

刘汝鹏, 宋依辉, 陈飞勇, 等. 水动力传质在臭氧氧化水处理工艺的研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(2):14-22, 92.

LIU R P, SONG Y H, CHEN F Y, et al. Research progress of hydrodynamic mass transfer in ozonation water treatment process[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(2):14-22, 92.

水动力传质在臭氧氧化水处理工艺的研究进展

刘汝鹏¹, 宋依辉², 陈飞勇^{1,*}, 孙翠珍², 张震², 吴震²

(1. 山东建筑大学资源与环境创新研究院, 山东济南 250101; 2. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101)

摘要 臭氧氧化具有氧化能力强、反应速率快、对环境友好等特点, 在水处理工艺中受到广泛关注。但臭氧在水处理中的应用存在利用率低、能源和运营成本高问题。根据反应器的复杂程度以及规模扩大化应用, 水动力传质技术是提高气液传质和臭氧氧化效率的重要手段, 这已成为臭氧强化传质发展的趋势。文中阐述了传统反应器和微气泡反应器面临的问题, 介绍了基于填料式反应器、振荡流反应器、气-液膜接触器、水动力空化等多种水动力传质技术在臭氧氧化水处理工艺的研究进展, 并讨论了水动力传质技术在臭氧氧化工艺未来的发展方向以及待解决的问题。

关键词 臭氧氧化 水动力 传质 高级氧化工艺 鼓泡塔反应器

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)02-0014-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.02.003

Research Progress of Hydrodynamic Mass Transfer in Ozonation Water Treatment Process

LIU Rupeng¹, SONG Yihui², CHEN Feiyong^{1,*}, SUN Cuizhen², ZHANG Zhen², WU Zhen²

(1. Resources and Environment Innovation Institute, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract Ozonation is widely concerned in water treatment process because of the strong oxidation capacity, fast reaction rate and environmental friendliness. However, the application of ozone in water treatment has problems such as low utilization rate, high energy and operation costs. According to the complexity of the reactor and the scale up application, hydrodynamic mass transfer technology is an important means to improve gas-liquid mass transfer and ozonation efficiency, which has become the trend of ozone enhanced mass transfer development. In this paper, the problems concerning conventional reactors and microbubble reactors are described, the research progress of various hydrodynamic mass transfer technologies in ozonation water treatment process based on packed reactors, oscillatory flow reactors, gas-liquid membrane contactors, hydrodynamic cavitation, etc. are presented. Future directions of hydrodynamic mass transfer technologies in ozonation process and problems to be solved are discussed.

Keywords ozonation hydrodynamic mass transfer advanced oxidation process (AOP) bubble column reactor

臭氧氧化在提高水处理可生化性和难生物降解污染物质去除方面具有巨大潜力, 臭氧在水中可以产生非选择性的强氧化物质——羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 去除有机物的过程中不引入其他化学物

质, 并且生成的产物对环境无污染, 因此, 臭氧氧化在水处理工艺中引起广泛关注。在实际应用过程中, 臭氧接触器通常对深度有较高的要求, 尽管容积会随流量不同而改变, 仍需要达到 7 m 左右的深度, 以保证臭氧从传统扩散器产生的气泡中有效传质^[1]。同时, 臭氧气体必须在现场制备, 性质极不稳定而不能在现场储存, 因而臭氧氧化具有较高的运营成本和电力消耗。使用臭氧氧化工艺的水处理厂, 臭氧氧化成本约占总非泵送能源成本的 14%, 每产生 1 kg 臭氧所消耗电力为 7 ~ 10 $\text{kW}\cdot\text{h}$ ^[2-4]。因此, 提高臭氧传质和利用效率具有十

[收稿日期] 2022-05-01

[基金项目] 山东省住房和城乡建设厅研究开发项目(160698964 9015); 山东省引进顶尖人才“一事一议”项目: 黄河流域(山东)水环境健康关键技术与高端装备研发

[作者简介] 刘汝鹏(1978—), 男, 教授, 博士, 研究方向为水处理技术, E-mail: 13904@sdjzu.edu.cn。

[通信作者] 陈飞勇(1963—), 男, 教授, 博士, E-mail: chenfeiyong@sdjzu.edu.cn。

分重要的经济和现实意义。微气泡的出现在臭氧传质方面展现出一定的优势,然而涉及压缩或超声空化产生微气泡的方法所需的高功率也要求额外的能源投入,能效较低并且为运营成本造成更多的负担。通过改变臭氧水处理过程中的水动力条件,比如产生湍流、改变流速和压力以及气液接触条件等方法,以此来提高臭氧气液传质效率,既不需要额外的化学品投入,也有望不增加过多的能耗成本。近年来,改变水动力条件来提高臭氧氧化效果的反应器陆续被开发出来,这些还在进行中的研究许多没有考虑到具体应用。针对提升臭氧传质与反应效率方法的优势与不足,本文对微气泡反应器、填料式反应器、振荡流反应器、气-液膜接触器、水动力空化反应器等介绍,并展望其发展前景,以期在水动力传质在臭氧氧化水处理工艺中的应用提供一定的理论依据。

1 传统反应器

臭氧鼓泡塔是一种常用的传统臭氧反应器,其曝气方式一般是利用钛盘、钛棒等曝气器向水中注入大气泡,这种气泡的直径较大、在水中上升速度快、气液传质效率较低,因而臭氧的利用率偏低^[5]。从曝气器出来后,反应器中的气流迅速上升,对液体进行简单均质化和混合,臭氧只能在这短暂过程中由气相转移到液相,氧化水中污染物^[6]。工业臭氧氧化反应器由几个串联的隔室组成,每个隔室对应一个鼓泡塔,两种流体同时处于逆流和顺流状态^[7-8]。在工业应用扩大规模时,臭氧鼓泡塔反应器的设计通常需要高径比大于5,或通过大比例回流反应液来提高臭氧利用率,然而大高径比需要占用更多高度或深度的纵向空间,同时这两种方式都会增加施工难度和设施、设备投资建设成本。表1列举了在鼓泡塔反应器中进行的一些臭氧氧化研究。

