

# 不同制备方式臭氧水溶解规律及喷雾特性研究

何华名<sup>1</sup>, 栗亚飞<sup>1</sup>, 耿鑫辉<sup>1</sup>, 安星辰<sup>1</sup>, 宋卫堂<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国农业大学 水利与土木工程学院, 北京 100083; 2. 农业部设施农业工程重点(综合)实验室, 北京 100083)

**摘要:** 为了探索结构简单、溶解效率高的臭氧水制备方式以及臭氧水喷施过程中的损耗规律, 研究 4 种制备方式和 3 种溶液 pH 值对臭氧水浓度和稳定性的影响以及不同喷雾粒径、水温、pH 值对臭氧水喷雾特性的影响。结果表明: 4 种气液混合方式的溶解效率由高到低为: 微纳米气泡 > 气液混合泵 > 砂芯曝气头 > 文丘里, 曝气 5min 后臭氧浓度分别达到 8.26, 5.54, 3.84, 0.26 mg·L<sup>-1</sup>, 除文丘里外, 其余 3 种制备方式制得的臭氧水稳定性无明显差异; 调节 pH 值是一种简单有效的提高臭氧水稳定性的方法, pH=3 时, 半衰期长达 1h; 臭氧水的喷雾特性受到喷头、喷雾粒径、初始臭氧水浓度、水温、pH 值、外界温湿度等多因素的影响, 同一喷头, 喷雾粒径越大, 臭氧损耗越小。在本试验条件下, 臭氧剩余率多集中在 20%~35% 之间。

**关键词:** 臭氧; 臭氧水浓度; 溶解; 衰减; 喷雾粒径

DOI: 10.3969/j.issn.1000-1700.2013.05.032

中图分类号: S477.9; R187

文献标识码: A

文章编号: 1000-1700(2013)05-0678-05

## On Different Ozone Water Generation Systems and Its Spray Characteristics

HE Hua-ming<sup>1</sup>, LI Ya-fei<sup>1</sup>, GENG Xin-hui<sup>1</sup>, AN Xing-chen<sup>1</sup>, SONG Wei-tang<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Water Resources and Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Agricultural Engineering in Structure and Environment, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Recently, the use of ozone water is rapidly expanding in agricultural production. It's important to explore simply structured ozone water generation system with high dissolution efficiency and to detect the spray characteristics of ozone water. This present research investigated the impact of four generation systems, three pH levels on ozone dissolution and decomposition properties, and effect of spray droplet size, temperature and pH on the dissolved ozone concentration of spray droplets. The results indicated that among four kinds of generation systems, dissolution efficiency of micro-nano bubbles system was the highest followed by gas-liquid mixing pump, and then sand aerator, Venturi was the lowest. After aeration of 5 min, dissolved ozone concentration of four generation systems reached to 8.26, 5.54, 3.84, 0.26 mg·L<sup>-1</sup> respectively. There was no significant difference in stability of generated ozone water between three systems beside Venturi. Regulating pH of solution is a simple and efficient way to improve the stability of ozone water. Half life of ozone water was extended to 1h, when pH of water was reduced to 3.0. The spray characteristics of ozone water were related to various factors, including nozzle structure, spray droplet size, initial ozone concentration, water temperature, pH, room temperature and humidity and other external factors. Using the same nozzle, the remaining rate of ozone concentration increased with decreasing droplet size. Under the experimental conditions, the remaining rate of ozone concentration was from 20% to 35%.

**Key words:** ozone; ozone water concentration; dissolution; decomposition; spray droplet

臭氧具有略次于氟的强氧化能力, 其杀菌作用快速、广谱<sup>[1]</sup>, 且杀菌处理后无残留<sup>[2]</sup>, 是一种理想的绿色消毒剂。臭氧水是将高浓度的臭氧气体通入水中制成的水溶液, 比气态臭氧具有更强的杀菌消毒功能和分解催化作用<sup>[3]</sup>, 广泛应用于水处理、水产养殖、食品消毒等领域。近年来, 国内外研究者将臭氧水用于农业生产中病害防治<sup>[4-6]</sup>, 取得了初步成效。郑亮<sup>[7]</sup>研究发现微纳米气泡臭氧水对两种番茄气传病害病原菌具有很好的杀灭效果; FUJIWARA 等<sup>[8]</sup>研究表明喷雾臭氧水可以在一定程度上控制黄瓜白粉病。由此可见, 臭氧水喷施在防控温室气传病害上具有很大的潜力, 可以大大减少农药的使用, 减轻环境污染。

