出独特的物理、化学及生物学特性,如水中停留时间长、界面电位高、传质效率高、可释放自由基、界面效应强、生物活性高等,但对其基础物理性质、整体尺寸效应、界面效应、生物效应等潜在特性的认识还有待深入。同时,还应区分和明确微米气泡和纳米气泡的共性和区别,以及不同方式产生的微纳米气泡的特性和适用场景是否存在差异,从而更好地理解和控制微纳米气泡,推动其在各个领域更广泛、深入的应用。以下就其在环境工程中应用最广泛的几个特性做简要介绍。

1.1 微米气泡特性

1.1.1 水中停留时间长

根据斯托克斯方程,气泡粒径与上浮速度成正比,粒径越大,上浮速度越快,反之亦然。普通气泡本身尺寸较大,且上升过程中气泡粒径越来越大,因而会迅速上升至水面而破裂。相反,微气泡本身尺寸小,在水中上升时会随着表面张力的增加而缩小尺寸,因而上升缓慢,从产生到破裂并溶解于水中历时更长。

1.1.2 传质效率高

根据拉普拉斯方程,当气泡尺寸较小时,球形气泡的内部存在一个附加压力,该压力与气泡表面张力成正比,与气泡粒径成反比^[4]。气泡在受到表面张力的影响时,表面张力对气泡表面产生压缩作用,使得气泡内部的气体压力随着气泡尺寸的减小而增加,促进了气泡内部气体穿过气液界面溶解到液相中,可提高其传质推动力。由于微气泡粒径小,在上升过程中粒径逐渐减小至消失,气体内部压力加速效果更加明显,因而传质推动力更大,传质效率更高^[5-6]。夏志然等^[7]对比研究了微气泡与毫米气泡的传质性能,得出微气泡平均增臭氧速率在毫米气泡的3.6倍,溶解臭氧峰值可达到毫米气泡的5.2倍,显著增强了臭氧的传质效率。

1.1.3 界面 ζ 电位高

气泡界面 ζ 电位是指气泡表面吸附带电离子而

形成的双电层,双电层之间的电势差即为气泡的 ζ 电位。 ζ 电位是影响气泡吸附性能的关键因子, ζ 电位越高,吸附能力越强^[8]。对于气泡而言,体积越小则界面处的 ζ 电位越高,对水中带电颗粒的吸附性能也越好。因而,微气泡吸附性能显著优于普通气泡。当微气泡上浮过程中,由于表面张力的增加会导致其进一步缩小,其气泡表面单位面积离子浓度也会显著增大, ζ 电位值相应增高;当气泡在水体中上升至表面前,气泡表面的 ζ 电位值将会增加到最大^[9],更有利于提升微气泡对水中颗粒物的吸附性能,可以显著提升颗粒物的浮选效果。

1.1.4 强氧化性

微气泡的强氧化性来源于破裂瞬间产生的羟基自由基等活性氧类物质。由拉普拉斯方程可知,微气泡收缩过程中,过量离子在气液界面聚集,当增压至临界压力时破裂,由于瞬间剧烈变化,界面上释放出化学能,产生大量的活性氧,包括超氧阴离子、过氧化氢、羟基自由基等,从而可以氧化分解有机污染物。Takahashi等^[10]曾用电子自旋共振光谱证实了坍塌的微气泡可产生羟基自由基,在微气泡破裂的瞬间测量到微气泡表面电势的增加。Chu等^[11-13]发现,微气泡可以显著增强臭氧的传质能力和氧化能力。但是,目前微米气泡和纳米气泡哪类更容易产生活性氧的说法还有争议。大多数研究者认为,与纳米气泡相比,微米气泡容易破裂,且更容易产生大量活性氧^[14];有的研究者则认为,纳米气泡尺寸小,更有利于产生大量活性氧^[15]。Ohgaki等^[16]从物理化学角度进行了研究分析,认为纳米气泡界面非常稳定,很难释放出自由基等活性物质。微纳米气泡目前被广泛认为可以作为活性氧的外源性来源,但微纳米气泡与活性氧之间的关系及其作用机制尚未得到很好的解释。