表1 臭氧氧化鼓泡塔反应器处理废水的研究成果

Tab. 1 Research Results of Ozonation Bubble Column Reactor for Wastewater Treatment

污染物	反应器规格/cm	运行条件	臭氧利用率	参考文献
烷基黄原酸盐	高=70;直径=4.5	pH 值=10;臭氧气体流量=0.4~3.0 L/min;臭氧质量流量=14.7~125.9 mg/min;烷基黄原酸盐质量浓度=160 mg/L	7.2%~51.7%	Fu 等 ^[9]
聚氧乙烯烷基醚	高=114;直径=9.6	臭氧气体流量=0.25~1.0 L/min;臭氧进气质量浓度=10~25 mg/L;聚氧乙烯烷基醚质量浓度=5~30 mg/L	40%~55%	Uchiyama 等 ^[10]
酒厂废水	高=100;直径=10	pH 值=7;臭氧气体流量=5.4 L/min;臭氧质量流量=124.7 mg/min;COD _{Cr} 质量浓度=3~30 g/L	45%~52%	Lucas 等 ^[11]
软木加工水	高=100;直径=10	pH 值=6.45;臭氧气体流量=3.6 L/min;臭氧质量流量=100.1 mg/min;COD _{Cr} 质量浓度=328 mg/L	<12%	Lan 等 ^[12]
偶氮染料	高=200;直径=10	pH 值=4、7、10;臭氧气体流量=15 L/min;臭氧进气质量浓度=0.72 mg/L;偶氮染料质量浓度=50、100、150 mg/L	40%~53% (pH 值=4); 45%~62% (pH 值=7); 61%~70% (pH 值=10)	Bueno 等 ^[13]

由表1可知,为了促进臭氧的传质,臭氧鼓泡塔反应器一般都需要较大的高径比和较高的臭氧浓度。同时,仍有相当一部分臭氧没有被利用而被排放到尾气中,在Fu等^[9]的研究中,经计算,臭氧利用率最大只能达到51.7%左右。如何降低尾气中的臭氧含量,使产生的臭氧得到最大化利用,对降低臭氧氧化工艺的运营成本具有最直接的经济效益。

2 微气泡反应器

相比常规扩散器产生的大气泡,微气泡具有上升速度慢、在水中停留时间长、气液界面面积大等特点。目前对于微纳米气泡的大小还没有形成统一的规定,一般认为微气泡和纳米气泡是尺寸分别小于

100 μm 和 1 μm 的微小气泡^[14]。不同尺寸的气泡特性存在差异,水中的大气泡和微气泡会迅速上升到水面,在水面发生爆裂,大气泡发生这个过程的持续时间为数秒内,微气泡为数分钟。纳米气泡在水中做布朗运动,膨胀和破裂过程均发生在水中,能够持续长达数月^[15]。对于检测到的纳米微粒,很难分辨是纳米气泡还是杂质或纳米液滴,为此已经进行大量试验研究,但关于大量纳米气泡的存在和稳定性仍存在相当大的争议^[16]。纳米气泡的另一个问题是对泵的要求,发生器的所需功率更高,这是传统曝气所不需要的^[17]。到目前为止,有许多市场上出售的纳米气泡发生器,主要用于实验室或小型试验

应用。已经报道了许多产生微气泡的方法,如电解法^[18]、溶解空气浮选法^[19]、文丘里发生器^[20]和气液膜分散法^[21],然而这些方法通常受到生产效率低和不可控因素的限制。压缩减压和气水循环作为两种主流的微气泡和纳米气泡发生器形式,它们都有着很高的功耗。压缩减压型发生器是在中高压下将足量的臭氧气体溶解在水中,形成过饱和溶液,溶液不稳定,气体从水中逸出,产生大量微纳米气泡;而在气水循环型发生器中,臭氧气体被引入水漩涡,形成的大气泡通过漩涡打破转化为微纳米气泡^[17]。声空化法是另一种产生微纳米气泡的技术,尽管该方法广泛用于各种实验室,但由于化学工程、材料科学和声学等不同领域的高成本和专业性知识,该方法很少用于大规模水处理^[22]。声空化法主要通过超声波在液体中传播时,由于膨胀和压缩循环的存在,液体分子之间的距离可能超过临界分子距离,此时会在液体中形成空腔,微气泡由此产生^[23]。然而超声空化的设备投资和运行成本较高,能源效率较低,在声学装置设计和大规模运行时存在较大的难题。近年来由于水动力空化的出现,超声空化的应用受到不小的挑战,尤其在降解废水中复杂分子方面,水动力空化被认为是声空化的一种很好的替代方法,在去除难生物降解有机物时更节能,具有更好的规模放大前景、更高的空化活性和成本效益^[24]。微气泡技术的一个主要挑战就是在不牺牲所需微气泡特性的情况下降低功耗,与压缩减压和声空化方法通常所需的高功耗相比,射流振荡等新方法在降低功耗方面很有前景^[17]。

不可否认,微纳米气泡和声空化法对于传质有较好的促进作用,在实际应用时传质效率并非唯一需要关注的性能指标,投资和运营成本在实际水处理过程中同样十分重要。微纳米气泡发生器和声空化设备在运行时需要较高的压力和电力消耗,对于追求传质效率提升而产生的这一能源消耗问题有望通过水动力传质技术得到解决。

3 水动力传质反应器

3.1 填料式反应器

反应器内填充填料使气体和液体流量分布更加均匀,在臭氧气体和水之间形成更大的接触面积,有助于延长气液接触时间,并增加臭氧气液传质单元^[25]。填料式反应器最初用的是随机填料,它们由

随机倾倒在反应器中的零散结构元件组成,到 20 世纪 80 年代后期才开始有规整填料进入市场,规整填料由波纹金属或塑料板以及金属网制成,这些波纹板和金属网作为组装层块垂直布置在反应器中^[26]。与鲍尔环等随机填料相比,规整填料可以提供更高的容量和界面面积,能使溶液流动分布均匀性更好,不合适的填料会使气泡在填料间堆积形成气液通道,不利于气液传质^[27-28]。