臭氧水中浓度和有效溶解效率受水温、pH 值、臭氧量、气液比、气液混合方式等多因素的影响<sup>[9]</sup>。关于气液混合方式, 前人研究多集中于工业废水处理方面, 常用的混合方式有鼓泡扩散设备、涡轮混合器、文丘里和静态混合器、填料塔等<sup>[10]</sup>。这些装置在工业生产上显示良好的处理效果, 但由于设备大型、运行成本高, 不适于农业

收稿日期: 2013-08-30

基金项目: “十二五”国家“863”计划项目(2013AA103004); “十二五”国家科技支撑计划项目(2011BAD12B01-A)

作者简介: 何华名(1990-), 女, 中国农业大学硕士研究生, 从事温室设施园艺环境方面研究。\* 通讯作者 Corresponding author: 宋卫堂(1968-), 男, 中国农业大学教授, 博士, 从事设施园艺栽培技术与设备研究。

生产。此外,在臭氧水喷施过程中,由于喷出雾滴体积较小,比表面积变大,水中溶解的臭氧容易逸出,造成有效浓度的下降<sup>[11]</sup>,因此要提高臭氧水喷施的防控效率还需研究其喷洒特性。为此,本试验采用4种制备装置(微纳米气泡装置、气液混合泵、砂芯曝气头、文丘里)以及3种pH值(3.0,5.0,7.0)进行臭氧水的制备,研究其对臭氧溶解和衰减的影响;另外,研究了不同的喷雾粒径、水温以及pH值对臭氧水喷雾过程中浓度损耗的影响,以期为臭氧水喷施防控温室气传病害提供技术指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器

臭氧发生器(北京国泉臭氧发生器公司 GQ-TGI):搪瓷单管式水冷式,臭氧产量  $10\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ 。微纳米气泡发生器[本洲(北京)纳米科技有限公司]:处理水量  $2\sim 3\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ,功率  $0.37\text{kW}$ 。微纳米气泡是指直径  $\leq 50\mu\text{m}$  的微小气泡,与普通微小气泡相比,微纳米气泡在水中上升缓慢,能够在水中停留更长的时间。气液混合泵(南方泵业有限公司 200Y-1DS):流量  $1\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ,功率  $0.55\text{kW}$ 。气液混合泵的吸气口通过负压作用吸入气体,高速旋转的泵叶轮将液体与气体混合搅拌,在泵内加压混合。砂芯曝气头:圆柱形曝气头,底面直径  $2.5\text{cm}$ ,柱高  $2.5\text{cm}$ 。气体通过曝气头变为小气泡扩散到水中,增大了气液接触面积。文丘里(ATP-800):可调比例式文丘里。配套水泵参数,流量  $3.6\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ,功率  $0.37\text{kW}$ 。文丘里是利用水在管道中流动时,装置变径产生真空抽吸作用而将臭氧吸入混合。喷雾装置:喷头采用 LECHLER 系列喷头,配套水泵为可调压力式水泵,压力范围为  $0\sim 1.0\text{MPa}$ 。

### 1.2 方法

1.2.1 不同制备方式臭氧溶解与衰减的试验 微纳米气泡装置结构如图1,其他3种制备方式结构如图2。试验以氧气为臭氧发生器气源;臭氧发生器通过循环水降温;调节臭氧发生器出口气流量为  $0.4\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ;储液桶中为  $15\text{L}$  自来水,pH值  $7.1\pm 0.1$ ,EC值  $(0.60\pm 0.02)\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,水温为  $(20\pm 1)^\circ\text{C}$ 。具体试验流程为:打开臭氧发生器开关预热  $5\text{min}$ ;打开氧气瓶开关,调节减压阀使氧气压力为  $0.2\text{MPa}$ ;打开气液混合装置开始曝气,在不同的时间点取样采用碘量法测定臭氧水浓度。