1.2 纳米气泡特性

纳米气泡具有高的界面 ζ 电位, ζ 电位被认为是纳米气泡稳定的重要因素,过高的 ζ 电位,会使界面处产生电荷斥力来防止气泡聚结,因此,纳米气泡可以长期稳定存在于液相中。关于纳米气泡界面稳定性问题,已有学者深入研究。Ushikubo等^[17]认为:纳米气泡的稳定性由带电的气液界面决定,主要是界面处产生的电荷斥力,且电荷斥力能平衡气泡表面张力,从而延缓气泡的收缩或生长,有利于气泡

的稳定;另一方面,溶解氧气的电离能为 13.6 eV,较低的电离能可在气泡表面吸附 OH^- 或对阴离子的亲和力更强,使水溶液中 Zeta 为负值^[18]。在环境应用中,纳米气泡和微米气泡的主要区别为纳米气泡停留时间更长、更稳定,也正是因为过于稳定,有学者认为纳米气泡一般很难在气泡坍塌或破裂时释放羟基自由基。

2 微纳米气泡制备方法

微纳米气泡有多种制备方式,应用最广泛的主要是溶气释气法、分散空气法和电解法,其他还包括超声空化法、热法、醇水替换法、化学反应法以及膜分离法等。近年来,将不同的制备方法组合使用逐渐被重视起来,可有效地提高气泡产量和控制气泡尺寸,适用场景更多样化,制作成本更低,运行能耗更小。由于制备微米气泡过程中不可避免地产生纳米气泡,纳米气泡受到扰动又会聚合形成微米气泡,可控制制备宏量微米气泡或纳米气泡尚有很大难度。因此,本文地制备方法不再区分微米气泡与纳米气泡。以下重点介绍环境工程领域广泛使用的 3 种制备方法。

2.1 溶气释气法

溶气释气法制备:首先通过加压,增加引入气体在水中的溶解度,之后减压释气,从而产生大量微纳米气泡^[19]。溶气释气法产生的微纳米气泡耗能较小、数量大,目前已经被广泛应用到污水的气浮分离、矿山浮选等领域。

2.2 分散空气法

分散空气法制备:通过高速剪切、快速搅拌、水力空化等方式把空气反复剪切、破碎,减小气泡尺寸。在水体中可以稳定产生大量的微气泡,该方法的特点是能耗小、效率高、不产生二次污染,也是常见的气泡产生方式^[20],已被广泛应用在污水的气浮、水体修复和净化等领域。

2.3 电解析法

电解法制备:将正负电极放入水中通电,通过氧化还原反应,在两极产生氢气或氧气微纳米气泡,该方法产生的气泡直径一般在 $20\sim 60\ \mu\text{m}$ ^[21]。电解法制备微纳米气泡存在电极消耗大、电极易污染、产量小等问题,不适合大规模工业应用。

3 微纳米气泡的表征方法

微纳米气泡发现至今,已经在多个领域得到了

广泛应用,但人们对微纳米气泡本身的了解还存在明显不足,诸多问题还存在争议,亟需发展可有效表征微纳米气泡结构和特征的表征方法或手段,以更好地理解和应用微纳米气泡。当前,微纳米气泡表征方法主要是基于传统研究颗粒的表征手段,如原子力显微镜、光学显微镜、和纳米颗粒示踪技术等。考虑到气泡和颗粒的区别、微米气泡与纳米气泡的区别、界面气泡与体相气泡的区别,以及微纳米气泡又会随着外界条件变化适时动态变化,应针对不同场景和目的发展适宜的高分辨率原位或离线的表征方法与手段。

4 微纳米气泡在环境工程领域的应用

当前,环境污染问题已经成为困扰人类的一大难题,微纳米气泡作为一种新型的技术具有优于普通气泡的诸多特性,目前已被广泛应用到环境工程领域中,并表现出优良的技术优势与广阔的应用前景。