Huang 等^[29]在微气泡臭氧反应器中填充不锈钢丝网(stainless steel wire mesh, SSWM)波纹结构,使得稳定状态下液相臭氧浓度相较于单独使用臭氧提高 14% 左右,表观传质系数高出约 51%,SSWM/臭氧系统运行 6 min 后,·OH 摩尔浓度相较于单独使用臭氧高出 60 μmol/L。Liu 等^[30]研究了填料式反应器对水中痕量有机物的臭氧氧化去除效果,发现与无填料反应器相比,使用填料后臭氧传质系数增加 15%~35%,臭氧和·OH 暴露量分别提高 1.1~2.1 倍和 1.1~1.6 倍,对于反应器中的液相臭氧浓度,熔岩填料>不锈钢鲍尔环填料>不锈钢清洗球>无填料。在促进臭氧从气相到液相的传质方面,熔岩填料显示出相较于不锈钢清洗球和不锈钢鲍尔环更好的性能,这是由于熔岩填料的粒径较小,分散性较强,并且表面不平整,反应器内界面面积较大,内压较高,从而有利于改善臭氧传质。结果表明,在相同的试验条件下,填料的使用不仅将水中有机物的去除率提高了 5%~31%,同时将反应器处理过程中的能耗降低了 5%~48%。Yang 等^[31]对比不同填料的反应器与常规无填料反应器臭氧氧化去除腐植酸(humic acid, HA)的试验研究,发现在达到稳定状态时,熔岩填料鼓泡塔(lava rock packing bubble column, LBC)反应器、金属鲍尔环填料鼓泡塔(metal pall ring packing bubble column, MBC)反应器、无填料鼓泡塔(non-packing bubble column, BC)反应器尾气中的臭氧质量浓度分别为 8.00、9.20、9.70 mg/L,其中 LBC 反应器尾气臭氧浓度最低, MBC 反应器稍高,而 BC 反应器最高。结果显示,填料的使用将臭氧的利用率提高了 5%~16%,但由于填料形状的差异,不同种类的填料对传质效率的提升效果也不尽相同,在该试验中熔岩填料的性能同样优于金属鲍尔环填料。此外,填料式反应器在较低的臭氧投加量下对 HA 去除效率的提升相较于高臭氧投加量时更加明显,臭氧投加量为 200.0 mg/(L·h)

时,去除率提升 1%~6%,而臭氧投加量为 33.3 mg/(L·h)时,去除率提升 19%~26%。综上,填料式反应器相较于传统反应器可将臭氧利用率提高 5%~31%,能耗成本下降 5%~48%,具有显著的提升效果。

填料式反应器在化工领域已有广泛应用,但在增强臭氧传质和氧化效率方面的研究目前还较少。填料式反应器的关键点在于填料的选择,目前的研究显示熔岩填料的性能优于金属鲍尔环填料,而在相同臭氧条件下其他填料的性能还需要进一步的研究比较。填料式反应器随机填料和规整填料的传质系数已有多种预测模型,模型方程主要依赖于理论建模和半经验方法的组合,有些特定常数参数需要针对填料进行单独测定,要实现能够预测一般填料几何结构的传质系数的最终模型还有很长的路要走,因此,难以应用于填料的筛选工作^[26]。市面上可以用作填料的产品种类繁多,这是填料式反应器的优势,同时增加了优异性能填料筛选工作的难度。

3.2 振荡流反应器

振荡流反应器在气液传质方面显示出良好的性能,相关研究主要集中于氧气与水的传质,而在强化臭氧气液传质方面的研究近几年才陆续出现。振荡流反应器是在圆柱形容器中周期性布置一系列挡板,将容器划分为多个单元,液体的振荡流动由安装于反应器一端的波纹管或活塞运动产生^[32]。反应器通过振荡流动和挡板设计的相互作用形成涡流与剪切,导致气泡发生聚集和破裂,从而增强气液传质效率^[33]。不同的挡板形状、振荡频率以及振幅都会对涡流的大小和强度产生影响。

振荡挡板反应器(图 1)作为一种多相混合技术,通过流体振荡与分布在细长柱体中的周期性限制挡板产生涡流混合,对增加不混溶相(气液或液液)之间的接触非常有效。Al-Abduly 等^[34]研究发现,半间歇条件下,振荡挡板反应器的臭氧气液传质效率明显优于传统鼓泡塔与曝气生物滤池,分别是其传质效率的 3 倍和 5 倍,但由于气体流态的变化,振荡挡板反应器对反传质的提升效果随气体流量的增大而下降。Graca 等^[35]设计出采用平滑周期收缩的振荡流反应器(图 2),研究显示,振荡频率和振幅的增加都有助于提升传质效率,二者几乎具有同等

的重要性。随着雷诺数($1\,000 \leq Re \leq 3\,000$)的增加,传质系数 $k_L a$ 持续增大,且无论反应器中水流处于何种状态,传质效率的提升相对于填料式和鼓泡塔反应器均十分显著。Pereira 等^[36]将多孔振荡挡板(multiorifice baffled column, MOBC)反应器配备不同孔径挡板进行对比分析,结果表明,平均气泡大小强烈依赖于挡板的孔径设计,而在流体振荡强度对平均气泡大小的影响方面没有观察到相关性。Lucas 等^[37]通过 MOBC 臭氧氧化处理对羟基苯甲酸,降解率相较鼓泡塔提升 20%,可以观察到反应器中的气液混合流振荡时外观呈现乳白色,在没有振荡的情况下变得完全透明。

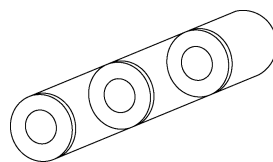


图 1 振荡挡板反应器示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of Oscillatory Baffle Reactor

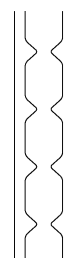


图 2 周期性收缩振荡流反应器示意图

Fig. 2 Schematic Diagram of Periodic Contraction Oscillatory Flow Reactor

振荡流反应器的挑战在于挡板设计和性能表征,几何形状的不同会对压力损失、能量耗散产生影响,不同的挡板形状对于多相混合、剪切等特定的需求呈现出独特的应用优势,尽管在常规挡板基础上涌现出不少新颖的挡板设计,如单螺旋、双螺旋结构等,然而在流体力学和定量方面的研究仍有待加强,需要对振荡流反应器的性能进行量化分析。