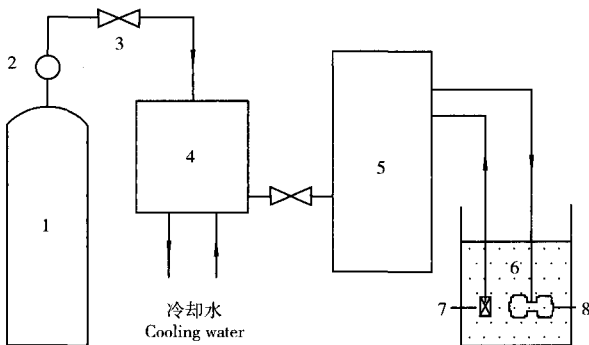


图1 微纳米气泡臭氧水制备装置示意图  
1.氧气瓶;2.压力表;3.流量计;4.臭氧发生器;5.微纳米气泡发生装置主体;  
6.储液池;7.单向阀;8.曝气头

图1 微纳米气泡臭氧水制备装置示意图

1.Oxygen bottle; 2.Piezometer; 3.Flometer; 4.Ozonator; 5.Micro/nano bubbles generator; 6.Water tank; 7.Inlet valve; 8.Aerator

Figure 1 Schematic diagram of micro/nano bubbles ozone water generating system

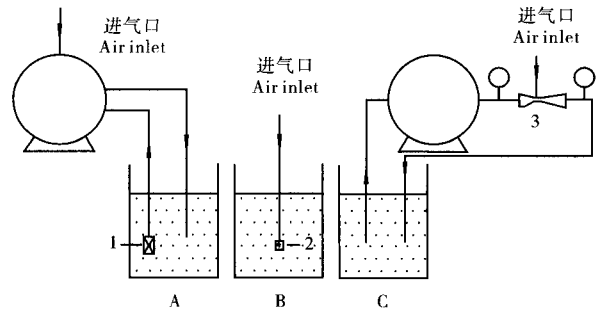


图2 其他3种方式臭氧水制备装置示意图  
1.单向阀;2.砂芯曝气头;3.文丘里;A.气液混合泵装置;  
B.砂芯曝气装置;C.文丘里装置

图2 其他3种方式臭氧水制备装置示意图

1.Inlet valve; 2.Sand aerator; 3.Venturi; A.Gas-liquid mixing pump device; B. Sand aerator device; C.Venturi device

Figure 2 Schematic diagrams of three generating systems

1.2.2 不同pH值对臭氧溶解与衰减的试验 采用气液混合泵装置,通过添加HCl调节储液桶中水的pH值分别为: $3.0\pm 0.1$ , $5.0\pm 0.1$ , $7.0\pm 0.1$ 。控制臭氧发生器出口气流量为  $0.4\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,水量  $15\text{L}$ ,水温  $(20\pm 1)^\circ\text{C}$ ,进行曝气试验,在不同的时间点取样测定水中的臭氧浓度。

1.2.3 不同喷雾粒径、水温及pH值喷雾雾滴中臭氧浓度的试验 试验设置  $\text{pH}=2.0$  和  $\text{pH}=3.0$  两个pH值梯度,水温  $28\sim 29^\circ\text{C}$ 、 $24\sim 26^\circ\text{C}$ 、 $20\sim 21^\circ\text{C}$  和  $15\sim 16^\circ\text{C}$  共4个温度梯度,所用喷雾装置如图3。喷雾所用臭氧水使用气液混合泵制备,浓度控制在  $3.0\sim 6.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。连接好喷雾装置后,打开水泵,臭氧水由进水口进入泵内,一部分通过喷头

喷出,未能及时喷出的一部分由回水口回流入储液桶。待喷雾稳定后(开机后约3s),将雾滴收集于1000mL的大烧杯中,喷头至水面的距离控制在5cm,按照碘量法测定储水桶和烧杯中收集雾滴的臭氧浓度。通过调节水泵上的压力阀改变喷头压力以及更换不同规格的喷头,实现喷雾粒径的变化。试验环境为空气湿度(50±10)%,空气温度(34±2)℃。臭氧浓度的剩余率为:

$$r = C_1 / C_2 \times 100\%$$

式中:  $C_1$  为烧杯中收集雾滴的臭氧浓度(mg·L<sup>-1</sup>);  $C_2$  为储液桶中水溶液的臭氧浓度(mg·L<sup>-1</sup>)。