4.1 微米气泡的应用

4.1.1 地下水污染修复

地下水污染源复杂、波及区域大、工程修复难度极大。微气泡因其水中停留时间长、传质效率高的特性,已被应用于地下水的原位修复领域,如李恒震^[22]通过设置注水井和抽水机形成地下水流场,通入微气泡后显著提升了有机污染的修复效果。研究表明,微气泡可随水流大范围流动和弥散,可显著提升污染区域溶解氧浓度,有效激活本土微生物,提升水中难降解有机物的去除效果,同时还可作为载体携带和增溶过硫酸盐等化学药剂,减少助溶剂的加入,展现出良好的应用前景。但是,微纳米气泡应用于地下水污染修复仍处于起步阶段,还有待更多的研究和应用案例支撑其产业应用,仍需与现有的修复技术更好地融合。

4.1.2 黑臭水体修复

水体黑臭是溶解氧过低引起的有机物腐败产生的,如能对黑臭水体有效增氧,则可快速减缓或消除这种现象。但是,传统曝气扰动大、充氧效率低,尤其会把底泥搅动起来,实际应用过程中受到很大的限制,而生物生态修复又存在见效慢、抗冲击负荷能力差等问题。微气泡技术的出现,可成功解决上述问题,既能快速高效提高溶解氧水平,从而改善水底的厌氧环境^[19,23],又因尺度小而不扰动底泥,可以

在很短时间内消除水体黑臭。例如,靳明伟等^[24]利用微气泡曝气技术短期内将溶解氧含量从 0.85 mg/L 提高到 7.6 mg/L,底泥厚度减少了 20 cm,成功实现了对水体的修复以及对底泥有机物的消解。

4.1.3 污水水处理

微气泡应用于污水水处理:一方面,基于其强氧化性,可氧化分解很多有机物;另一方面,利用微气泡更小的尺寸、较高的界面电位,用于气浮去除水中的悬浮颗粒物。

微气泡由于破裂瞬间可产生羟基自由基等活性物质,可氧化分解有机污染物,改善废水生化性,且无二次污染,在难降解工业废水处理方面得到了广泛关注。同时,为了进一步强化其氧化性能,往往与紫外、臭氧等强氧化手段耦合使用,可促使微气泡破裂瞬间释放出更多的活性氧类物质。例如,刘树鑫^[25]采用溶气释气法制备微米气泡并用于油墨废水处理,发现气泡破裂产生的羟基自由基可将大分子氧化成小分子,有机物去除率是普通曝气的近 5 倍。

微气泡较高的界面 ζ 电位、较小的尺寸可显著提升对水中带电颗粒的吸附性能。因此,微气泡技术与混凝工艺联用可有效提高气浮效果。例如,杨斌等^[26]利用微气泡气浮预处理造纸废水,显著提升了有机物和悬浮物的去除效果,缩短了水力停留时间,减少了混凝剂的投加量。

4.1.4 土壤修复

由于气体本身弥散性好,微气泡水对土壤颗粒渗透性高、吸附性强,对土壤中的有机污染和重金属污染也具有好的应用潜力。例如,Choi 等^[27]通过使用微气泡土壤洗涤系统来检查油污土壤的处理过程,可有效消除土壤中所含的石油烃;Jenkins 等^[28]将氧气微气泡与微生物降解结合,处理土壤中的对二甲苯污染,发现微纳米气泡在生物降解区的保留时间为 45 min,微生物对氧气的利用率高达 82%,显著减轻了铁氧化造成的土壤堵塞问题。

4.1.5 废气治理

微纳米气泡的吸附捕捉能力与强氧化性使其在废气治理方面展现出良好的应用前景,目前已处于起步阶段。夏华磊等^[29]利用微气泡分散体系处理 NO 气体,脱硝率最高可达 81%。张荣梁等^[30]利用微气泡耦合 Fe_xS 催化氧化去除烟气中 NO,脱硝率最高可达 95.3%。彭芬^[31]研究了微纳米气泡技术

