综论

非均相催化臭氧化水中药物与个人护理品的研究进展

刘汝鹏¹,张 震²,孙翠珍^{2*},王国秀²,杨璐冰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: 药物和个人护理用品(PPCPs)是一类新兴的有机污染物,与常见的污染物相比,在水环境中浓度很低, 但化学结构复杂,种类多,性质差异大,具有毒性,常规处理技术很难完全去除。非均相催化臭氧化技术具有 固相催化剂可回收重复利用、二次污染少的优点,已在 PPCPs 领域得到广泛关注。总结了非均相催化臭氧化技 术降解 PPCPs 时常遵循的表面反应机理、自由基反应机理、协同反应机理;进一步阐释了自由基反应机理中的 4 种途径;简要介绍了不同因素对 PPCPs 降解的影响,总结了非均相催化臭氧化在 PPCPs 治理领域的应用进展; 提出了非均相催化臭氧化技术存在的问题,展望了其未来研究方向及应用前景。 关键词:催化臭氧化;非均相催化;药物和个人护理品;催化机理;因素 **中图分类号:** X703; O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 03-0469-12

Research progress of oxidation of pharmaceuticals and personal care products in water by heterogeneous catalytic ozonation

LIU Rupeng¹, ZHANG Zhen², SUN Cuizhen^{2*}, WANG Guoxiu², YANG Lubing², WU Zhen²

(1. Resources and Environment Innovation Institute, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, Shandong, China;
2. School of Municipal & Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, Shandong, China)

Abstract: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) are a new type of organic pollutants. Compared with common pollutants, PPCPs have a low concentration in the aquatic environment but a complex chemical structure, various types, large difference in properties, and toxicity. Conventional treatment techniques are difficult to completely remove them. Heterogeneous catalytic ozonation technology has been widely concerned in the PPCPs field because of its advantages of recycling and reuse of solid phase catalyst and less secondary pollution. The surface reaction mechanism, free radical reaction mechanism and synergistic reaction mechanism of heterogeneous catalytic ozonation technology for degradation of PPCPs are summarized. The four ways in the free radical reaction mechanism are further explained. The effects of different factors on the degradation of PPCPs are briefly introduced, and the application progress of heterogeneous catalytic ozonation in the treatment of PPCPs is reviewed. The problems existing in heterogeneous catalytic ozonation technology pointed out and its future research direction and application prospect are forecasted.

Key words: catalytic ozonation; heterogeneous catalysis; pharmaceuticals and personal care products; catalytic mechanism; factors

随着物质水平的提高,药物和个人护理用品 (PPCPs)被人们大量使用,使得 PPCPs分布范围极 广,在水环境中的存在越来越普遍,检出频率及浓 度不断增加。PPCPs 作为新兴污染物(ECs),是指 包括人畜使用的药物和护理品在内的多种化学物质 的总称。人畜服用药物后,难以代谢,部分会进入 水环境中;部分药物及其降解产物进入环境后可能 诱导发生基因突变,从而危害生态中动植物、人类 和环境微生物。目前,去除水中 PPCPs 是水处理领域的研究难题^[1-2]。常见的 PPCPs 污染物见表 1。

表 1	常见的 PPCPs 污染物
Table 1	Common PPCPs pollutants

用途	结构种类	代表污染物	
解热镇痛药	芳基丙酸类	布洛芬、萘普生、酮洛芬	
抗生素	乙酰苯胺类	扑热息痛、非那西汀	
	芳基乙酸类	双氯芬酸、吲哚美辛	
	水杨酸类	阿司匹林、贝诺酯	
	磺胺类	磺胺甲噁唑、磺胺甲嘧啶	
	喹诺酮类	环丙沙星、诺氟沙星	
	β-内酰胺类	青霉素类、头孢类	
	四环素类	四环素、土霉素	
	大环内酯类	红霉素、阿奇霉素	
降血脂药物	贝特类	苯扎贝特、非诺贝特	
	他汀类	洛伐他汀、辛伐他汀	
抗抑郁药物	5-HT 再摄取抑制剂类	氟西汀	

PPCPs 一般具有难生物降解的性质,在传统水处理工艺(沉淀、过滤、生物处理等)中不能被有效去除。非均相催化臭氧化技术是一种绿色高级氧化工艺,具有催化剂易被分离回收、二次污染少等优点。近几年的研究和实践证明,非均相催化臭氧化可将 PPCPs 部分或完全矿化,是有效去除 PPCPs的主要技术方向。

非均相催化臭氧化 PPCPs 的反应机理和反应途 径复杂,且受到多种因素或条件的影响,实际应用 中可以与其他工艺耦合或联用提高反应效率和去除 效果。本文归纳了非均相催化臭氧化技术在 PPCPs 治理领域的研究进展,对未来 PPCPs 或 ECs 去除研 究和应用工作具有重要的意义。

1 非均相催化臭氧化机理

 O_3 具有强 Lewis 碱的性质,可通过化学吸附和 物理吸附而被吸附在催化剂表面活性位点上。 O_3 吸 附主要以物理吸附为主,一是利用催化剂表面的指 向性剩余力场来吸附 O_3 ;二是通过静电引力使 O_3 上末端氧原子被两相界面上质子化羟基($-OH_2^+$) 上的 H⁺吸附,或者 O_3 末端氧原子与 $-OH_2^+$ 形成氢键 而被吸附^[3]。化学吸附是通过 O_3 与催化剂表面的 Lewis 酸位点结合生成表面氧原子(*O)而实现的。

非均相催化剂是非均相催化臭氧化技术的核 心,可提高 O₃溶解度,也能促进 O₃分解产生活性 氧物种(ROS)^[4]。非均相催化剂表面可能具有过 渡金属(Fe、Al、Mn、Cu、Co等)位点、氧空位 (晶格缺陷)、Lewis 酸位点、含氧基团(表面羟基、 羰基、酮基)等活性位点。某些催化剂还具有疏水 基团,对抗生素等弱极性分子有很强的吸附作用。

非均相催化臭氧 PPCPs 的反应主要为表面反应、自由基反应以及协同反应。

1.1 表面反应机理

表面反应机理如图 1 所示。催化剂具有较大的 比表面积,一方面吸附污染物;另一方面表面过渡 金属具有 d 层空轨道,而大多数有机物具有苯环和 不饱和键等富电子基团,可被吸附到表面活性位点, 通过配位键对电子云的诱导效应,形成一种亲核性 螯合物,降低了活化能;然后 O₃通过环加成、亲核 加成、亲电取代、氧化还原反应降解有机物。且催 化剂表面反应速率被吸附速率所控制^[5-8]。



图 1 表面反应机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of surface reaction mechanism

发生表面反应时,有机物被吸附到催化剂表面, 并使得有机物吸附速率与氧化速率大致相等。 BETANCUR-CORREDOR 等^[9]利用催化臭氧化过程 (COP)氧化布洛芬(IBP),发现在 MnO₂-CuO/ γ-Al₂O₃表面上存在 IBP 连续吸附和氧化的动态平 衡, IBP 副产物易被吸附在催化剂表面。

表面反应过程中一般很少产生 ROS, 而通过 O₃ 直接反应降解有机物。叔丁醇是一种常见的•OH 猝灭剂,能抑制•OH 反应,但可提高溶解 O₃ 的浓度, 利于催化剂表面的 O₃ 直接氧化反应。IKHLAQ 等^[10] 利用沸石 COP 氧化扑热息痛(ACT),发现叔丁醇 不影响 ACT 氧化,说明•OH 反应基本不起作用;另 外,•O₂也产生得很少,证实了沸石难以促进 ROS 的产生;沸石具有催化活性是因为 ACT 被吸附后降 低了活化能,然后通过催化剂表面的 O₃ 直接氧化反 应降解。

