

巩合松, 胡昊, 潘顺龙. 催化臭氧氧化用于降解水中抗生素污染物研究进展[J]. 净水技术, 2022, 41(11):22-32.

GONG H S, HU H, PAN S L. Research progress of catalytic ozonation for degradation of antibiotic pollutants in water[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(11):22-32.



扫我试试?

催化臭氧氧化用于降解水中抗生素污染物研究进展

巩合松¹, 胡昊², 潘顺龙^{2,*}

(1. 赣榆区综合检验检测中心, 江苏连云港 222100; 2. 南京工业大学环境科学与工程学院, 江苏南京 211816)

摘要 对于废水中有毒有机污染物的降解, 高级氧化工艺(AOPs)因其反应速率快、氧化能力强而受到越来越多的关注。在AOPs中使用催化剂会改善臭氧的分解, 从而产生高活性的自由基, 进而促进有机物快速、有效地矿化和降解。由于这些优点, 催化臭氧氧化已经获得了普及。然而, 均相催化臭氧氧化通过添加金属离子催化臭氧降解污染物, 会产生二次污染物。非均相催化臭氧氧化利用金属、金属氧化物和碳材料作为固体催化剂来克服这一缺点。文中综述了催化臭氧氧化的分类、催化剂类型和影响因素, 对催化臭氧氧化在抗生素污染物现状进行了分析和总结, 给出了结论性意见, 并讨论了其未来的前景和挑战。

关键词 高级氧化工艺 催化臭氧氧化 非均相催化 抗生素污染物 环境修复

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)11-0022-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.11.004

Research Progress of Catalytic Ozonation for Degradation of Antibiotic Pollutants in Water

GONG Hesong¹, HU Hao², PAN Shunlong^{2,*}

(1. Ganyu District Testing and Inspection Centre, Lianyungang 222100, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract For the degradation of toxic organic pollutants in wastewater, advanced oxidation processes (AOPs) have attracted more and more attention because of its fast reaction rate and strong oxidation ability. The use of catalysts in AOPs can improve the decomposition of ozone, resulting in the generation of highly active free radicals, which in turn promote the rapid and effective mineralization and degradation of organic matter. Advanced catalytic ozonation has gained popularity because of these merits. However, homogeneous catalytic ozonation has the disadvantage of producing secondary contaminants from the addition of metallic ions. Heterogeneous catalytic ozonation can overcome this drawback by utilizing metals, metallic oxides, and carbon materials as a catalyst of efficacy and stability. This review discusses the classification, catalyst types and influencing factors of catalytic ozonation in antibiotic pollutants wastewater, and prospects in advancing the techniques in heterogeneous catalytic ozonation.

Keywords advanced oxidation processes (AOPs) catalytic ozonation heterogeneous catalysis antibiotic pollutants environmental remediation

随着制药工业的发展, 产生了大量药物污染物,

特别是抗生素, 已广泛用于治疗人类和动物疾病以及水产养殖和牲畜饲养^[1]。2000年—2015年, 全球抗生素消费量增长了65%, 抗生素消费率增长了39%^[2]。随着养殖业的迅速发展导致兽用抗生素的使用也逐年增加, 兽用抗生素消耗量几乎是人类消耗量的3倍^[3]。然而, 抗生素无法被肠道完全吸收或代谢, 常作为母体化合物或活性代谢产物的形式

[收稿日期] 2022-03-27

[基金项目] 国家自然科学基金青年科学基金(52000102); 江苏省自然科学基金(BK20190689)