在喷涂废气治理中的应用,发现微气泡可以同时实现喷漆捕捉与废气净化 2 个功能。

4.2 纳米气泡的应用

与微米气泡相比,纳米气泡的应用主要是在医学领域^[32-33],在环境工程领域的应用尚处于起步阶段。近几年,Zhang 等^[34]利用氧纳米气泡改性黏土材料的方法缓解了沉积物-水界面的厌氧/缺氧现象,界面纳米气泡的强效机制,不仅是化学作用,还有系列作用的叠加效应,如氧化后上层底泥的物理阻隔作用和对微生物群落的调控作用,使得缺氧/缺氧现象得到迅速缓解。基于以上研究,Zhang 等^[34]将纳米气泡应用在废水处理中,在光反应系统中加入氧纳米气泡,消耗氧气的过程中,纳米气泡周围的气体平衡困难,这就使得气泡坍塌获得更多的活性氧,进而增强了对土霉素的光降解效率。关于纳米气泡的应用研究目前尚处于起步阶段,主要限制因素是其发生装置要求极高,同时目前已开发出的设备尚不能保证气泡浓度和粒径的稳定。

4.3 其他应用

除了以上领域,微纳米气泡在污泥减量化、杀菌消毒等领域也有研究和应用的报道。随着人们对微纳米气泡基础性质的了解越来越深入,工程案例也越来越多,微纳米气泡在环境工程领域的应用将越来越广泛。

5 结语

微纳米气泡因其区别于传统气泡的诸多特性,展现出独特的物理、化学及生物学效应,并在环境工程领域得到了广泛应用,但仍存在多个有待科学界和产业界共同解决的科学问题和技术难点。

(1)对微纳米气泡的认知大多仍停留在水中停留时间长、界面 ζ 电位高、传质效率高、可释放自由基等特性,对于微纳米气泡的基础物理性质以及整体尺寸效应、界面效应、生物效应等潜在特性的认识还有待深入,微米气泡和纳米气泡的共性和区别应更明确,以更好地理解和应用微纳米气泡。

(2)微纳米气泡的制备应用最广泛的仍是溶气释气法、分散空气法和电解法,但均存在设备结构复杂、气泡稳定性差、能耗高等问题,有待组合多种制备方法或发展新型高效的微纳米气泡发生设备。

(3)微纳米气泡的表征方法主要是原子力显微镜、光学显微镜、纳米颗粒示踪等研究颗粒的表征手

段,易造成气泡数量的高估或者低估,应重点发展针对微纳米气泡的高分辨率原位或离线表征方法与手段,如超声消融法,同时应区别对待微米气泡与纳米气泡、界面气泡与体相气泡的测量与表征。

(4)微纳米气泡在环境工程领域的应用,在地下水修复、土壤修复、废气治理等方面尚处于起步阶段,应用最广泛的是在黑臭水体修复、污废水处理方面,但技术体系仍不完善,与现有技术的协同与融合还有待加强。

(5)纳米气泡技术在废水处理、底泥修复等环境工程领域有了一定的研究进展,也展现出良好的应用前景,但仍存在纳米气泡发生设备要求极高、运行能耗高等问题。因此,应加大对纳米气泡发生技术和设备的研发,以更好地推动纳米气泡技术在环境工程领域的应用。