1.2 自由基反应机理

在 COP 中主要是通过自由基反应去除有机物, 而自由基产生途径有很多争议,主要有表面羟基途 径、氧空位途径、表面氧原子途径、氧化还原对途径。 自由基反应可通过•OH 或•O₂等降解 PPCPs, 一般来说,通过•OH 氧化最为常见。SUN 等^[11]发现, MnO_x/SBA-15 对降固醇酸(CA)及中间体的吸附很 小, MnO_x/SBA-15 使得•OH 大量产生,提高了 CA 的矿化度,但没有使 CA 降解率提高,因为 CA 的 降解主要通过水中的 O₃直接氧化降解;而 CA 降解 后的中间体主要通过•OH 去除。但降解某些药物 PPCPs 时,•O₂在自由基反应中占主导作用。XU 等^[12] 利用 MnO₂-NH₂-GO 催化氧化头孢氨苄时发现,•O₂ 比•OH 的作用更大,Mn³⁺/Mn⁴⁺作为活性位点与 O₃ 反应促进了•O₂产生,增强了电子转移反应。

催化剂可能同时具有氧空位、表面羟基、氧化 还原对等活性位,通过多种途径产生•OH 和•O₂来降 解 PPCPs。XIE 等^[13]利用 CeO_x@SiO₂的 COP 氧化 磺胺,发现磺胺矿化度显著提高,这得益于惰性 Si—OH 对壳层诱导的 O₃转移通道的增强和氧空位 和表面羟基诱导的活化作用,更多的 O₃转化为 ROS;过程中的主要氧化物种为•OH 和•O₂, CeO_x@SiO₂与 O₃之间存在表面电子转移。

1.2.1 表面羟基途径

金属氧化物上金属离子和配位不饱和的氧结合 位点上的 Lewis 酸、碱位点都可以与表面化学吸附 的 H₂O 发生配位,使得 H₂O 离解成表面羟基^[14]。碳 材料能利用富电子含氧基团(如羰基)与 H₂O 通过 电子供体-受体作用结合生成 OH⁻,然后形成表面羟 基,促进 O₃分解产生•OH^[15]。此外,有些负载催化 剂也遵循表面羟基途径^[3]。表面羟基途径如图 2 所 示。ERNST 等^[16]认为,O₃首先和表面羟基(Me— OH)作用生成过氧化氢自由基离子(Me—HO₂), HO₂继续与 O₃生成•HO₂,•HO₂与 O₃生成 O₃和•HO₃, 最后分解生成•OH,然后•OH 引发自由基链式反应, O₃继续被吸附并分解为•OH,过程不断循环。产生 的•OH 与有机物产生脱氢、亲电加成、电子转移等 反应^[17]。





表面羟基并非只能促进•OH 的产生,还能促进

 O_3 分解产生其他活性氧物种,如•O_2⁵等,活性氧物种 产生途径很多。SHEN 等^[18]推测了 0.10-MgZnO(0.10 为 Mg 的掺杂量,以掺杂 Mg 和 Zn 总物质的量计) 催化臭氧化异烟肼(INH)的机理。首先,H₂O 吸 附在催化剂表面解离成 OH⁻和 H⁺; 0.10-MgZnO 上 Lewis 酸位点(Mg²⁺和 Zn²⁺)和能接受质子(H⁺) 的 Brønsted 碱位点(O²⁻)分别与二者作用,然后将 表面羟基质子化;O₃ 直接与 INH 反应,也与 OH⁻ 反应,产生•O₂;此外,O₃通过静电引力和氢键作用 与质子化表面羟基相互作用,形成•O₂。

1.2.2 氧空位途径

氧空位途径产生自由基的过程如图 3 所示。某 些金属氧化物(如Fe₂O₃、Al₂O₃、TiO₂、CeO₂等) 中的晶格氧会脱离原有位置,失电子被氧化成 O₂, 导致氧缺失,原晶格氧(O=)位置就形成了表面 氧空位 (O_{ad}^*) ,可作为电子和空穴的重组中心。 O_{3d} 通过末端氧原子与 O^{*}_{ad} 结合, 而金属氧化物上的晶 格氧上的氧基本以 O²⁻的形式存在, 当 O²⁻通过 O₂ 的形式被去除时,留下的多余电子被困在形成的 O^{*}_{ad} 中,因此形成的 O_{ad}^* 能作为电子供体,使 O_3 分解为 自由基;另一个 O3 末端氧原子在 O*ad 上形成离子吸 附的 O_2^{2-} , 最终重新还原成晶格氧, 过程中晶格氧 与氧空位不断循环转变, 使 O₃不断被分解为自由 基^[19-20]。还有研究发现, Li 与 Ga 共掺杂到 n 型半 导体 ZnO 中可以调整晶体缺陷; 而 Li 和 Ga 等电子 受体有助于从离子吸附氧 O_2^2 中吸引电子,释放 O_2 并重新激活催化剂形成氧空位[21]。





氧空位和表面吸附氧的存在对金属氧化物的催 化活性至关重要。HE 等^[22]在 COP 过程中评估了 α -MnO₂、 β -MnO₂、 γ -MnO₂ 对美托洛尔和布洛芬的 催化活性,发现在 COP 中产生了•OH、•O₂和单线态 氧(¹O₂), α -MnO₂ 含有最丰富的氧空位和易还原 的表面吸附氧(O₂⁻、O⁻、OH⁻),催化活性最高。 ZUO 等^[23]发现,CeO₂@HSZSM-5 表面的 CeO₂可提 高表面吸附氧的还原性,诱导更多氧空位,促进氧 迁移,在 COP 中,磺胺甲嘧唑的氧化被认为是酸位 点、氧空位、Ce³⁺/Ce⁴⁺之间的氧化还原偶联以及直 接氧化和吸附的协同作用。

氧空位可以转变成表面羟基,然后通过表面羟 基产生 ROS。YAN 等^[24]制备了α-Fe_{0.9}Mn_{0.1}OOH 用 COP 氧化碘己醇,发现由于氢键或静电引力,H₂O 易被吸附在氧空位形成 Me—OH₂,表面—OH₂和 O₃反应形成六原子环;然后不稳定的六原子环通过 释放•HO₃分解生成表面—OH 基团,•HO₃迅速分解 为•OH 和 O₂;表面—OH 基团持续与 O₃反应,产生 五原子环;五原子环进一步释放 O₂ 以生成 Me— HO₂; Me—HO₂通过释放•HO₃,很容易与 O₃反应生 成 Me—•O₂,•HO₃进一步分解生成•OH;生成的 Me—•O₂分解释放 O₂,表面活性位点将再生,反应 循环进行。

1.2.3 表面氧原子途径

 $O_3 在 n 型氧化物表面吸附会产生表面结合氧原$ 子(*O)^[25]。还有研究表明, p 型氧化物表面吸附 $<math>O_3$ 后也会使 O_3 分解产生线性表面氧物种,产生自 由氧分子和*O;被吸附的 O_3 通过其一个末端原子附 着在表面,产生(• $O_2^--O_2^{2^-}$),这是一种具有部分超 氧化物或过氧化物性质的离子中间体^[26]。表面氧原 子途径如图 4 所示, O_3 将通过化学过程吸附在催化 剂上,然后在金属离子的 Lewis 酸位点上分解成*O、 表面过氧化物(* O_2)和 O_2 ;最后在*O 的 Lewis 酸 性位点上转化为表面吸附的•OH和• $O_2^{[27]}$ 。此外, N 掺杂纳米碳也存在表面氧原子途径,由于电荷密度 在 N 掺杂位点附近的重新分布,因此促进了氧化剂 的附着,形成表面-氧化剂复合物来氧化污染物,并 且随后产生•HO₂和•OH 等自由基^[28]。





BING 等^[29]根据电子顺磁共振(EPR)和原位拉 曼光谱测量,发现 γ -Ti-Al₂O₃ 是通过产生表面原子 氧(\equiv Al—^{*}O)和表面过氧化物(\equiv Ti—^{*}O₂)来降 解药物,证实高矿化效果来自于^{*}O 和^{*}O₂ 对中间体 的表面氧化作用;研究表明, γ -Ti-Al₂O₃ 对苯海拉明、 布洛芬、苯妥英、阿昔洛韦、磺胺甲嘧唑和双氯芬 酸钠的催化活性良好。