[作者简介] 巩合松(1981—), 男, 硕士, 研究方向为工业废水治理, E-mail: 1263567188@qq.com

[通信作者] 潘顺龙(1988—), 男, 博士, 研究方向为工业废水治理和资源化, E-mail: shunlongpan@njtech.edu.cn

排泄出体外。

目前常规污水处理厂的废水处理工艺去除药物污染物效果不佳,吸附法在多次操作周期后,吸附容量逐渐减少,而且在废水处理后需要进一步处理废弃吸附剂^[4]。膜法投资和运行成本高,对于高浓度污染物,为了避免结垢常需要投加阻垢剂,产生的膜浓缩液需要额外处理^[5-6]。生物处理法去除抗生素时,抗生素的去除效率相对较低,甚至有助于选择性地增加微生物抗生素耐药性和抗生素耐药性细菌(ARBs)^[7-8],使得在各种自然环境中频繁检测出抗生素^[9],可能使得抗生素抗性基因(ARGs)和ARBs在自然环境中不断产生和积累。因此,生物法处理抗生素废水会增加传播抗生素耐药性的风险,直接危害人类的健康,并对生态系统造成威胁^[10-11]。因此,找到一种有效的方法来去除废水中的抗生素是近年来研究的热点。

在近几年,高级氧化工艺(AOPs)已被广泛研究,可有效去除水和废水中的抗生素和其他有毒有机污染物,被认为是最有效的非选择性化学氧化技术之一^[12-13]。在不同的AOPs中,芬顿氧化会产生大量含铁污泥^[14];电化学氧化处理低浓度污染物具有处理效率较低、能量消耗较高等缺点^[15];光催化剂易失活、光源利用率低^[16]。由于近年来臭氧生产的成本大大降低且不产生危险废弃物(如芬顿工艺的含铁污泥),臭氧氧化受到越来越多的关注^[17]。在臭氧氧化中,催化剂的加入可以改善臭氧的分解,以产生高活性的自由基,促进有机物的有效矿化^[18]。各种金属、金属氧化物、活性炭和矿物被用作催化剂,以提高污染物的去除效率。此外,催化剂的加入进一步提高了臭氧利用的效率。本文阐述了催化臭氧氧化工艺氧化抗生素污染物的基本原理、催化剂类型和影响因素,总结了催化臭氧氧化去除抗生素的前景。

1 催化臭氧氧化

臭氧是一种强氧化剂,氧化还原电位为 2.07 V,能氧化和分解废水处理中的有机污染物。臭氧对有机物的氧化途径主要是臭氧直接氧化污染物和臭氧催化产生的·OH间接氧化污染物^[19]。然而,单靠臭氧氧化通常不足以完全矿化有机污染物,因为臭氧在攻击某些有机化合物方面具有选择性,有时还会产生有毒中间体^[18]。与其他基于臭氧的处理方

法相比,催化臭氧氧化不需要其他能源成本(如紫外线),适用的pH范围广,可以降低调节pH成本,进而降低运营成本。与单独臭氧氧化相比,催化臭氧氧化向反应体系投加催化剂,通过提高臭氧的分解速率,产生非选择性和更具氧化性的·OH。研究^[20]表明,在催化臭氧氧化过程中使用过渡金属和金属氧化物能更有效地降解有机污染物。

1.1 均相催化臭氧氧化

均相催化臭氧氧化的催化剂常常采用可溶性过渡金属类化合物,如Co(II)、Mn(II)、Cu(II)、Fe(II)、Zn(II)、Al(III)和Ni(II)等^[21]。主要原因是过渡金属含有未充满的价层d轨道,容易进行电子转移,同时氧化还原能力较强^[22]。均相臭氧催化氧化的机理可以分为·OH理论和络合物理论^[23]。·OH理论是臭氧在金属离子催化分解产生·OH,络合物理论是有机污染物和金属离子与形成络合物,然而与臭氧直接反应。