3.3 气-液膜接触器

使用膜促进无气泡的气液接触是将气态臭氧引入水溶液的新兴方法,又称为臭氧膜接触器,在水处理臭氧氧化工艺中是一种很有前途的技术。利用多孔或非多孔疏水膜充当气相和液相之间的屏障,主要通过扩散进行传质,而不是从一个相分散到另一个相,这个过程不产生气泡,主要驱动力是浓度梯

度^[38]。在现有的气-液膜接触器几何形状中,包括平板膜、螺旋缠绕膜、旋转环型膜和管状膜,目前只有中空纤维、单管和平板接触器被考虑用于臭氧膜接触^[39]。需要注意的是,跨膜压力必须仔细设置,以避免起泡和润湿问题。

Stylianou 等^[40]使用陶瓷膜接触器进行臭氧氧化试验,通过硅烷法对陶瓷膜表面进行改性以增加其疏水性,避免毛细作用力导致水渗透到孔隙中降低气体传质效率。结果显示,在相对较低的流速下,臭氧全部溶解在水中,实现了无泡臭氧氧化,溶解臭氧质量浓度达到 3.8 mg/L,通过 KI 法测定气相中的剩余臭氧浓度接近于 0。Sabelfeld 等^[41]采用聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 螺旋中空纤维膜接触器进行了脱盐水吸收臭氧试验,结果表明,与线性纤维相比,中空纤维的螺旋状缠绕结构使得臭氧通量提高了 7 倍,这是由于在纤维内腔中产生了二次流,且在纤维外壳处产生了正交流。Chan 等^[42]使用了一种先进的臭氧膜接触器处理难降解内分泌干扰物 (endocrine disrupting compounds, EDCs),能够在小于 3 min 的停留时间内将水中的 EDCs 完全转化。在此过程中膜分布器产生较小的气泡并进行充分的混合,多孔陶瓷膜提供气相和液相的接触面,这些条件使得膜接触器具备优秀的传质性能。膜接触器结构如图 3 所示,臭氧气体通过多孔不锈钢膜分布器进行供气,内部同心插入陶瓷管,粗陶瓷颗粒是陶瓷管的结构主体,表面覆有一层薄薄的大比表面积的涂层,用作膜接触器,反应发生在膜分布器和接触器之间的环形区域,沉积在陶瓷管内表面的薄沸石膜最终将水与反应分离。随着 20 世纪 90 年代开始研究臭氧膜接触器,实验室规模的试验活动仍在进行^[43-44]。然而,到目前为止,还没有报道大规模臭氧膜接触器的设计和运行情况。过去几年聚合物膜在水处理和一些工业领域得到应用,相关研究^[45]表明,聚合物膜不适合与氧化剂进行长时间接触,因为臭氧是一种强氧化物质,容易氧化有机和聚合物材料,只有化学惰性材料 (如陶瓷膜) 可用于这些应用。与传统的聚合物膜相比,陶瓷膜具有许多优点,比如:相对较窄的孔径分布和较高的孔隙率 (约 50%),这对更好的分离特性和更高的通量有影响;相当高的机械稳定性,允许施加更高的压力;较高的化学稳定性,从而延长膜的使

用寿命,并允许在处理水的 pH 范围更广的情况下使用。迄今为止,关于使用陶瓷膜在不产生气泡情况下进行臭氧传质的研究还很少^[46-47]。臭氧膜接触器的优势在于能够最大化利用产生的臭氧,臭氧利用率高达 99%,降低臭氧氧化工艺的运营成本。在液相流量和臭氧转移量相同的条件下,使用微孔曝气盘的传统反应器体积要比平板膜接触器大一个数量级,比中空纤维膜接触器大两个数量级^[48]。

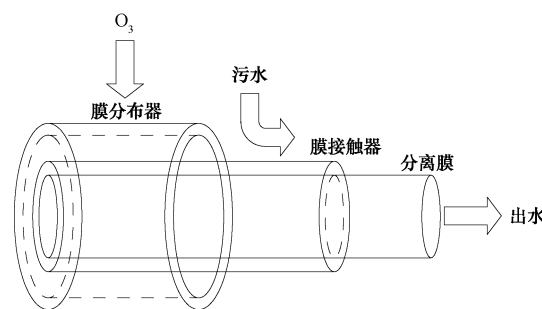


图 3 膜接触反应器结构示意图^[42]

Fig. 3 Diagram of Membrane Contactor Structure^[42]

开发更高效的膜材料是目前需要克服的一个重要挑战,疏水膜必须采用涂层或接枝技术制造,这可能导致复杂的改性路线和化学品的使用。在工业规模上的应用对膜的长期稳定性也有很高的要求,大部分用于臭氧接触的聚合物膜如果持续暴露于臭氧中,其性能都会发生变化,聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 表面与臭氧反应会产生过氧化物,聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 与臭氧长时间接触也会降低传质效率,相比之下 PTFE 在长时间运行后依旧能够保持更好的稳定性和更高的通量^[49]。使用膜接触器进行臭氧氧化增加了工艺投资建设成本,但通过将臭氧损失限制在接近 0 的水平,可以使运营成本显著降低,如何制造出价格合理、性能优良的设备模块,是膜接触器大规模应用的重要前提。

3.4 水动力空化反应器

水动力空化是一种发生于特定的条件下且较为复杂的流体动力学现象,可以通过液体收缩产生,例如文丘里管、孔板等^[50]。当液体经过的管径收缩时,液体的速度增加,同时压力下降,如果节流使收缩点周围的压力降低到空化临界压力以下 (通常是介质在工作温度下的蒸气压),则会产生数百万个空腔。在收缩的下游一侧,随着液体射流膨胀,压力恢复,高能量密度的空腔塌陷,在其周围产生瞬时的