1.2.4 氧化还原对途径

氧化还原对途径如图 5 所示,在此途径中以表 面晶格氧、催化剂表面金属位、O₃分别作为电子供 体、电子导体、电子受体;过渡金属的低价态可提 高电子转移能力,并可以促进 O₃的分解,电子从表 面低价态金属的转移诱导 O₃分解为 ROS,然后低价 态金属(Meⁿ⁺)被氧化为高价态 Me⁽ⁿ⁺¹⁾⁺;电子从晶 格氧传递表面高价态金属,使之还原为低价态金属, 表面金属位点的价态循环变化和电子循环转移使得 O₃被不断分解;另外,过程中产生的高价态金属也 具有强氧化能力^[30-31]。



图 5 氧化还原对途径示意图 Fig. 5 Schematic diagram of redox pair pathway

AFZAL 等^[32]通过 XPS 和线性扫描伏安法研究 电子转移/氧化还原偶联(Mn^{3+}/Mn^{4+})作用,经 O₃ 作用后,表面 Mn^{4+} 和吸附氧含量增加,而表面 Mn^{3+} 、 晶格氧含量下降,说明 Mn^{3+} 被 O₃氧化为 Mn^{4+} , e⁻ 从 Mn^{3+} 转移到连接在催化剂表面—OH 基团上的 O₃,而晶格氧将 Mn^{4+} 转化为 Mn^{3+} ,释放 O₂,晶格 氧含量降低;过程中产生的 O^{*}_{ad}提高了催化剂的氧 表面吸附能力,O₃可补充表面 O^{*}_{ad},使吸附氧增加; 并且观察到还原电流强度的增强,表明催化剂与 O₃ 之间较强的界面电子转移增强了催化活性。

CHEN 等^[33]提出了 Fe₃O₄/Co₃O₄在 COP 中氧化 磺胺甲噁唑的机制:(1)通过 O₃将 Fe(Ⅱ)和 Co(Ⅱ) 氧化成 Fe(Ⅲ)和 Co(Ⅲ),并生成•OH;(2)通过•OH 和 O₃反应生成•HO₂;(3) Fe(Ⅱ)和 Co(Ⅲ)发生电 子转移反应,产生 Fe(Ⅲ)和 Co(Ⅱ);(4) 由•HO₂ 和•O₂将 Fe(Ⅲ)和 Co(Ⅱ)再生为 Fe(Ⅱ)和 Co(Ⅱ)。

LI 等^[34]提出了 Ce/Al₂O₃ 基于 Ce³⁺/Ce⁴⁺循环分 解生成自由基降解苯酚的机理,O₃从溶液扩散到催 化剂表面的液膜上,从 Ce³⁺上捕获 e⁻,同时将 Ce³⁺ 氧化为 Ce⁴⁺;然后 Ce⁴⁺通过接受晶格氧的 e⁻被重新 氧化为 Ce³⁺,高 Ce³⁺/Ce⁴⁺比值和表面晶格氧有利于 提高 Ce/Al₂O₃的电子转移和催化氧化苯酚。

张帆等^[35]以Fe和Ti对y-Al₂O₃进行晶格掺杂制

备出具有贫富电子微区双反应中心的 Fe、Ti 共掺杂 Al₂O₃(FT-A-1 DRCs); Fe 和 Ti 对于 Al 的晶格取代 形成了表面贫富电子微区,O₃/H₂O 在富电子微中心 (Fe)被定向还原产生•OH; IBP 与缺电子中心(Ti) 结合充当电子供体而被氧化降解,同时又被富电子 微中心产生的自由基攻击。

LI 等^[36]发现, Co、Ce 共掺杂介孔分子筛 MCM-48(Co-Ce-MCM-48)中的 Ce 与 Co 之间存在较强 的相互作用,提高了活性组分的可还原性,静电势 (ESP)和价电子密度描述了由于 Co-Ce 周围存在 贫电子中心和Si和H原子周围存在富电子中心而导 致的电子分布不均匀, \equiv Co(II)/Co(III)和 \equiv Ce(II)/ Ce(IV)通过键合桥产生的电子转移效应是 O₃分解为 ROS 的主导因素,提高了卡马西平(CBZ)催化效 率,抑制了小分子羧酸的积累。

1.3 协同反应机理

大部分催化反应不是简单的自由基反应或表面 反应,而是两种反应的协同作用的结果,何种反应 占主导主要受 pH、温度、催化剂种类等影响。协同 反应机理如图 6 所示。过程中有机物与 O₃均被吸附 到催化剂表面通过电子转移发生氧化还原反应;并 形成•OH 或•O₂等进行自由基反应^[37]。





药物和药物中间体有时遵循不同的降解机理。 BAI等^[38]利用 Fe 掺杂介孔 SiO₂(Fe-KCC-1)催化 氧化磺胺甲嘧啶(SMT),发现 SMT 降解主要是由 于催化剂表面的 O₃直接反应,而 SMT 矿化是基于 自由基机制。一般来说药物中间体更易被催化剂表 面吸附,然后通过 O₃或•OH 将其矿化。BAI等^[39] 认为,Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH 表面上对 SMT 的氧化还原反 应非常重要;此外,O₃可分解为表面•OH,诱导 Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH 表面 Fe²⁺/Fe³⁺和 Ce³⁺/Ce⁴⁺的氧化还原 循环,发生电子转移反应促进•OH 生成。

QI 等^[40]利用 COP 氧化非那西汀 (PNT),发现 铁氧体尖晶石前驱体 (CFOH) 易于吸附 PNT 中间

体,然后发生表面反应;此外,CFOH也促进了•OH 的产生。GAO等^[41]探讨了复合硅锰氧化物(FMSO) 对磺胺甲噁唑的氧化,发现其吸附与催化反应具有 协同机制,相对于磺胺甲噁唑,FMSO对磺胺甲噁 唑中间体表现出更高的吸附亲和力,并且FMSO促 进了•OH的产生。

协同反应中有时氧自由基占主导作用。 ALAMEDDINE 等^[42]通过 COP 氧化卡马西平、布洛 芬、磺胺甲嘧唑等 17 种 PPCPs,发现反应主要发生 粉末活性炭和废水表面上;猝灭•OH 对 PPCPs 去 除无显著影响,而猝灭其他 ROS (¹O₂和•O₂)影响 更大。常见活性氧物种的标准氧化还原电位如表 2 所示。

表 2 常见活性氧物种的标准氧化还原电位^[43]

 Table 2
 Standard redox potential of common reactive oxygen species^[43]

活性氧 物种	标准氧化还原 电位(<i>E</i> ₀ /V)	相对氧化 能力 ^①	检测方式
•OH	2.80	1.35	叔丁醇猝灭
*O	2.42	1.17	原位拉曼光谱
$^{1}O_{2}$	2.20	1.06	叠氮化钠猝灭
O_3	2.07	1.00	2
$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}$	1.77	0.85	过氧化氢酶猝灭
•HO ₂	1.70	0.82	—
$\bullet O_2^-$	1.44	0.69	对苯醌猝灭
O_2	0.4	0.19	—

①相对氧化能力以 O₃为基准; ②"—"表示未检测。

2 非均相催化臭氧化影响因素

2.1 催化剂

加大催化剂投加量可提供更多活性位和比表面 积,产生更多•OH;但催化剂过多,较多自由基会 被本身消耗,催化效果降低,且造成浪费^[44]。

一般来说,负载金属能改善催化剂结构。LI等^[45] 对比了介孔分子筛 MCM-48 和 Fe 掺杂介孔分子筛 MCM-48 (Fe-MCM-48) 对双氯芬酸 (DFC)的催 化效果,与 MCM-48 相比,Fe-MCM-48 的孔径和孔 隙体积增加,这更有利于污染物和产物快速扩散,并提供了额外的催化活性位。

但有研究发现,负载某些金属氧化物可能降低 催化剂活性。SAENZ-ROBLERO 等^[46]发现,相比于 负载 TiO₂火山砂,火山砂对西美替丁、酮洛芬和萘 普生的催化活性更好;这可能是 TiO₂的过量积累阻 碍了 O₃进入火山砂表面的 Fe₂O₃,从而减少了催化 活性,或 TiO₂减少了火山砂的比表面积。