Fu等^[21]通过均相臭氧氧化降解浮选废水中残留有机药剂,研究发现废水中共存离子对臭氧氧化苯胺黑药效率和矿化行为有不同影响,结果表明,CO₃²⁻、S²⁻、HCO₃⁻和PO₄³⁻可降低苯胺黑药的矿化率,Cl⁻和SO₄²⁻的抑制作用不明显。Fe(III)、Cu(II)、Pb(II)、Ca(II)、Mg(II)和Zn(II)等共存金属阳离子可以提高均相臭氧氧化对苯胺黑药的降解效果。试验中研究的金属阳离子均对臭氧催化氧化苯胺黑药有促进作用,说明上述金属离子能够有效地提高催化臭氧氧化性能。在上述金属阳离子中以Fe(III)的催化能力最强。Fe(III)/臭氧体系降解苯胺黑药60 min后,体系中有有机中间产物种类比单一臭氧氧化少,这说明Fe(III)的催化作用强化了臭氧对有机中间产物的再氧化,更为彻底地降解了苯胺黑药。

然而,添加过渡金属离子会导致二次污染物的产生,而且金属离子浓度很低,常规方法不易分离回收。因此,使用均相催化臭氧氧化处理实际废水受到了限制。非均相催化剂在长时间保持化学稳定性的同时,易于分离且可以长时间保持催化活性,非均相催化臭氧氧化(heterogeneous catalytic ozonation process, HCOP)具有比均相臭氧氧化更多的优势。

1.2 HCOP

HCOP通过向臭氧氧化体系引入非均相催化

剂,一方面提高臭氧溶解度,另一方面促进臭氧分解产生活性氧物质(reactive oxygen species, ROS)进而高效利用臭氧^[23]。HCOP 是固-液-气三相的多相反应,臭氧具有强 Lewis 碱的性质,主要通过物理吸附吸附在催化剂表面活性位点,也可通过臭氧与催化剂表面的 Lewis 酸位点结合进行化学吸附。非均相催化剂分为金属型催化剂、复合型催化剂和非金属型催化剂。高比表面积和多活性位点对于非均相催化剂至关重要,活性位点通常包括过渡金属(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^[24]。抗生素是弱极性分子,为了提高降解抗生素效果,一般为了强化催化剂吸附作用,还会具备疏水基团。HCOP 的优点有:(1)固态催化剂可以回收利用,同时稳定性更高;(2)在催化剂表面进行持续反应,无需连续供应试剂;(3)适合大规模处理废水;(4)没有二次污染的产生;(5)能矿化大多数污染物。

2 催化剂类型

非均相催化剂的催化性能高度依赖于材料的理化性质。在本节中,根据催化剂材料对用于催化臭氧氧化的各种纳米催化剂进行了分类和介绍。同时,对污染物的去除及其基本机制进行了总结和讨论。

2.1 金属型催化剂

2.1.1 金属型催化剂

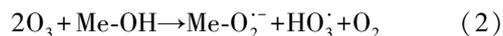
纳米金属,如 Fe、Cu、Zn 和 Au 等,已被用于催化臭氧氧化,但是相关报道不多^[18]。Malik 等^[25]研究了零价铁(NZVI)纳米颗粒作为催化剂臭氧氧化制药废水,发现在 NZVI 存在下,采用臭氧/NZVI 工艺预处理制药废水,生物降解指数从 0.18 增加到 0.63,而臭氧/Fe(II)生物降解指数为 0.57。Wen 等^[26]使用零价锌(ZVZ)催化臭氧氧化邻苯二甲酸二正丁酯(DBP),ZVZ/臭氧混合体系不断释放出 Zn(II),过程中经过电子传递,促进体系产生超氧自由基(O₂⁻),进而降解 DBP。

综上,与催化臭氧氧化相关的纳米金属催化剂研究相对较少。现有的研究,如 NZVI 的臭氧研究,尚未对催化机理进行深入研究。例如,与传统的具有非纳米尺寸的铁和铁氧化物的催化臭氧氧化相比,催化过程是否涉及·OH 以外的其他 ROS。因此,

可能需要更详细和进一步的研究。

2.1.2 金属氧化物催化剂

金属氧化物催化剂中,最常用的金属氧化物是多金属/双金属氧化物、氧化镁、氧化铁、氧化铝和氢氧化物^[27]。Wang 等^[28]提出使用金属氧化物催化臭氧氧化的机理,如式(1)~式(5)。例如, MgO、Mg(OH)₂ 和 Al₂O₃。