高温高压,并且常伴随高速微射流和剧烈的冲击波,也导致 $\cdot\text{OH}$ 的产生^[51]。下游的湍流强度取决于收缩口的几何形状以及液体流态,在经过特殊设计后可以产生类似于声空化的条件,而所需的能量却低很多。

Carvalho 等^[52]比较文丘里管(图4)和气泡扩散器的臭氧-水质,发现气泡扩散器在 20 min 内产生 0.15 mg/L 的臭氧,而文丘里管产生的臭氧质量浓度高达 0.87 mg/L,相较于气泡扩散器高出约 5 倍。Rojas 等^[53]将非处方药粉碎溶解在水中,配置磺胺甲恶唑、双氯芬酸钠、布洛芬质量浓度分别为 7、13、10 mg/L 的合成废水,用文丘里管进行臭氧气液混合处理,在连续流最佳条件下,磺胺甲恶唑、双氯芬酸钠、布洛芬去除率分别达到 80.90%、84.38%、44.26%。结果表明,使用文丘里管进行臭氧气液混合处理,可作为这些药物废水处理的一种替代方案。目前使用最为广泛的偶氮染料占据全球染料生产的 50% 以上,然而除了复杂的芳香酸和磺酸外,氮氮双键的存在使得偶氮染料在自然界难以处理^[54]。Lakshmi 等^[55]通过文丘里管进行水动力空化,同时与其他氧化剂(H_2O_2 、KPS 和 Fenton)联合使用对偶氮染料酸性紫-7 进行降解,结果显示,这种组合处理的方式对于降解酸性紫-7 染料具有有效性,其中 Fenton 与水动力空化的组合处理效果最为显著,在优化条件下,水动力空化单独处理的脱色率为 18.58%,而水动力空化与 Fenton 联合处理的最大脱色率可以达到 95.08%。空化处理一方面促使 $\cdot\text{OH}$ 产生,推动染料更快地降解;另一方面,局部湍流的存在有助于降低传质阻力,提高氧化剂的利用率。Barik 等^[56]通过孔板(图5)进行水动力空化,强化 UV+臭氧降解对氯邻氨基苯酚,从而实现 96.85% 的对氯邻氨基苯酚降解和 73.6% 的 TOC 去除。研究表明,孔板水动力空化的反应效率更高,与超声空化相比更节能。Arbab 等^[57]对比了单独使用纳米二氧化钛催化剂的光催化工艺以及光催化与孔板联用工艺去除活性黑 5 的过程,结果显示,在二者对于污染物的去除效率相同的情况下,单独光催化工艺成本是联用工艺的 7 倍^[58]。

空化过程本身对有机物具有降解能力,与臭氧的结合可进一步降低处理成本,这使得臭氧水动力空化方法能够与传统水处理方式竞争。水动力空化

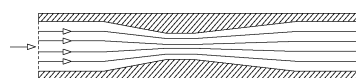


图4 文丘里管示意图

Fig. 4 Schematic Diagram of Venturi Tube

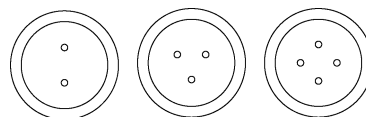


图5 不同孔板示意图

Fig. 5 Schematic Diagram of Different Orifice Plates

的能量转换效率远高于超声空化,实现扩大化也更简单。在扩大过程中,水泵作为最昂贵的设备对系统成本的影响最大,为实现完全有效的空化,必须选择恰当的水泵,提供满足系统要求的压力和流量。

3.5 其他水动力传质反应器

利用水动力方法促进臭氧气液传质方面的研究层出不穷,除上述几种主流的水动力传质技术外,出现了很多新颖独特的设计思路,尽管采用的技术原理不同,但都能实现对于臭氧气液传质的促进效果。

Barlak 等^[59]采用如图6所示射流回路反应器(jet loop reactor, JLR)促进臭氧的气液传质,来自循环泵的液体与来自另一管路的臭氧气体通过喷嘴一并喷入引流管中,双相混合流沿引流管向下流动,在触及反应器底板后转而从引流管外侧上升,以此进行循环接触。在相同的条件下, JLR 的体积传质系数为 0.540 min^{-1} ,而传统鼓泡塔的体积传质系数为 0.246 min^{-1} 。结果显示, JLR 具有更高的体积传质系数,并且不随臭氧气体流量而发生变化。刘新宇等^[60]通过螺旋状叠加排列星形不锈钢片的方式制作出一种静态混合器,布置于射流器出口处,臭氧气

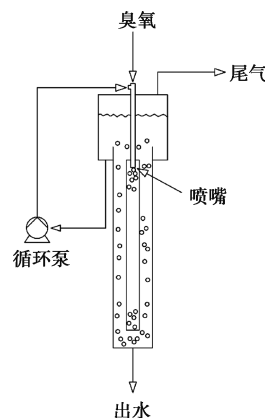


图6 射流回路反应器示意图^[59]

Fig. 6 Schematic Diagram of Jet Loop Reactor^[59]

体与液体混合后经过螺旋流道时,在剧烈湍流与强剪切力作用下能够充分溶解。结果表明,该静态混合器所能实现的最终液相臭氧饱和质量浓度更高,是微孔曝气法的 1.53 倍,·OH 浓度提高 73.4%。Zhu 等^[61]先用曝气盘将臭氧进行气液混合,混合后的流体通过高压泵注入管式陶瓷膜内部,利用高流速下的液相湍流打破臭氧气泡,促进臭氧从气相到液相的传质。结果表明,达到平衡后,出水和浓水中液相臭氧浓度与·OH 浓度均明显高于传统鼓泡塔反应器。

4 展望

臭氧水动力传质反应器无论是单独使用还是与其他高级氧化工艺有效结合,在降解各种废水的有机污染物方面都具有十分广阔的应用前景。由于不同类型水动力传质反应器的操作和几何参数不同,很难确定哪种臭氧水动力传质方式最佳。对于特定的臭氧水动力传质系统,传质特性和降解效率是各种操作参数综合作用的结果,因此,有必要探索每种系统配置的最佳操作条件。水动力传质反应器的优势在于运行过程中无需额外的能源消耗、设备复杂程度低、进行工业规模放大时较容易。同时,也存在实际应用较少,缺乏运营管理经验,很多研究还只是停留在实验室研究阶段等问题。尽管臭氧水动力传质系统具有更高的能源效率、更低的运行成本,是一种适合高难度废水处理和消毒的方法,但在工业应用之前还有很长的路要走,为此提出以下建议。