负载催化剂的性能与负载金属种类、载体种类、

负载金属量有关,表面羟基密度受到负载金属数量和种类的影响。CHEN等^[47]对比了Cu@SiO₂、Fe@SiO₂、Fe@SiO₂、Fe=Cu@SiO₂ 对水杨酸的催化性能,负载双金属的Fe-Cu@SiO₂表现出最佳催化活性。TONG等^[48]发现,相对于Fe掺杂介孔分子筛MCM-41(Fe-MCM-41),Fe掺杂介孔氧化硅分子筛SBA-16(Fe-SBA-16)墨水瓶状孔能吸收更多O₃,O₃吸附和解吸循环加速了活性氧物种的产生,更利于双氯芬酸氧化。

催化剂掺杂金属能产生氧空位,而掺杂某些杂 原子会改变石墨烯表面性质,在石墨烯的缺陷位点 上,形成孤对电子和自由电子,O₃与缺陷位可形成 活性氧物种^[49-50]。YIN等^[51]合成了杂原子(N和P) 掺杂石墨烯氧化物(NGO、PGO),发现对磺胺甲噁 唑催化氧化效率均为不添加杂原子掺杂石墨烯氧化 物的 2.5 倍以上。 等离子体能形成强电场,调控催化剂晶化度, 形成粒径小、高分散性的纳米金属催化剂^[52]。 PELALAK 等^[53]制备了在氩气中利用冷等离子体处理 的纳米天然褐铁矿(PTL/Ar);发现形成的纳米结构 提高了非那吡啶的渗透性,使PTL/Ar催化活性提高。

主流的非均相催化剂如表 3 所示。催化效率主 要取决于催化剂的表面化学性质、结构性质(如孔 隙体积、比表面积、孔隙度)、活性组分种类等。一 般来说,负载、掺杂、改性操作可使活性位数量及 种类、比表面积、电子转移能力增加,而且活性位、 总表面积、电子转移能力对 COP 影响较大。今后应 找出一种经济可行、易于操作的负载、掺杂、改性 方法,来提高催化剂的活性位密度,改善催化剂结 构,使复合型催化剂更易实现工业化应用。

表 3 主流的非均相催化剂^[54] Table 3 Mainstream heterogeneous catalysts^[54]

		<i>.</i>	
催化剂类型	常见催化剂	优势	劣势
金属型	金属氧化物(过渡金属、贵金属、碱土金属)、金属羟 基氧化物、金属氢氧化物、零价金属、金属合金、金属 矿物(尖晶石、钙钛矿、磁铁矿等)	天然金属在自然界中储量丰 富且易得、成本较低、催化 活性好、最易于工业化使用	纳米级难分离;酸性下,金属 溶解会降低活性并造成污染
复合型	掺杂改性型、负载型催化剂(以金属氧化物、碳基材料、 沸石分子筛、矿物等为载体)	协同多种材料的优势,具有 较多活性位、比表面积大	活性组分易溶出;受有机物浓 度和 pH 影响较大;制备复杂
非金属型	沸石分子筛、碳基材料(活性炭、生物炭、碳纳米管、 碳纤维、石墨烯等)、硅酸盐矿物。	比表面积大、孔隙率高、吸 附强、稳定性好、来源广泛	产生自由基的效率很低

2.2 pH

在酸性和中性条件下,pH 对污染物去除影响较 小,直接 O₃ 反应占主导;碱性时,O₃ 会和 OH⁻通 过链引发反应生成•OH,但 pH 过高时•OH 互相猝 灭,使自由基链式反应难以进行。溶液的 pH 会影 响表面羟基的荷电状态。当 pH<pH_{pzc}(零电荷 pH) 时,表面羟基发生质子化反应,主要以—OH²形式 存在,此时 O₃主要通过静电引力或氢键作用与表面 羟基结合;当 pH>pH_{pze}时,表面羟基发生去质子化 反应,主要以—O⁻形式存在,去质子化羟基可直接 催化产生•OH;当 pH=pH_{pze}时,此时表面羟基呈电 中性,具有更强的 O₃ 催化活性^[55]。

不同催化剂的 pH_{pzc} 不同,具有各自的最适反应 pH。 AGHAEINEJAD-MEYBODI 等^[56]比较了 γ -AlOOH 和 γ -Al₂O₃ 对氟西汀的催化活性, pH 显著 影响 γ -Al₂O₃ 表面氧化性能;在 pH=7 时, γ -AlOOH (pH_{pzc} =7.28)催化活性较高,表面羟基具有零电荷, 成为催化 O₃ 的活性位;而 pH=9 时,此时 γ -Al₂O₃ (pH_{pzc} =8.26)有极高的催化活性,此时 OH⁻是链式 反应的引发剂,更多 O₃ 被吸附于 γ -Al₂O₃表面,O₃ 由 OH⁻分解转化为•OH。

不同 pH 会影响水中离子 (或可电离有机分子

电荷),也会使催化剂表面带电状态和吸附能力发生 变化。此外,有机物解离常数也会影响有机物带电 状态,影响催化剂对有机物的吸附^[57]。BING 等^[58] 在 COP 中发现, pH 增加后布洛芬的矿化度会增加, 但在 pH=9 时大幅下降; Fe₂O₃/Al₂O₃@SBA-15 的 pH_{pzc} 约为 7.25,在 pH<7 具有正电荷,有机酸被吸 附到催化剂表面;而在 pH=9 时催化剂表面具有较 大负 Zeta 电位,有机酸很难被吸附。

一般来说,高 pH 更利于 COP,但有学者研究 发现,较低的初始 pH 有时能促进催化剂与 O₃的协 同作用,提高催化效果。SHAHMAHDI 等^[59]发现, 磺胺甲噁唑在 O₃/Fe⁰ 过程中会产生有机酸,使 Fe⁰ 被氧化成 Fe²⁺和 Fe³⁺,催化 O₃ 产生•OH,表明 O₃ 与 Fe⁰具有协同作用,但最终 pH 增加,这是由于酸 被分解为 CO₂ 和 H₂O 或 Fe⁰可消耗酸 (H⁺),并产 生碱性物质 Fe(OH)₂和 Fe(OH)₃。

不同催化剂的 pH_{pzc}不同,今后在实际药物废水 处理中,应根据药物废水 pH 来选用适当 pH_{pzc} 的 O₃催化剂,以达到理想的催化效果。

2.3 PPCPs 种类

四环素(TC)浓度的提高会降低其降解速率,

过量 TC 需要消耗更多 ROS;较多 TC 会与 O₃竞争 催化剂表面的活性位点,使催化 O₃分解的能力下 降^[60-61]。并且当药物浓度较高时,会产生更多小分 子酸而降低 pH,抑制 O₃自分解。

不同种类的药物由于具有不同的化学结构,能 被矿化的程度也不同。YANG 等^[62]发现,在负载 MnO_x的介孔 Al₂O₃(MnO_x/MA)的 COP 中,双氯 芬酸钠和苯妥英短时间就可达到高矿化,安替比林、 苯海拉明在较长的时间后也可达到较高矿化,但布 洛芬矿化程度仍较低。ESQUERDO 等^[63]发现,与 卡马西平相比,双氯芬酸(DCF)的催化氧化效果 较低,DCF 具有位于两个苯环之间的胺形成的结构, 苯环中氯的存在导致了 DCF 电子密度的降低,减少 了 O₃的亲电攻击,氧化仲胺使化合物形成双键,这 种双键更抗氧化。

不同 PPCPs 降解途径差别较大,有些 PPCPs 污染物矿化度较低,需要找出最难矿化的药物中间体,进行针对性处理。今后有必要对环境中检出范围大、检出浓度较高的药物进行同步降解的实验,并选出其共同的降解中间体进行机理分析,并考虑其毒性叠加效应和相互转化作用。