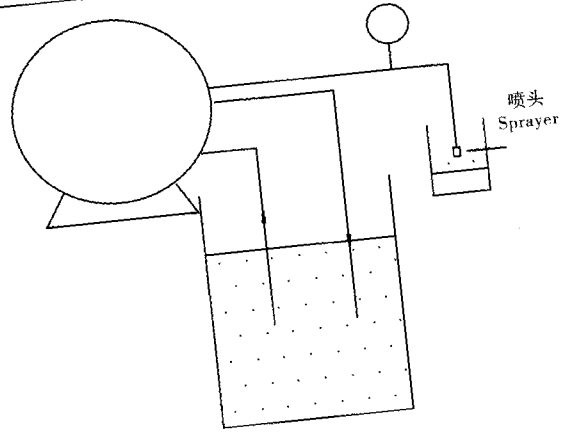


图3 喷雾装置示意图  
Figure 3 Schematic diagram of spraying system

## 2 结果与分析

### 2.1 不同制备方式对臭氧溶解与衰减的影响

由图4和图5可知,随着曝气时间的增加,各组臭氧浓度都不断增加,其中以微纳米气泡装置浓度增加最快,以文丘里装置浓度增加最慢,1min后文丘里装置臭氧水浓度达到稳定,不再增加。曝气5min后,微纳米气泡、气液混合泵、砂芯曝气头、文丘里装置达到的臭氧水浓度分别为8.26,5.54,3.84,0.26mg·L<sup>-1</sup>。臭氧在水中不稳定,曝气结束后,各组臭氧水浓度不断下降,浓度较高的臭氧水,在初期衰减较快,之后衰减速度逐渐减缓。由图6可知,微纳米气泡、气液混合泵与砂芯曝气头3种装置浓度拟合直线的斜率近乎相等,可见3组臭氧水衰减规律一致,文丘里装置由于臭氧浓度较低,分解较慢。试验结果表明,不同制备方式的臭氧溶解效率不同,由高到底依次为:微纳米气泡>气液混合泵>砂芯曝气头>文丘里,但是不同制备方式制得的臭氧水稳定性无明显差异。

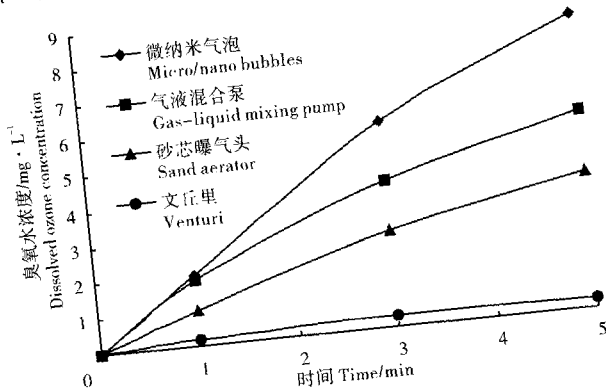


图4 不同制备方式的臭氧溶解曲线  
Figure 4 Dissolution property of ozone water generated by four systems

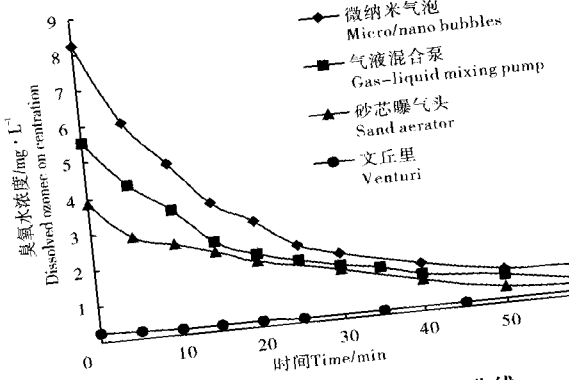


图5 不同制备方式的臭氧衰减曲线  
Figure 5 Decomposition property of ozone water generated by four systems