首先,气态臭氧被分布器均匀分散到液体中,然后有机化合物和臭氧被吸附到催化剂表面,臭氧与催化剂表面的羟基结合,催化剂表面活性位点引发自由基反应。由此产生的 ROS,如·OH 和 HO₃⁻,随后与臭氧反应生成更多·OH 或直接攻击有机污染物。

MgO 因其结构稳定性、环境友好性、低毒性和催化性能而被广泛报道为催化臭氧氧化的催化剂。类似于 Al₂O₃,在 ZnO 和 MgO 中通常只存在一种稳定的价态,在催化臭氧氧化作用下具有相对稳定的结构性质。MgO 催化臭氧机理一般为表面羟基催化臭氧分解产生·OH。Kermani 等^[29]研究了在去离子水中以 MgO 为催化剂的 HCOP 去除甲硝唑(MNZ)的效率,并与单臭氧化工艺(single ozonation process, SOP)进行了比较。结果表明,与 SOP 相比, MgO 加速了 MNZ 的去除。SOP 和 HCOP 的最佳 pH 值为 10 时,HCOP 的最佳 MgO 剂量确定为 0.25 g/L。在最佳条件下,20 min 和 35 min 后,HCOP 和 SOP 分别完全去除 40 mg/L MNZ 溶液。HCOP 显著提高了生物需氧量/化学需氧量(从 0.09 升至 0.43),MNZ 矿化率为 93.5%,降低了 MNZ 的毒性。Zhu 等^[30]采用均质沉淀法制备了 MgO,并用于喹啉的降解。结果表明,MgO 的存在显著改善了喹啉的降解和矿化,MgO 显著增强臭氧分解成·OH。表面羟基是 MgO 的主要活性位点,因此,pH 被广泛报道为影响 MgO 催化能力的重要因素。Yin 等^[31]在常压下不使用任何催化剂,在温度为 400 °C 下热分解草酸锌,成功合成了自组装 ZnO 纳米束,以 2-乙氧基乙酸乙酯(2-EEA)为模型有机污染物。结果表明,臭氧化过程中 ZnO 纳米束的存在,进一步提高 2-

EAA 39.7%降解率和9.5%的TOC去除率。臭氧不是2-EAA直接氧化的主要氧化剂,催化臭氧氧化过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 加速对2-EAA的分解。 Al_2O_3 作为常见的催化剂载体也可以催化臭氧氧化,Sani等^[32]研究了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化环丙沙星在真实废水中的应用。研究表明,在pH值为5.25时,催化臭氧氧化过程的降解率较低;在pH值为9.5的条件下催化剂表现最高的降解率,催化臭氧氧化体系环丙沙星的去除率可达93%。

尽管 MgO 、 ZnO 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对不同污染物表现出优异的催化能力,但这些催化剂仍存在问题。首先,颗粒团聚引起的催化效率下降严重。Zhu等^[30]5次循环试验后发现喹啉的降解从100%下降到93.45%, MgO 催化剂平均大小从17.1 nm变为36.9 nm。其次,金属氧化物催化剂常见的分离方法是离心,仅在实验室研究中采用,不能应用于实际的废水处理。

除锌和镁的氧化物外,其他金属氧化物,例如 Fe_3O_4 、 Mn-Ce-O 也广泛用于催化臭氧氧化。不同于 MgO 和 ZnO 。 $\text{M}^{a+}/\text{M}^{b+}$ ($a < b$)的氧化还原对和氧空位也有助于表面羟基发生催化臭氧氧化。氧空位对臭氧具有很强的吸引力,金属离子氧化还原产生电子转移也可以促进臭氧的分解。 Fe_3O_4 反尖晶石结构中同时含有 Fe(II) 和 Fe(III) ,在臭氧和 H_2O 作用下, Fe(II) 向 Fe(III) 转化生成 $\cdot\text{OH}$ 。Yin等^[31]研究发现,使用 Fe_3O_4 作为催化剂后,臭氧氧化磺胺甲恶唑(SMX)反应速率常数提高了51%。此外,还发现 Fe_3O_4 通过改变降解途径提高了SMX臭氧氧化去除率。添加 Fe_3O_4 改善了SMX中Lewis酸活性位点的产生。使得SMX中活性位点更容易受到攻击。HCOP与SOP比较,HCOP的SMX降解率更高,同时 Fe_3O_4 投加成本更低。