(1)深入研究臭氧水动力传质的微观机理和污染物的分解途径,提高污染物去除率,完善臭氧氧化反应器理论解析。

(2)应进一步探讨臭氧水动力传质与其他高级氧化工艺相结合的协同效应和机理,搭建高效、广谱、绿色催化臭氧高级氧化系统。

(3)不同臭氧水动力传质系统的比较应基于相同的臭氧气相浓度、污染物类型等基础条件。

(4)水动力传质反应器大部分研究仍处于实验室规模,只有少量中试规模的尝试,因此,有必要通过合适的设计将臭氧水动力传质反应器扩大到工业规模。

(5)需要根据污染物的浓度和类型对臭氧水动力传质反应器进行经济和能效评估,经济评估应考

虑多个方面,包括电费、药剂费、维护成本和臭氧水动力系统的建设成本等。

参考文献

- [1] ZHANG J, TEJADA-MARTÍNEZ A E, ZHANG Q, et al. Evaluating hydraulic and disinfection efficiencies of a full-scale ozone contactor using a RANS-based modeling framework [J]. *Water Research*, 2014, 52: 155–167. DOI: 10.1016/j.watres.2013.12.037.
- [2] SANTANA M V E, ZHANG Q, MIHELICIC J R. Influence of water quality on the embodied energy of drinking water treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(5): 3084–3091.
- [3] 解方. 臭氧/微电解协同预处理印染废水研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
XIE F. Study on pretreatment of dyeing wastewater by ozonated internal electrolysis process [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020.
- [4] TRIPATHI S K, BHARDWAJ N K, GHATAK H R. Developments in ozone-based bleaching of pulps [J]. *Ozone-Science & Engineering*, 2020, 42(2): 194–210.
- [5] 卢浩, 常莎, 陈思莉, 等. 微米臭氧曝气深度处理工艺的最优曝气孔径研究[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(9): 47–50.
LU H, CHANG S, CHEN S L, et al. Optimum ozone aeration aperture in advanced micron aeration treatment [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(9): 47–50.
- [6] RODRIGUES C S D, BORGES R A C, LIMA V N, et al. *p*-Nitrophenol degradation by Fenton's oxidation in a bubble column reactor [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 206: 774–785. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.11.032.
- [7] LE S N, LAPLANCHE A, MARTIN N, et al. Modelling of ozone transfer in a bubble column [J]. *Water Research*, 1993, 27(6): 1071–1083.
- [8] TIWARI G, BOSE P. Determination of ozone mass transfer coefficient in a tall continuous flow counter-current bubble contactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 132(1): 215–225.
- [9] FU P, FENG J, YANG T, et al. Comparison of alkyl xanthates degradation in aqueous solution by the O₃ and UV/O₃ processes: Efficiency, mineralization and ozone utilization [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 81: 128–134. DOI: 10.1016/j.mineng.2015.08.001.
- [10] UCHIYAMA T, KOBAYASHI H, ZNAD H T, et al. Dynamic performance of ozonation treatment for nonionic surfactants (polyoxyethylene alkyl ether) in a bubble column reactor [J]. *Ozone-Science & Engineering*, 2007, 29(1): 65–72.
- [11] LUCAS M S, PERES J A, LAN B Y, et al. Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor [J]. *Water Research*, 2009, 43(6): 1523–1532.