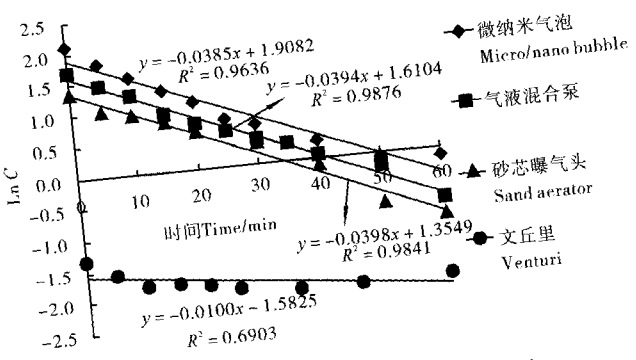


图6 不同混合方式臭氧水的分解规律  
Figure 6 Decomposition rate of ozone water generated by different systems

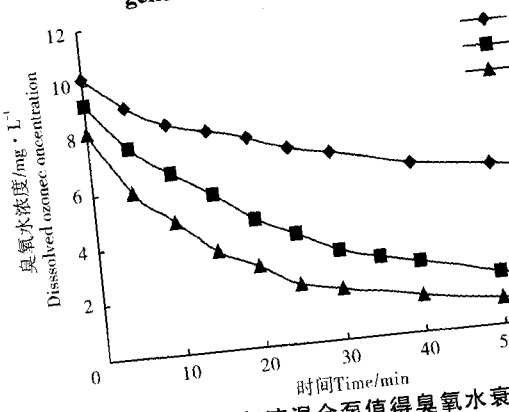


图7 不同pH值对气液混合泵值得臭氧水衰  
Figure 7 Decomposition properties of ozone water generated by gas-liquid pump at different pH values

### 2.2 不同 pH 值对臭氧溶解与衰减的影响

由图 7 可知,降低溶液的 pH 值可在一定程度上提高臭氧的溶解度。采用气液混合泵曝气 5min 后,得到的臭氧浓度分别为 5.87,4.81,5.54mg·L<sup>-1</sup>,相对于 pH=7 的水溶液,pH=3 处理组臭氧浓度提高 0.33mg·L<sup>-1</sup>,而 pH=5 处理组的臭氧浓度没有提高。由图 8 可知,臭氧水衰减速度为 pH=7>5>3。通过调节 pH 值,臭氧水的半衰期不断延长,pH=7 时,半衰期在 10~15min 左右;pH=5 时,半衰期延长至 20~25min;pH=3 时,半衰期长达 1h 之久。由试验结果可以看出,在一定范围内降低 pH 值可以有效提高臭氧水的稳定性。

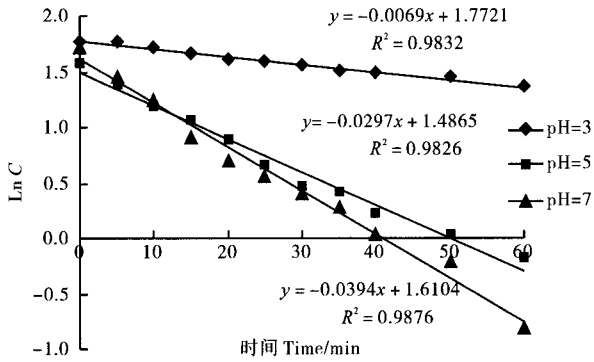


图 8 不同 pH 值气液混合泵制得臭氧水的分解规律  
Figure 8 Decomposition rate of ozone water generated by gas-liquid pump at different pH