2.4 水中离子和天然有机物

实际废水中离子和天然有机物对环丙沙星 (CIP)催化氧化的影响很大,天然有机物(NOM)、 PO₄³⁻、NO₂⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻能与 CIP 竞争•OH^[64]。 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 F^{-} 等是比 H₂O 更强的 Lewis 碱, 可被 吸附于催化剂表面而抑制 H₂O 表面吸附,或替换掉 原有羟基基团,阻止催化剂表面反应的发生。其中, PO_4^{3-} 对表面反应有最强的抑制效果,但 OH⁻可以抑 制 PO₄³⁻的吸附,但当 O₃较多时,O₃会被催化剂吸 附,而 PO_4^{3-} 会被解吸, PO_4^{3-} 抑制会被削弱^[65]。还有 研究表明, H₂PO₄会降低含有很多表面羟基的 PTG-N₂/Ar 的催化效果,磺胺嘧啶的去除率显著降 低^[66]。另外一些研究发现,NO₃能竞争•OH,会使 氧氟沙星降解效果变差,但对磺胺甲嘧啶(SMT) 降解影响不明显;因为 SMT 主要是 O₃ 直接氧化降解 ^[67]。水中 HCO₃抑制了某些药物的降解,相比于药 物, HCO3与•OH反应更迅速, 能形成反应速率常数 较低的碳酸氢盐自由基,使得链式反应中断; HCO3 抑制了 pH 下降的趋势, 也会减少金属离子的释放, 使 HCO3不利于降固醇酸催化氧化^[68]。

有些金属阳离子、如 Co(Ⅲ)、Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)、 Mn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)等能启动自由基反应。XU 等^[69]研 究发现,金属阳离子(Ca²⁺和 Mg²⁺)会影响 Co 掺杂 羟基氧化铁(Co-FeOOH)对阿替洛尔催化氧化效果。

MARTINS 等^[70]发现,蒙德哥河水中的 NOM 不 会干扰 Mn-Ce-O 对磺胺甲嘧唑和双氯芬酸的催化活

性。JOTHINATHAN 等^[71]发现,富里酸的存在增加 了 IBP 的催化氧化效果;富里酸促使 O₃分解引发自由 基链反应,形成的•OH、•O₂等自由基加速了 IBP 的 降解反应,但增加不明显,这可能是富里酸被吸附 或快速降解造成的。但有研究发现,腐殖酸会对 IBP 催化氧化产生不利影响,这可能是由于腐殖酸在 Al₂O₃表面的吸附或腐殖酸与 IBP 竞争活性氧化物 种^[72]。

自然水体和二级出水中可共存多种 PPCPs、天 然有机物、离子等,降解途径相对于纯水体系差别 很大。因此,今后应在自然水体或者二级出水中进 行研究,以便对今后实际应用提供参考。

2.5 温度

WANG 等^[73]研究表明,随着温度的升高,O₃ 溶解度降低,O₃在 0 ℃升至 60 ℃时的溶解度从 2.14 g/L 降低到 0.16 g/L。但较高的温度使分子的运 动速度加快,提高了液相 O₃ 的传质速率。有研究表 明,温度适当增加,催化 O₃ 反应和 O₃ 直接反应的磺 胺甲噁唑矿化速率均增加,此时 O₃ 分解起主要作用; 然而,温度继续增加后,O₃ 直接反应和催化 O₃ 反 应矿化速率均降低,表明此时 O₃溶解度降低起主要作 用^[74]。SUN 等^[78]发现,在 25~35 ℃之间,温度的增 加对喹诺酮类和四环素的氧化有很强的抑制作用, 而对磺胺噻唑降解有利,这是因为,较高的温度会 降低 O₃溶解度,不利于 O₃ 直接反应降解氧氟沙星 和四环素;而较高的温度有利于臭氧分解产生自由 基利于催化 O₃反应降解磺胺噻唑。

非均相催化臭氧化工艺一般在 25 ℃左右具有 最强的处理效果,为防止冬季低温的不良影响,应 对催化臭氧反应器采取保温设计。

3 非均相催化臭氧化在 PPCPs 治理领域中 的应用

3.1 经典非均相催化臭氧工艺

负载催化剂具有较高的催化效果。目前,负载 催化剂中的陶粒基载体催化剂、氧化铝基载体催化 剂有较多应用。WEN 等^[76]利用 MnO₂/陶粒作为催化 剂,在 COP 中,90 min 后制药废水的总有机碳 (TOC)、UV₂₅₄(是水中一些有机物在 254 nm 波长 紫外光下的吸光度)、色度、蛋白质、腐殖酸去除率 分别为 13.24%、60.83%、85.42%、29.36%、74.19%, 出水毒性显著降低。YANG 等^[77]采用 Ni_xO-Fe_xO/陶 粒作为催化剂,在最佳条件下(催化剂煅烧温度和 时间为 600 \mathbb{C} 和 5 h,催化剂用量为 8 g/L,碱性条 件),药物二级出水的平均化学需氧量(COD)去除 率可达 80%左右。

铁在自然环境中广泛存在,价廉易得,铁基催 化剂比表面积大、还原能力强、活性高,可同时作 为填料使用,因此易于工业化应用。MALIK 等^[78] 通过纳米零价铁(nZVI)作为催化剂,在COP中, 药物废水的可生化性 BI〔ρ[五天生化需氧量 (BOD₅)]: ρ(COD)]从 0.18 提高到 0.63; COD、 色度和毒性去除率分别为 62.3%、93.0%和 82.0%。 JI 等^[79]利用 O₄/零价铁(ZVI) 工艺处理抗生素生产 废水,在最佳条件下(初始 pH=2.5, Fe⁰ 用量为 60 g/L, O₃ 流量为 0.25 L/min, 反应温度为 30 ℃, 搅拌 速度为300 r/min,反应时间为60 min),得到很高COD 去除率(79.9%)和可生化性(BI=0.36)。HUANG 等^[80]采用铁泡沫作为催化剂,在120 min 内,药物 废水的溶解性有机碳(DOC)去除率为53%,比单 独 O₃处理高 21%;同时,可生化性提高了约 17 倍, 并且少量的总磷(TP)、总氮(TN)、铵态氮(NH $_4^+$ -N) 和硝酸盐氮(NO₃-N)被去除;在连续运行期间, 铁泡沫性能保持稳定。

今后应该着重于高效、价廉、易制备催化剂的 研究,并引进新型臭氧气液接触器技术(如微纳米 气泡技术)或引入外加物理场强化臭氧传质;在节 能降耗方面,应关注高效臭氧发生装置和O₃智能投 加,以满足"双碳政策"的需要。

3.2 陶瓷膜催化臭氧工艺

陶瓷膜对高温、高压、腐蚀性溶剂和极端 pH 具有优异的抗性,具有较长的使用寿命,但合成和 成型困难。陶瓷膜主要由 TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃等金 属氧化物制成。因此,O₃能在陶瓷膜表面分解产生 强氧化性•OH,O₃和陶瓷膜间有协同作用。

ALPATOVA 等^[81]发现,与陶瓷超滤膜过滤相 比,臭氧陶瓷膜过滤提高了在休伦湖、兰辛湖和休 伦河中二氯唑西林、头孢他啶和消毒副产物前体的 去除率;此外,水中的总有机碳、特异性紫外线吸 收度和氯化消毒副产物也显著降低。

FUJIOKA 等^[82]利用陶瓷纳滤膜对含有 PPCPs 二级出水进行纳滤,并用臭氧化水冲洗膜表面使膜 恢复渗透性,在 5 个过滤循环中,将跨膜压力的增 加限制在 35%。

CHEN 等^[83]采用臭氧氧化、陶瓷膜超滤和活性炭过滤一体化工艺处理中国农村饮用水,出水浊度、色度、高锰酸钾指数(COD_{Mn})、锰、土霉素、2-甲基异茨醇和 37 种 PPCPs 的去除率均远高于常规工艺。

FAN 等^[84]通过混凝、臭氧氧化、陶瓷膜超滤、 活性炭过滤工艺处理中国南方微污染地表水制备饮 用水,处理后浊度、颗粒计数、大肠菌群、隐孢子 虫和贾第鞭毛虫、溶解有机碳、氨、土霉素、2-甲 基异茨醇、4 种三卤甲烷、6 种卤乙酸、8 种内分泌 干扰化合物和 14 种 PPCPs 的去除效率均在 64%~ 100%之间。