- [12] LAN B Y, NIGMATULLIN R, PUMA G L. Ozonation kinetics of cork-processing water in a bubble column reactor [J]. *Water Research*, 2008, 42 (10/11): 2473–2482. DOI: 10.1016/j.watres.2008.01.030.
- [13] BUENO T J L, NAGALLI A, PASSIG F H, et al. Influence of pH and concentration on the decolorization and degradation of BR red azo dye by ozonation [J]. *Acta Scientiarum Technology*, 2018, 40; e35436. DOI: 10.4025/actascitechnol.v40i1.35436.
- [14] SERIDOU P, KALOGERAKIS N. Disinfection applications of ozone micro- and nanobubbles [J]. *Environmental Science; Nano*, 2021, 8(12): 3493–3510.
- [15] 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; 40–51. DOI: 10.1016/j.cis.2017.06.011.
- [16] NIRMALKAR N, PACEK A W, BARIGOU M. On the existence and stability of bulk nanobubbles [J]. *Langmuir*, 2018, 34 (37): 10964–10973.
- [17] KHUNTIA S, MAJUMDER S K, GHOSH P. Microbubble-aided water and wastewater purification: A review [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2012, 28 (4/5/6): 191–221. DOI: 10.1515/revce-2012-0007.
- [18] SAKAI O, KIMURA M, SHIRAFUJI T, et al. Underwater microdischarge in arranged microbubbles produced by electrolysis in electrolyte solution using fabric-type electrode [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93 (23): 231501. DOI: 10.1063/1.3006348.
- [19] TAKAHASHI T, MIYAHARA T, MOCHIZUKI H. Fundamental study of bubble formation in dissolved air pressure flotation [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1979, 12(4): 275–280.
- [20] FENG Y, MU H, LIU X, et al. Leveraging 3D printing for the design of high-performance venturi microbubble generators [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(17): 8447–8455.
- [21] XIE B Q, ZHOU C J, SANG L, et al. Preparation and characterization of microbubbles with a porous ceramic membrane [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2021, 159; 108213. DOI: 10.1016/j.cep.2020.108213.
- [22] GOGATE P R, PANDIT A B. Engineering design methods for cavitation reactors II: Hydrodynamic cavitation [J]. *AIChE Journal*, 2000, 46(8): 1641–1649.
- [23] RAJORIYA S, CARPENTER J, SAHARAN V K, et al. Hydrodynamic cavitation: An advanced oxidation process for the degradation of bio-refractory pollutants [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2016, 32(4): 379–411.
- [24] GAĞOL M, PRZYJAZNY A, BOCZKAJ G. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation-A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338; 599–627. DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.049.
- [25] TAN L S, SHARIFF A M, LAU K K, et al. Factors affecting CO₂ absorption efficiency in packed column: A review [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(6): 1874–1883.
- [26] FLAGIELLO D, PARISI A, LANCIA A, et al. A review on gas-liquid mass transfer coefficients in packed-bed columns [J]. *ChemEngineering*, 2021, 5 (3): 43. DOI: 10.3390/chemengineering5030043.
- [27] MARCIA S, DEMONTIGNY D, TONTIWACHWUTHIKUL P. Liquid distribution of MEA in random and structured packing in a square column [J]. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 1155–1161.
- [28] DESHPANDE S S, WALKER J, PRESSLER J, et al. Effect of packing size on packed bubble column hydrodynamics [J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 186; 199–208. DOI: 10.1016/j.ces.2018.04.045.
- [29] HUANG X, QUAN X, CHENG W, et al. Enhancement of ozone mass transfer by stainless steel wire mesh and its effect on hydroxyl radical generation [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2020, 42(4): 347–356.
- [30] LIU Z, YANG X, DEMEESTERE K, et al. Insights into a packed bubble column for removal of several ozone-persistent TrOCs by ozonation: Removal kinetics, energy efficiency and elimination prediction [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275; 119170. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119170.
- [31] YANG X T, LIU Z, MANHAEGHE D, et al. Intensified ozonation in packed bubble columns for water treatment: Focus on mass transfer and humic acids removal [J]. *Chemosphere*, 2021, 283; 131217. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131217.
- [32] FERREIRA A, ADESITE P O, TEIXEIRA J A, et al. Effect of solids on O₂ mass transfer in an oscillatory flow reactor provided with smooth periodic constrictions [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 170; 400–409. DOI: 10.1016/j.ces.2016.12.067.
- [33] AHMED S M R, PHAN A N, HARVEY A P. Mass transfer enhancement as a function of oscillatory baffled reactor design [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2018, 130; 229–239. DOI: 10.1016/j.cep.2018.06.016.
- [34] AL-ABDULY A, CHRISTENSEN P, HARVEY A, et al. Characterization and optimization of an oscillatory baffled reactor (OBR) for ozone-water mass transfer [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2014, 84; 828–829. DOI: 10.1016/j.cep.2014.03.015.
- [35] GRACA C A L, LIMA R B, PEREIRA M F R, et al.

- Intensification of the ozone-water mass transfer in an oscillatory flow reactor with innovative design of periodic constrictions; Optimization and application in ozonation water treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124412. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124412.
- [36] PEREIRA F M, SOUSA D Z, ALVES M M, et al. CO₂ dissolution and design aspects of a multiorifice oscillatory baffled column[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(44): 17303–17316.
- [37] LUCAS M S, REIS N M, PUMA G L. Intensification of ozonation processes in a novel, compact, multi-orifice oscillatory baffled column[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 296: 335–339. DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.050.
- [38] SCHMITT A, MENDRET J, ROUSTAN M, et al. Ozonation using hollow fiber contactor technology and its perspectives for micropollutants removal in water: A review[J]. Science of the Total Environment, 2020, 729: 138664. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138664.
- [39] BEIN E, ZUCKER I, DREWES J E, et al. Ozone membrane contactors for water and wastewater treatment: A critical review on materials selection, mass transfer and process design[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127393. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127393.
- [40] STYLIANOU S K, SZYMANSKA K J, KATSOYIANNIS I A, et al. Novel water treatment processes based on hybrid membrane-ozonation systems: A novel ceramic membrane contactor for bubbleless ozonation of emerging micropollutants[J]. Journal of Chemistry, 2015, 214927. DOI: 10.1155/2015/214927.
- [41] SABELFELD M, GEISSE S U. Effect of helical structure on ozone mass transfer in a hollow fiber membrane contactor[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 574: 222–234. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.10.056.
- [42] CHAN W K, JOUET J, HENG S, et al. Membrane contactor/separator for an advanced ozone membrane reactor for treatment of recalcitrant organic pollutants in water[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2012, 189: 96–100. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.01.023.
- [43] GOTTSCHALK C, BEUSCHER U, HARDWICK S, et al. Production of high concentrations of bubble-free dissolved ozone in water[J]. Solid State Phenomena, 1998, 65/66: 59–62. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.65-66.59.
- [44] GUHA A K, SHANBHAG P V, SIRKAR K K, et al. Multiphase ozonolysis of organics in wastewater by a novel membrane reactor[J]. AIChE Journal, 1995, 41(8): 1998–2012.
- [45] SANTOS F R A D, BORGES C P, FONSECA F V R D. Polymeric materials for membrane contactor devices applied to water treatment by ozonation[J]. Materials Research, 2015, 18(5): 1015–1022.
- [46] STYLIANOU S K, KOSTOGLU M, ZOUBOULIS A I. Ozone mass transfer studies in a hydrophobized ceramic membrane contactor: Experiments and analysis [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(28): 7587–7597.
- [47] STYLIANOU S K, SKLARI S D, ZAMBOULIS D, et al. Development of bubble-less ozonation and membrane filtration process for the treatment of contaminated water[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 492: 40–47. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.05.036.
- [48] PINES D S, MIN K N, ERGAS S J, et al. Investigation of an ozone membrane contactor system [J]. Ozone: Science & Engineering, 2005, 27(3): 209–217.
- [49] SCHMITT A, MENDRET J, BROSILLON S. Evaluation of an ozone diffusion process using a hollow fiber membrane contactor [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2022, 177: 291–303. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.11.002.
- [50] GOGATE P R, PANDIT A B. A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2005, 12(1): 21–27.
- [51] 王泽鹏, 边昭斌, 苗展丽, 等. 文丘里管水力空化反应器空化流场特性分析[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2019, 40(1): 99–104.
- WANG Z P, BIAN Z B, MIAO Z L, et al. Analysis of cavitation flow field characteristics of Venturi tube hydraulic cavitation reactor [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2019, 40(1): 99–104.
- [52] CARVALHO H C, MELO M S, LIMA C J, et al. Effectiveness of ozone-liquid mass transfer aiming ozone therapy[C]. Toronto: World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-19387-8_311.
- [53] ROJAS D I, ACEVEDO A L, MUNOZ F. Study of continuous ozonation using a venturi system of an effluent contaminated with pharmaceuticals: Ibuprofen, sodium diclofenac and sulfamethoxazole [J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2015, 18(2): 233–238.
- [54] CHUNG K T. Azo dyes and human health: A review [J]. Journal of Environmental Science and Health Part C-Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews, 2016, 34(4): 233–261.
- [55] LAKSHMI N J, GOGATE P R, PANDIT A B. Treatment of acid violet 7 dye containing effluent using the hybrid approach based on hydrodynamic cavitation [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 153: 178–191. DOI: 10.1016/j.psep.2021.07.023.
- [56] BARIK A J, GOGATE P R. Degradation of 4-chloro 2-aminophenol using a novel combined process based on hydrodynamic cavitation, UV photolysis and ozone [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 30: 70–78. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.11.007.