参考文献

- [1] PARKER J L, CLAESON P M, ATTARD P. Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98 (34): 8468–8480.
- [2] LOU S T, OUYANG Z Q, ZHANG Y, et al. Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics & Nanometer Structures*, 2000, 18(5): 2573–2575.
- [3] ISHIDA N, INOUE T, MIYAHARA M, et al. Nano bubbles on a hydrophobic surface in water observed by tapping-mode atomic force microscopy [J]. *Langmuir*, 2000, 16(16): 6377–6380.
- [4] CHU L B, XING X H, YU A F, et al. Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(10): 1854–1860.
- [5] HASEGAWA H, NAGASAKA Y, KATAOKA H, et al. Electrical potential of microbubble generated by shear flow in pipe with slits [J]. *Fluid Dynamics Research*, 2008, 40(7): 554–564.
- [6] XU Q, NAKAJIMA M, ICHIKAWA S, et al. A comparative study of microbubble generation by mechanical agitation and sonication [J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2008, 9(4): 489–494.
- [7] 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.
- [8] MASAYOSHI T. ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: Electrical properties of the gas-water interface [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005(46): 21858–21864.
- [9] USHIKUBO F Y, FURUKAWA T, NAKAGAWA R, et al. Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010(1): 31–37.
- [10] TAKAHASHI M, CHIBA K, LI P. Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007(6): 1343–1347.
- [11] CHU L B, XING X H, YU A F, et al. Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(10): 1854–1860.
- [12] CHU L B, XING X H, YU A F, et al. Enhanced treatment of practical textile wastewater by microbubble ozonation [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2008, 86(5): 389–393.
- [13] CHU L B, YAN S T, XING X H, et al. Enhanced sludge solubilization by microbubble ozonation [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(2): 205–212.
- [14] WALKER A B, TSOURIS C, DEPAOLI D W, et al. Ozonation of soluble organics in aqueous solutions using microbubbles [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2001, 23(1): 77–87.
- [15] TASAKI T, WADA T, BABA Y, et al. Degradation of surfactants by an integrated nanobubbles/VUV irradiation technique [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(9): 4237–4244.
- [16] OHGAKI K, KHANH N Q, JODEN Y, et al. Physicochemical approach to nanobubble solutions [J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(3): 1296–1300.
- [17] 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(1): 31–37.
- [18] AHMED A K A, SUN C, HUA L, et al. Generation of nanobubbles by ceramic membrane filters: The dependence of bubble size and zeta potential on surface coating, pore size and injected gas pressure [J]. *Chemosphere*, 2018, 203: 327–335. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.157.
- [19] 靳明伟. 超微细气泡水体修复技术研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2008.
- [20] AGARWAL A, NG W J, LIU Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(9): 1175–1180.
- [21] LEE S, SUTOMO W, LIU C, et al. Micro-fabricated electrolytic micro-bubblers [J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2005, 31(6): 706–722.
- [22] 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.
- [23] 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 the Environmental Engineering Division*, 2017(7). DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001216.

(下转第 110 页)

(3)碳酸根离子对臭氧 NBs 和大气泡系统氧化 As(Ⅲ)的效果均具有一定的促进作用。

根据实际工程需要,采用本方法时推荐的最佳工艺参数:臭氧投加量为 2 mg/L、pH 值为 3 和 9、反应时间为 10 min。该工艺处理单位水量的成本主要包括氧气源费用[0.001 元/(m³ 水)]和臭氧发生器消耗电费[0.016 元/(m³ 水),以 1 元/(kW·h)计]。经计算,NBs 氧化 As(Ⅲ)的成本约为 0.017 元/(m³ 水)。