目前,大部分在陶瓷膜前的水中投加 O₃,微污 染地表水中各种污染物的去除效果良好。加入过量 O₃以保证水中溶解 O₃的浓度,并需破坏 O₃尾气。 在陶瓷膜模块中直接进行臭氧化将是今后研究的一 个重要方向;单一陶瓷膜有时不能满足去除污染物 的需要,且造价较高,今后需研究催化活性高、造 价低、寿命长的复合材料陶瓷膜以扩展陶瓷膜催化 臭氧工艺的应用范围。

3.3 电-非均相催化臭氧工艺

电-非均相催化臭氧工艺是一种引入电流强化的非均相催化臭氧工艺,O₃在电极上能电化学还原为•OH,而且过渡金属和碳基材料电极本身就存在催化 O₃的活性位;采用 Al 阳极电解时,产生的金属盐混凝剂水解物可催化 O₃产生•OH,提高处理效果,过程中还存在臭氧混凝协同增效反应和电絮凝反应,其可提高悬浮物、重金属、色度去除效果^[85]。

IKHLAQ 等^[86]通过催化臭氧化和电絮凝的混合 反应器处理兽药废水,在最佳条件下(电压 5 V、 pH 7、O₃剂量 0.4 mg/min 和催化剂用量 1.5 g/L), COD 去除率为 85.12%, 浊度降低至 78 NTU。

马富军等^[87]通过电-非均相臭氧催化工艺处理 了金刚烷胺制药废水,在 O₃ 流速和质量浓度为 0.4 L/min 和 60 mg/L,电流密度为 15 mA/cm², pH 为 12.5 的条件下,60 min 的 COD 和 TOC 去除率为 62%和 44%;生化性提高 2 个数量级;伪一级 COD 去除速率常数是电催化氧化和非均相催化 O₃ 的 8.22 倍和 1.81 倍。

ZHAN 等^[88]通过使用三维电极的电-非均相臭 氧催化工艺处理药物生产废水,发现三维电化学过 程与臭氧化对有毒有机物的降解存在协同作用。在 三维电极反应器中,O₃/颗粒活性炭(GAC)粒子电 极电解过程显著提高了 TOC 去除率(71%);发光 细菌抑制作用降低到<70%;过程中 O₃ 与原位生成 的 H₂O₂反应,O₃电化学还原和 GAC 催化 O₃分解增 强了水中有机物氧化和电极上吸附有机物的氧化。

普通石墨或金属电极导电性较差,贵金属电极 又存在电极溶解等问题,且此工艺电能损耗严重。 今后可对电极进行修饰和掺杂来提高导电性,并对 电极进行镀层保护来提高稳定性。

3.4 光-非均相催化臭氧工艺

在光-非均相催化臭氧工艺中,TiO₂、Fe₂O₃、ZnO 等催化剂既可催化O₃,也可形成空穴-电子对进行光 催化反应,两种反应均可产生•OH,并且此工艺可 抑制溴酸盐、三卤甲烷的产生。 ESPEJO 等^[89]通过 O₃/Fe₃O₄/长波紫外线(UVA) 处理含有对乙酰氨基酚等 9 种 PPCPs 的西班牙某污 水厂初沉池出水,处理 30 min 后矿化率为 35%;生 物降解性增加了 150%;与其他工艺相比, O₃/Fe₃O₄/UVA工艺臭氧量消耗最低。

MARQUEZ 等^[90]研究了 O₃/TiO₂/UVA 工艺处理 含有阿替洛尔的二级出水,发现此工艺可完全去除 药物,TOC 的去除达到约 60%;处理后出水生物降 解性良好,对活性污泥无抑制作用。

TiO₂等催化剂催化臭氧活性不高,并且由于自 身禁带宽度比较大、量子效率低下,因此光催化活 性低。今后可对 TiO₂等催化剂进行掺杂改性和复合 改性以提高催化 O₃ 和光催化活性。

3.5 非均相催化臭氧耦合生物工艺

非均相催化臭氧化工艺一般常与生物膜法工艺 耦合,COP能减轻药物废水毒性,提高可生化性, 利于后续生物工艺处理,二者具有明显的协同作用。

杨文玲等^[91]采用催化臭氧化耦合膜生物反应器 (MBR)处理制药废水,在催化臭氧停留时间 90 min, 水力停留时间(HRT)为18h条件下,COD处理负 荷为 1.2 kg/(m³·d),混合液悬浮固体质量浓度 (MLSS)为10.00 g/L,连续运行 50 d,COD 去除 率稳定在 45%左右;相比 MBR 工艺,氨氮、COD 去除率分别提高了 36%和 26%左右;出水氨氮满足 GB 21903—2008 排放要求。

李新凯等^[92]采用固定床生物膜反应器(ICB) 耦合催化臭氧化处理头孢菌素废水;在ICB极限进 水的情况下,进水 COD 容积负荷为 2.28 kg COD/(m³·d),反硝化速率为 0.42 kg NO₃⁻-N/(m³·d), 氨氮去除率为 94%~97%;在 COP 最经济条件下, COD 平均去除率为 50.23%;在高进水负荷下 ICB+COP 出水满足 GB 21903—2008 新建企业水污 染物排放限值。

魏健等^[93]采用催化臭氧化耦合曝气生物滤池 (BAF)工艺处理含抗生素二级生化处理出水,结 果表明,在最佳条件下,废水 COD 质量浓度平均由 232 mg/L 降至 46 mg/L; NH⁴₄-N 平均质量浓度由 12.0 mg/L 降至 4.1 mg/L; 出水水质可稳定达到 GB 21903—2008 要求。

YANG 等^[94]通过催化臭氧化耦合序批反应器 (SBR)处理生产医药中间体的反渗透出水,发现 COP 提高了出水的生物降解性;在 2.0 L/min 臭氧流 量和曝气 120 min 条件下,COD 质量浓度降低到 40 mg/L,达到 GB 18918—2002 排放要求,处理成 本约为 0.15 美元/m³。

非均相催化臭氧耦合生物工艺今后的研究方向 应是实现非均相催化臭氧工艺与生物法工艺装置一 体化,以减少占地面积,使旧的污水厂易于扩建和 提标改造,提高在 PPCPs 治理领域的应用价值。

4 结束语与展望

非均相催化臭氧化体系仍存在反应机理和催化 机制不清晰、分解机制难确定,反应效率不稳定、 运行成本偏高等问题,今后的研究应注重:(1)表 征 O₃前后的催化剂表面缺陷水平变化和催化剂表 面中间氧物种,以深入探究表面氧原子途径;(2)表 征 O,前后催化剂金属价态变化以及表面晶格氧、氧 缺陷、氧间隙、氧吸附物种的含量变化,来确定氧 空位途径的主要活性位点及催化机制;(3)通过线 性扫描伏安法、电化学阻抗谱等方法来研究催化剂 表面的电子转移机制和电子转移效率对催化效率的 影响, 以明确氧化还原对的催化机制; (4) 研究催 化剂表面酸碱性质(Bronsted 和 Lewis 酸碱位)和 化学吸附水对催化 O₃的影响,进一步深入表面羟基 产生途径与催化机制;(5)利用密度泛函理论计算 进行结论验证,以探索催化 O3 在催化剂潜在活性位 点上的分解机理。