(下转第 92 页)

- Committee of *Monitoring and Analysis Methods of Water and Wastewater*. Monitoring and analysis methods of water and wastewater [M]. 4th Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [12] ZOU J T, LI Y M. Anaerobic fermentation combined with low-temperature thermal pretreatment for phosphorus-accumulating granular sludge: Release of carbon source and phosphorus as well as hydrogen production potential [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 18–26. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.06.060.
- [13] SANCHEZ J B, VUONO M, DIONISI D. Model-based comparison of sequencing batch reactors and continuous-flow activated sludge processes for biological wastewater treatment [J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2021, 144: 107127. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2020.107127.
- [14] 高俊贤, 阮智宇, 徐科威, 等. 臭氧氧化工艺对污水处理厂二级出水的处理特性 [J]. *环境工程*, 2020, 38(7): 88–92, 18.
GAO J X, RUAN Z Y, XU K W, et al. Characteristics of ozone oxidation process on treatment of secondary effluent of wastewater treatment plant [J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(7): 88–92, 18.
- [15] ZHU G, PENG Y, LI B, et al. Biological removal of nitrogen from wastewater [J]. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology*, 2008, 192: 159–195. DOI: 10.1007/978-0-387-71724-1_5.
- [16] XIANG S Y, LIU Y H, ZHANG G M, et al. New progress of ammonia recovery during ammonia nitrogen removal from various wastewaters [J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2020, 36(10): 144. DOI: 10.1007/s11274-020-02921-3.
- [17] 罗晓通, 林衍, 王晓杰, 等. 水解-ABR-前置缺氧-两级 A/O-混凝处理制药废水 [J]. *中国给水排水*, 2019, 35(20): 85–91.
LUO X T, LIN Y, WANG X J, et al. Treatment of pharmaceutical wastewater by combined process of hydrolytic acidification, ABR/pre-anoxia, two-stage A/O, and coagulation sedimentation [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(20): 85–91.
- [18] JIANG Y, SHI X, NG H Y. Aerobic granular sludge systems for treating hypersaline pharmaceutical wastewater: Start-up, long-term performances and metabolic function [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125229. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125229.
- [19] 李鸽, 任宇婷, 林衍. 铁碳微电解-UASB-A/O-混凝工艺处理制药废水 [J]. *中国给水排水*, 2017, 33(2): 82–86.
LI G, REN Y T, LIN Y. Treatment of pharmaceutical wastewater by combined process of iron-carbon micro-electrolysis, UASB, A/O, coagulation and sedimentation [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(2): 82–86.
- [20] ZHANG L, PENG Y, SODA S, et al. Molecular-level characterization of stratified extracellular polymeric substances of anammox sludge and its adsorption preference to refractory dissolved organic matter [J]. *Energy*, 2020, 213: 118818. DOI: 10.1016/j.energy.2020.118818.
- [21] LAKSHMINARASIMMAN N, QUINONES O, VANDERFORD B J, et al. Biotransformation and sorption of trace organic compounds in biological nutrient removal treatment systems [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 640: 62–72. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.145.
- [22] WINOGRADOW A, MACKIEWICZ A, PEMPKOWIAK J. Seasonal changes in particulate organic matter (POM) concentrations and properties measured from deep areas of the baltic sea [J]. *Oceanologia*, 2019, 61(4): 505–521.

(上接第 22 页)

- [57] ARBAB P, AYATI B, ANSARI M R. Reducing the use of nanotitanium dioxide by switching from single photocatalysis to combined photocatalysis-cavitation in dye elimination [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 121: 87–93. DOI: 10.1016/j.psep.2018.10.012.
- [58] 韩桂华, 侯进军, 赵志伟, 等. 节流口内空化流体的湍动特性 [J]. *哈尔滨理工大学学报*, 2021, 26(6): 66–72.
HAN G H, HOU J J, ZHAO Z W, et al. Turbulence characteristics of cavitating fluid in orifice [J]. *Journal of Harbin University of Science and Technology*, 2021, 26(6): 66–72.
- [59] BARLAK M S, DEGERMENCI N, CENGİZ I, et al. Comparison of phenol removal with ozonation in jet loop reactor and bubble column [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104402. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104402.
- [60] 刘新宇, 张博文, 崔政伟. 新型静态混合器强化臭氧水产生羟基自由基 [J]. *食品与机械*, 2021, 37(11): 1–5, 240.
LIU X Y, ZHANG B W, CUI Z W. Enhancing hydroxyl radical production in ozone water by new type static mixer [J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(11): 1–5, 240.
- [61] ZHU S, CHENG G, QUAN X J, et al. Intensification of ozone mass transfer and generation of hydroxyl radicals by ceramic membrane [J]. *Ozone-Science & Engineering*, 2022, 44(4): 1960149. DOI: 10.1080/01919512.2021.1960149.