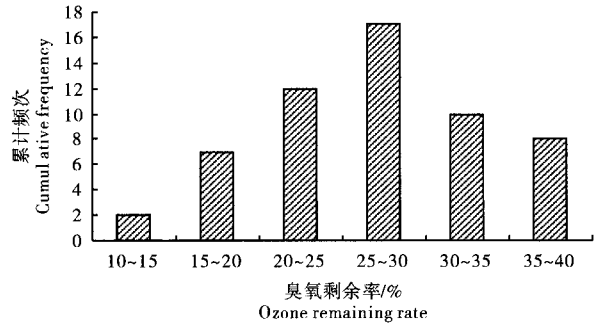


图 9 臭氧剩余率统计数据  
Figure 9 Statistical data of ozone remaining rates

### 2.3 不同喷雾粒径、pH 值、水温对喷雾浓度的影响

由表 1 可知,随着喷雾粒径的变大,臭氧剩余率变化规律并不明显,分析原因是不同型号的喷头,喷头的结构不同对臭氧剩余率也有影响。对于同一喷头 IDK120-03,压力由 0.5MPa 降到 0.3MPa 和 0.2MPa,喷雾粒径逐渐增大,在同一条件下,臭氧剩余率随之逐渐增大。由此可见,喷头型号和喷雾粒径均会影响臭氧浓度的剩余率,同一喷头,喷雾粒径越大,臭氧剩余率越大。比较 pH=2 和 pH=3 的数据,发现两者无明显区别。比较各温度组之间的数据,发现多数情况下,随着温度的上升,雾滴中臭氧剩余率下降,因为温度升高会导致臭氧稳定性降低,有更多的臭氧分解或者从溶液中逸出。由图 9 可知,喷雾试验中 70%的臭氧剩余率集中在 20%~35%之间。

表 1 不同喷雾粒径、pH 值及水温下的臭氧剩余率

Table 1 Effects of spray droplet size, pH and water temperature on dissolved ozone concentration

喷雾条件	喷头型号	ST110-03	ST110-05	IDK120-03	IDK120-04	IDK120-03	IDK120-03	IDK120-04
喷雾条件	喷雾压力 /MPa	0.3	0.2	0.5	0.5	0.3	0.2	0.2
	喷雾粒径 /μm	154	197	298	340	387	448	495
pH=2	T=15~16 °C	24.45	29.22	30.14	26.24	35.41	37.08	37.57
	T=20~21 °C	23.89	26.14	27.30	28.54	32.03	32.59	35.73
	T=24~26 °C	28.03	29.01	18.34	12.92	21.48	24.83	15.37
	T=28~29 °C	32.43	25.82	25.07	23.27	28.73	33.80	26.73
pH=3	T=15~16 °C	34.43	28.61	24.72	28.75	29.81	39.25	34.64
	T=20~21 °C	28.78	24.39	23.08	18.11	29.67	35.07	35.85
	T=24~26 °C	15.76	18.56	14.24	17.66	17.58	23.64	20.66
	T=28~29 °C	24.40	25.18	20.78	33.76	25.32	35.39	31.67

## 3 结论与讨论

臭氧属于难溶于水的气体。因此,结构简单、混合效率高的臭氧混合溶解设备是实现臭氧高效利用的关键。微纳米气泡技术是一项新兴技术,形成气泡为纳米级别,因此可以提高臭氧在水中具有很高的溶解度。LI PAN 等<sup>[12]</sup>研究发现微纳米气泡技术大大提高了臭氧的传质效率,KOBAYASHI 等<sup>[13]</sup>比较微纳米气泡与普通气泡的臭氧溶解效率,同样发现,微纳米气泡可以使臭氧在水中溶解的更充分,与本试验研究一致。但微纳米气泡发生装置价格较高,对于农业生产来说成本过高。本次试验中,文丘里显示了较差的溶解性能,pH=3时臭氧浓度仅为1.14mg·L<sup>-1</sup>。

曹广斌等<sup>[14]</sup>采用CFD的模拟方法对射流器进行尺寸参数优选,臭氧溶解的质量浓度最高达 $0.15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;宋卫堂等<sup>[14]</sup>通过文丘里采用臭氧对营养液消毒,营养液中臭氧含量达 $0.7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,与本试验数据相似。目前文丘里广泛应用于废水处理领域,分析原因:一方面是废水处理中,文丘里与其他混合方式结合使用,另一方面,评价臭氧在水中溶解性能的指标有传质效率(MTE)和臭氧溶解效率( $\eta_{of}$ ),传质效率与臭氧溶解效率之差表征被处理水中杂质及微生物等所消耗的臭氧数量,文丘里的溶解效率低但传质效率高,适于废水处理及营养液消毒。由于臭氧水的有效浓度在喷雾过程中有损耗,砂芯曝气头所达到的浓度偏低,综合各方面因素,农业生产中,推荐使用气液混合泵作为臭氧水的制备方式。另外,降低溶液的pH值也可以提高臭氧的溶解效率,这与方敏等<sup>[15]</sup>的研究结果相同。在实际生产中,环境温度随天气、季节等因素变化较大,调节水温的方式相对困难,降低水溶液的pH值是一种提高臭氧水稳定性简单有效的方法。