国内 O₃发生器耗能较高且 O₃生成浓度及利用 率较低,并且在非均相催化臭氧化体系中对高效节 能臭氧发生器、高效臭氧气液接触器、臭氧反应器 结构优化、O₃精确投加等方面的研究并不多,今后 应予以关注; 国内研究一般集中在小规模实验基础 研究,主要研究自研催化剂反应机理和影响因素, 少有中试研究,并且大部分催化剂制备过程复杂、 耗能较多,今后应多关注已有工业化应用的天然金 属型(如铁基催化剂等)、矿物基载体催化剂(陶粒 基载体催化剂等),进行中试研究,并需要探索更为 简单可行、能耗较低的复合催化剂制备方法,未来 应将研究重点放在催化剂的固定化、稳定化、工业 化以及评价指标体系的建立;在非均相催化臭氧技 术中引入多种物理、化学、生物处理等手段,或采 用异型催化剂 (如陶瓷膜),这些可能是今后的发展 热点, 多种手段结合可产生协同作用、减少能耗和 药耗、降低运行成本、适应各种水质要求,有助于 实现《"十四五"循环经济发展规划》中明确提出 2030年前"碳达峰"、2060年前"碳中和"目标。

参考文献:

- [1] WANG J H (王佳豪), TIAN T (田湉), LI J C (李家成), et al. Research progress on removal of antibiotic resistant bacteria and genes in water by photochemical AOPs[J]. Fine Chemicals (精细化 工), 2021, 38(5): 889-897.
- [2] LIU R P (刘汝鹏), ZHANG Z (张震), SONG Y H (宋依辉), et al. Research progress in the treatment of pharmaceutial wastewater by ozone-based combined technology[J/OL]. Industrial Water Treatment (工业水处理), 1-15 [2022-02-18]. https://kns.cnki.net/kcms/detail/

12.1087.TQ.20210818. 1634.002.html.

- [3] ZHAO L, MA J, SUN Z Z, *et al.* Mechanism of heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution with modified ceramic honeycomb[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89(3/4): 326-334.
- [4] BAI Z Y, YANG Q, WANG J L. Catalytic ozonation of sulfamethazine antibiotics using Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH: Catalyst preparation and performance[J]. Chemosphere, 2016, 161: 174-180.
- [5] LEGUB B, LEITNER N K V. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 61-72.
- [6] BELTRAN F J, RIVAS J, MONTERO-DE-ESPINOSA R. A TiO₂/Al₂O₃ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(2): 101-109.
- [7] ANDREOZZI R, INSOLA A, CAPRIO V, et al. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution[J]. Applied Catalysis A General, 1996, 138(1): 75-81.
- [8] HOIGNE J. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1998.
- [9] BETANCUR-CORREDOR B, SOLTAN J, PENUELA G A. Mineralization of ibuprofen and humic acid through catalytic ozonation[J]. Ozone: Science & Engineering, 2016, 38(3): 203-210.
- [10] IKHLAQ A, WAHEED S, JOYA K, et al. Catalytic ozonation of paracetamol on zeolite A: Non-radical mechanism[J]. Catalysis Communications, 2018, 112: 15-20.
- [11] SUN Q Q, WANG Y, LI L S, et al. Mechanism for enhanced degradation of clofibric acid in aqueous by catalytic ozonation over MnO_x/SBA-15[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 286: 276-284.
- [12] XU J, LI Y, QIAN M Q, et al. Amino-functionalized synthesis of MnO₂-NH₂-GO for catalytic ozonation of cephalexin[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 256: 117797.
- [13] XIE J X, CHEN W R, LV Y F, *et al.* Synthesis of $\text{CeO}_x @SiO_2$ with tandem effect of mass transfer and activation for enhancing sulfanilamide degradation with ozone[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 117823.
- [14] SUI M H, SHENG L, LU K X, *et al.* FeOOH catalytic ozonation of oxalic acid and the effect of phosphate binding on its catalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96(1/2): 94-100.
- [15] FARIA P, ORFAO J, PEREIRA M. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 79(3): 237-243.
- [16] ERNST M, LUROT F, SCHROTTER J. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(1): 15-25.
- [17] ZHAO L, SUN Z Z, MA J. Novel relationship between hydroxyl radical initiation and surface group of ceramic honeycomb supported metals for the catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(11): 4157-4163.
- [18] SHEN T D, ZHANG X F, LIN K A, et al. Solid base Mg-doped ZnO for heterogeneous catalytic ozonation of isoniazid: Performance and mechanism[J]. Science of the Total Environment, 2020, 703: 134983.
- [19] ORGE C A, ÓRFANO J J M, PEREIRA M F R, et al. Ozonation of model organic compounds catalysed by nanostructured cerium oxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 103(1/2): 190-199.
- [20] ORGE C A, ÓRFANO J J, PEREIRA M F R, et al. Ceria and cerium-based mixed oxides as ozonation catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 200/201/202: 499-505.
- [21] WANG A Q, ZHANG L, RAHIMI M G, et al. Defect engineering of ZnO for electron transfer in O₃ catalytic decomposition[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 277: 119223.
- [22] HE Y, WANG L J, CHEN Z, et al. Catalytic ozonation for metoprolol and ibuprofen removal over different MnO₂ nanocrystals: Efficiency,

transformation and mechanism[J]. Science of the Total Environment, 2021, 785: 147328-147328.

- [23] ZUO X T, MA S L, WU Q Y, *et al.* Nanometer CeO₂ doped high silica ZSM-5 heterogeneous catalytic ozonation of sulfamethoxazole in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 411: 125072.
- [24] YAN P W, SHEN J M, ZHOU Y C, *et al.* Interface mechanism of catalytic ozonation in an α-Fe_{0.9}Mn_{0.1}OOH aqueous suspension for the removal of iohexol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 277: 119055.
- [25] BULANIN K M, LAVALLEY J C, TSYGANENKO A A. Infrared study of ozone adsorption on TiO₂[J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, 99 (25): 10294-10298.
- [26] DHANDAPANI B, OYAMA S T. Gas phase ozone decomposition catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, 11(2): 129-166.
- [27] ZHANG T, LI W W, CROUE J P. Catalytic ozonation of oxalate with a cerium supported palladium oxide: An efficient degradation not relying on hydroxyl radical oxidation[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(21): 9339-9346.
- [28] WANG Y X, CHEN L L, CHEN C M, et al. Occurrence of both hydroxyl radical and surface oxidation pathways in N-doped layered nanocarbons for aqueous catalytic ozonation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 254: 283-291.
- [29] BING J S, HU C, ZHANG L L. Enhanced mineralization of pharmaceuticals by surface oxidation over mesoporous gamma-Ti-Al₂O₃ suspension with ozone[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202: 118-126.
- [30] WANG S Z, HAN P W, ZHAO Y, *et al.* Oxygen-vacancy-mediated LaFe1-*x*Mn_xO₃-δ perovskite nanocatalysts for degradation of organic pollutants through enhanced surface ozone adsorption and metal doping effects[J]. Nanoscale, 2021, 13(30): 12874-12884.
- [31] JI J, YU Y, CAO S, et al. Enhanced activity and water tolerance promoted by Ce on MnO/ZSM-5 for ozone decomposition[J]. Chemosphere, 2021, 280: 130664.
- [32] AFZAL S, QUAN X, ZHANG J. High surface area mesoporous nanocast LaMO₃ (M=Mn, Fe) perovskites for efficient catalytic ozonation and an insight into probable catalytic mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 692-703.
- [33] CHEN H, WANG J L. Catalytic ozonation of sulfamethoxazole over Fe₃O₄/Co₃O₄ composites[J]. Chemosphere, 2019, 234: 14-24.
- [34] LI Y, WU L C, WANG Y, et al. γ-Al₂O₃ doped with cerium to enhance electron transfer in catalytic ozonation of phenol[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 36: 101313.
- [35] ZHANG F (张帆), SONG Y (宋阳), HU C (胡春), et al. Fe-Ti Co-doped alumina-induced surface dual reaction center for catalytic ozonation to remove pollutants from water[J]. Environmental Science (环境科学), 2021, 42(5): 2360-2369.
- [36] LI S Y, WANG J, YE Y Y, et al. Composite Si-O-metal network catalysts with uneven electron distribution: Enhanced activity and electron transfer for catalytic ozonation of carbamazepine[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 263: 118311.
- [37] ZHAO L, MA J, SUN Z Z, et al. Experimental study on oxidative decomposition of nitrobenzene in aqueous solution by honeycomb ceramic-catalyzed ozonation[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2008, 2(1): 44-50.
- [38] BAI Z Y, WANG J L, YANG Q. Iron doped fibrous-structured silica nanospheres as efficient catalyst for catalytic ozonation of sulfamethazine[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2018, 25(10): 1-12.
- [39] BAI Z Y, YANG Q, WANG J L. Catalytic ozonation of sulfamethazine using Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH as catalyst: Mineralization and catalytic mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 300: 169-176.
- [40] QI F, CHU W, XU B B. Comparison of phenacetin degradation in aqueous solutions by catalytic ozonation with CuFe₂O₄ and its precursor: Surface properties, intermediates and reaction mechanisms[J]. Chemical

Engineering Journal, 2016, 284: 28-36.