参考文献

- [1] FENDORF S, MICHAEL H, VAN-GEEN A. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in South and Southeast Asia [J]. *Science*, 2010, 328: 1123–1127. DOI: 10.1126/science.1172974.
- [2] ALKA S, SHAHIR S, IBRAHIM N, et al. Arsenic removal technologies and future trends: A mini review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020(1): 123805–12319.
- [3] RODRÍGUEZ-LADO L, SUN G, BERG M, et al. Groundwater arsenic contamination throughout China [J]. *Science*, 2013, 341 (6148): 866–868. DOI: 10.1126/science.1237484.
- [4] AHMED A K A, SUN C Z, HUA L K, et al. Generation of nanobubbles by ceramic membrane filters: The dependence of bubble size and zeta potential on surface coating, pore size and injected gas pressure [J]. *Chemosphere*, 2018, 203: 327–335. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.157.
- [5] ATKINSON A J, APUL O G, SCHNEIDER O, et al. Nanobubble technologies offer opportunities to improve water treatment [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(5): 1196–1205.
- [6] SORLINI S, GIALDINI F. Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine [J]. *Water Research*, 2010, 44 (1): 5653–5659.
- [7] WANG J F, CHEN J G, YU P P, et al. Oxygenation and synchronous control of nitrogen and phosphorus release at the sediment-water interface using oxygen nano-bubble modified material [J]. *Science of the Total Environment*, 2020 (14): 138258–138266.
- [8] KYZAS G Z, BOMIS G, KOSHELEVA R I, et al. Nanobubbles effect on heavy metal ions adsorption by activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019(2): 91–97.
- [9] SILVA R D R, Rodrigues R T, Azevedo A C, et al. Calcium and magnesium ion removal from water feeding a steam generator by chemical precipitation and flotation with micro and nanobubbles [J]. *Environmental Technology*, 2020, 41 (17): 2210–2218.
- [10] QUIÑONES I M B, FLORES J V. Treatment of wastewater with chloroform from an environmental laboratory using air micro-nanobubbles [J]. *Journal of Nanotechnology*, 2018(2): 23–28.
- [11] BATAGODA J H. Decontamination of the Passaic River sediments using ultrasound with ozone nano-bubbles [D]. Newark: New Jersey Institute of Technology, 2018.
- [12] 刘亚敏. 臭氧纳米气泡对水中 As(Ⅲ)氧化性能的研究 [D]. 济南: 山东建筑大学, 2020.
- [13] KHUNTIA S, MAJUMDER S K, GHOSH P. Oxidation of As (Ⅲ) to As (V) using ozone microbubbles [J]. *Chemosphere*, 2014, 97: 120–124. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.046.
- [14] MOHAN D, PITTMAN C U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents——A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007(1): 1–53.
- [15] 潘习习. 微纳米气泡改善工业废水处理效果机理与研究 [D]. 安徽: 安徽工程大学, 2015.
- (上接第 92 页)
- [24] 靳明伟,丁建宁,凌智勇,等. 超微细气泡水体修复技术 [J]. *功能材料与器件学报*, 2008(1): 19–22.
- [25] 刘树鑫. 微纳米气泡处理油墨废水的试验研究 [J]. *供水技术*, 2019, 13(1): 25–27.
- [26] 杨斌,唐向阳,房镇,等. 微纳米气浮工艺在造纸法再造烟叶生产废水预处理的实验研究 [J]. *湖北造纸*, 2014(1): 7–9.
- [27] CHOI H, JUNG J, HAN Y, et al. A study on the treatment of oil contaminated soils with micro-nano bubbles soil washing system [J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2011, 20(10): 1329–1336.
- [28] JENKINS K B, MICHELSEN D L, NOVAK J T, et al. Application of oxygen microbubbles for in situ biodegradation of p-xylene-contaminated groundwater in a soil column [J]. *Biotechnology Progress*, 1993, 9(4): 394–400.
- [29] 夏华磊,孙红蕊,王军,等. 微纳米气液分散体系吸收 NO [J]. *化工环保*, 2019, 39(4): 437–441.
- [30] 张荣梁,孙红蕊,李登新,等. 微纳米气泡耦合 FexS 催化氧化去除烟气中 NO [J]. *化工环保*, 2019, 39(5): 521–525.
- [31] 彭芬. 微纳米气泡技术在喷涂废气治理中的应用 [J]. *中国环保产业*, 2017(5): 35–37.
- [32] ZHANG H, WU H, WANG J, et al. Graphene oxide-BaGdF₅ nanocomposites for multi-modal imaging and photothermal therapy [J]. *Biomaterials*, 2015, 42: 66–77. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2014.11.055.
- [33] SCHUTT E G, KLEIN D H, MATTREY R M, et al. Injectable microbubbles as contrast agents for diagnostic ultrasound imaging: The key role of perfluorochemicals [J]. *Cheminform*, 2010, 42 (28): 3218–3235.
- [34] ZHANG H G, LYU T, BI L, et al. Combating hypoxia/anoxia at sediment-water interfaces: A preliminary study of oxygen nanobubble modified clay materials [J]. *Science of the Total Environment*, 2018(20): 550–560.