农业生产中小雾滴的喷洒效果更好,但同时产生漂移的可能性也大。FUJAWARA等<sup>[8]</sup>研究臭氧水的喷雾特性,发现雾滴粒径越小,臭氧浓度损耗越大,这与本试验研究内容相似。因此,在保证喷雾效果的前提下,应尽量选择喷雾粒径大的喷头以保证臭氧的有效浓度。影响臭氧浓度剩余率的因素很多,pH值、水温、初始臭氧水浓度、外界环境温湿度、喷洒距离等均会产生或大或小的影响,实际生产中,多种因素也不易控制,通过试验所得的统计数据,70%的臭氧剩余率集中在20%~35%之间,因此可以根据实际喷洒浓度和剩余率推算出制备臭氧水的浓度范围。

4种制备方式中,以微纳米气泡装置的臭氧溶解效率最高,其次为气液混合泵、砂芯曝气头、文丘里。在一定范围内,降低溶液的pH值可以大大提高臭氧水的稳定性。臭氧水的喷雾特性受到多方面因素的影响,在同一喷头下,喷雾粒径越大,臭氧浓度损耗就越小。在本试验条件下,臭氧浓度的剩余率多集中在20%~35%之间。

#### 参考文献:

- [1] GUZEL-SEYDIM Z B, GREENE A K, SEYDIM A C. Use of ozone in the food industry [J]. LWT—Food Science and Technology, 2004, 37(4): 453–460.
- [2] 王书文, 刘庆玉. 微间隙板式高频臭氧发生器性能试验[J]. 沈阳农业大学学报, 2005(2): 202–205.
- [3] 郑露, 陈昭斌, 许欣. 臭氧水的制备及其杀灭微生物效果与机制研究现状[J]. 现代预防医学, 2010(15): 2918–2919.
- [4] 宋卫堂, 王成, 侯文龙. 紫外线-臭氧组合式营养液消毒机的设计及灭菌性能试验[J]. 农业工程学报, 2011(2): 360–365.
- [5] 王晓青, 曹金娟, 郑建秋, 等. 臭氧防治植物病害的研究进展[J]. 中国植保导刊, 2011(4): 17–19.
- [6] GRAHAM T, ZHANG P, WOYZBUN E, et al. Response of hydroponic tomato to daily applications of aqueous ozone via drip irrigation[J]. Scientia Horticulturae, 2011, 129(3): 464–471.
- [7] 郑亮. 微纳米气泡臭氧水防治温室气传病害的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2013.
- [8] FUJIWARA K, FUJII T. Effects of spraying ozonated water on the severity of powdery mildew infection on cucumber leaves [J]. Ozone: Science and Engineering, 2002, 24(6): 463–469.
- [9] 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(3): 12–14.
- [10] 朱佳, 王劲松. 废水臭氧接触反应装置的传质过程[J]. 环境保护, 1999(9): 14–16.
- [11] FUJIWARA K, FUJII T. Research note: Effects of ozonated water spray droplet size and distance on the dissolved ozone concentration at the spray target[J]. Ozone: Science and Engineering, 2004, 26(5): 511–516.
- [12] LI P, TSUGE H. Ozone transfer in a new gas-induced contactor with microbubbles [J]. Journal of chemical engineering of Japan, 2006, 39(11): 1213–1220.
- [13] KOBAYASHI F, IKEURA H, OHSATO S, et al. Disinfection using ozone microbubbles to inactivate *Fusarium oxysporum* F sp. *melonis* and *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum* [J]. Crop Protection, 2011, 30(11): 1514–1518.
- [14] 曹广斌, 贾惠文, 蒋树义, 等. 循环水养鱼系统中臭氧射流混合设备设计与性能测试[J]. 农业工程学报, 2011(10): 73–78.
- [15] 方敏, 沈月新, 方竞, 等. 臭氧水稳定性的研究[J]. 食品科学, 2002(9): 39–43.