- [41] GAO G Y, KANG J, SHEN J M, et al. Catalytic ozonation of sulfamethoxazole by composite iron-manganese silicate oxide: Cooperation mechanism between adsorption and catalytic reaction[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(21): 1-9.
- [42] ALAMEDDINE M, SIRAKI A, TONOYAN L, et al. Treatment of a mixture of pharmaceuticals, herbicides and perfluorinated compounds by powdered activated carbon and ozone: Synergy, catalysis and insights into non-free •OH contingent mechanisms[J]. Science of the Total Environment, 2021, 777: 146138.
- [43] BELTRAN F. Ozone reaction kinetics for water and wastewater system[M]. Florida: CRC Press, 2004.
- [44] QI F, CHU W, XU B B. Ozonation of phenacetin in associated with a magnetic catalyst CuFe₂O₄: The reaction and transformation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 552-562.
- [45] LI X K, CHEN W R, TANG Y M, et al. Relationship between the structure of Fe-MCM-48 and its activity in catalytic ozonation for diclofenac mineralization[J]. Chemosphere, 2018, 206: 615-621.
- [46] SAENZ-ROBLERO B, DURAN J E, MASIS-MORA M, et al. Removal of cimetidine, ketoprofen and naproxen by heterogeneous catalytic ozonation over volcanic sand at low pH[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 37: 101461.
- [47] CHEN W R, BAO Y X, LI X K, et al. Mineralization of salicylic acid via catalytic ozonation with Fe-Cu@SiO₂ core-shell catalyst[J]. Chemosphere, 2019, 235: 470-480.
- [48] TONG X Y, LI Z D, CHEN W R, et al. Efficient catalytic ozonation of diclofenac by three-dimensional iron (Fe)-doped SBA-16 mesoporous structures[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 578: 461-470.
- [49] LIU H T, LIU Y Q, ZHU D B. Chemical doping of graphene[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3335-3345.
- [50] SONG Z L, WANG M X, WANG Z, et al. Insights into heteroatomdoped graphene for catalytic ozonation: Active centers, reactive oxygen species evolution, and catalytic mechanism[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(9): 5337-5348.
- [51] YIN R L, GUO W Q, DU J S, *et al.* Heteroatoms doped graphene for catalytic ozonation of sulfamethoxazole by metal-free catalysis: Performances and mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 632-639.
- [52] LIZ(李壮), DILB(底兰波), YUF(于锋), et al. Research progress of metal catalysts enhanced synthesized by cold plasma[J]. Acta Physica Sinica (物理学报), 2018, 67(21): 40-51.
- [53] PELALAK R, HEIDARI Z, FOROUZESH M, et al. High performance ozone based advanced oxidation processes catalyzed with novel argon plasma treated iron oxyhydroxide hydrate for phenazopyridine degradation[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 964.
- [54] KONG T (孔涛), REN N (任诺), CHEN C M (陈春茂), et al. Research progress of catalytic ozonation of organic contaminants by poly-metallic oxides[J]. Industrial Water Treatment (工业水处理), 2021, 41(7): 1-18.
- [55] WANG J L, BAI Z Y. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 312: 79-98.
- [56] AGHAEINEJAD-MEYBODI A, EBADI A, KHATAEE A, et al. Comparative investigation on catalytic ozonation of Fluoxetine antidepressant drug in the presence of boehmite and *y*-alumina nanocatalysts: Operational parameters, kinetics and degradation mechanism studies[J]. Chemical Papers, 2020, 75: 421-430.
- [57] BAI Z Y, YANG Q, WANG J L. Fe₃O₄/multi-walled carbon nanotubes as an efficient catalyst for catalytic ozonation of *p*-hydroxybenzoic acid[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2016, 13(2): 483-492.
- [58] BING J S, HU C, NIE Y L, et al. Mechanism of catalytic ozonation in Fe₂O₃/Al₂O₃@SBA-15 aqueous suspension for destruction of ibuprofen[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(3):

1690-1697.

- [59] SHAHMAHDI N, DEHGHANZADEH R, ASLANIA H, et al. Performance evaluation of waste iron shavings (Fe⁰) for catalytic ozonation in removal of sulfamethoxazole from municipal wastewater treatment plant effluent in a batch mode pilot plant[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123093.
- [60] MAZC, ZHUL, LUXY, et al. Catalytic ozonation of p-nitrophenol over mesoporous Mn-Co-Fe oxide[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 133: 357-364.
- [61] FU J, LIU N, MEI L F, et al. Synthesis of Ce-doped Mn₃Gd_{7-x}Ce_x(SiO₄)₆O_{1.5} for the enhanced catalytic ozonation of tetracycline[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 18734.
- [62] YANG L, HU C, NIE Y L, et al. Catalytic ozonation of selected pharmaceuticals overmesoporous alumina-supported manganese oxide[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(7): 2525-2529.
- [63] ESQUERDO A A, JOSE P, SENTANA I, et al. Carbamazepine and diclofenac removal double treatment: Oxidation and adsorption[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2021, 18(13): 7163.
- [64] SANI O N, FEZABADY A A N, YAZDANI M, et al. Catalytic ozonation of ciprofloxacin using *γ*-Al₂O₃ nanoparticles in synthetic and real wastewaters[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 32: 100894.
- [65] ZHANG T, LU J F, MA J, et al. Fluorescence spectroscopic characterization of DOM fractions isolated from a filtered river water after ozonation and catalytic ozonation[J]. Chemosphere, 2008, 71(5): 911-921.
- [66] PELALAK R, ALIZADEH R, GHARESHABANI E. Enhanced heterogeneous catalytic ozonation of pharmaceutical pollutants using a novel nanostructure of iron-based mineral prepared *via* plasma technology: A comparative study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122269.
- [67] DING J Q, HE Y, WANG P C, et al. Performances of simultaneous removal of trace-level ofloxacin and sulfamethazine by different ozonation-based treatments[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 277: 124120.
- [68] CAI C, DUAN X D, XIE X J. Efficient degradation of clofibric acid by heterogeneous catalytic ozonation using CoFe₂O₄ catalyst in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 410: 124604.
- [69] XU Z Z, XIE M L, BEN Y, et al. Efficiency and mechanism of atenolol decomposition in Co-FeOOH catalytic ozonation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 365: 146-154.
- [70] MARTINS R C, CARDOSO M, DANTAS R F, et al. Catalytic studies for the abatement of emerging contaminants by ozonation[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015, 90(9): 1611-1618.
- [71] JOTHINATHAN L, HU J Y. Kinetic evaluation of graphene oxide based heterogenous catalytic ozonation for the removal of ibuprofen[J]. Water Research, 2018, 134: 63-73.
- [72] IKHLAQ A, BROWN D R, KASPRZYK-HORDERN B. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on alumina[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 408-418.
- [73] WANG Y J, YU J W, ZHANG D, et al. Addition of hydrogen peroxide for the simultaneous control of bromate and odor during advanced drinking water treatment using ozone[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(3): 550-554.
- [74] GAO G Y, KANG J, SHEN J M, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of sulfamethoxazole in aqueous solution over composite iron-manganese silicate oxide[J]. Ozone: Science & Engineering, 2017, 39(1): 24-32.
- [75] SUN Q, LU J, WU J, et al. Catalytic ozonation of sulfonamide, fluoroquinolone, and tetracycline antibiotics using nano-magnesium hydroxide from natural bischofite[J]. Water Air Soil Pollut, 2019, 230(3): 55-70.