除了颗粒团聚、分离和回收外,过渡金属氧化物催化剂的另一个问题是金属离子氧化而导致的催化能力下降^[33]。此外,除非还原金属离子,否则这种失活是不可逆的。同时,特别是对于纳米大小的金属氧化物的浸出,如氧化锰,也是不可避免的。

2.1.3 金属矿物催化剂

尖晶石催化剂和钙钛矿催化剂是常见的金属矿物催化剂。尖晶石具有优良的导电性能,结构通式为 AB_2O_4 (A为二价阳离子,B为三价阳离子)。常

见的尖晶石材料中,A通常为 Zn(II) 、 Mn(II) 、 Ni(II) 、 Cu(II) 、 Co(II) 等过渡金属离子,B以 Fe(III) 、 Mn(III) 、 Ti(III) 、 Cr(III) 等离子为主^[34]。尖晶石铁氧体表面具有丰富的羟基基团,同时相比其他金属氧化物催化剂具有更多的晶格缺陷和活性位点,有利于臭氧的吸附和催化。在众多金属离子中,铁离子与A位二价金属离子能形成较强的金属价键,提高了其结构和性能的稳定性和性能,能够有效减少二价金属元素的溶出。此外,铁元素本身还具有磁性,方便催化剂的回收^[35]。因此,以过渡金属离子为A位的尖晶石铁氧体(AFe_2O_4)成为非均相催化领域内重点关注的一种催化剂材料。

钙钛矿材料是一种典型的纳米矿物催化剂,近年来引起了研究人员的注意^[36-37]。钙钛矿是一种无机化合物,化学式 ABX_3 (与 CaTiO_3 形式相同)的矿物质,其中A表示金属离子,如碱金属、碱土金属、铍和镁;B表示具有6个配位数的阳离子(如钛、锆、钽和锰等);X通常指 O^{2-} ,很少是卤素阴离子或 S^{2-} ^[19]。在合成过程中,通过调整A/B离子的比例可以改变催化剂的物理化学性质和催化性质。例如, MnO/LaMnO 被证明在催化臭氧氧化中是有效的^[38]。现有研究发现,当A离子为镧系元素阳离子时,它可以在不影响其催化活性的情况下促进B阳离子的暴露,并且B离子在A离子的激发下可能形成大量的缺陷位点,例如氧空位^[36]。氧空位对臭氧具有很强的亲和力,可以是臭氧自发形成的ROS,如 O_2^- 和 $^1\text{O}_2$,使得苯并三唑在 $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ 存在下臭氧氧化降解^[38]。同时,当B阳离子是可变价金属(如Mn)时, $\text{Mn(III)}/\text{Mn(IV)}$ 通过延长臭氧分子之间的O-O,可以提高电子转移效率并促进臭氧分子的分解^[38]。

虽然尖晶石催化剂和钙钛矿催化剂具有非常好的催化活性,但仍存在不容忽视的问题。例如,合成相对复杂、离子的溶出、阳离子组分在臭氧氧化过程中被氧化,导致催化效率降低,这都限制了尖晶石催化剂和钙钛矿催化剂在实际应用中的发展。

2.2 非金属型催化剂

金属基纳米催化剂通常遭受金属浸出,这通常会导致二次金属离子污染和催化剂失活。因此,使用无金属纳米催化剂、碳纳米管(CNT)、氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(RGO),近年来受到越来越

越多的关注。

石墨烯是石墨结构的单碳层, 呈现出有序的蜂窝网络结构。石墨烯优异的催化能力是由于结构中比表面积广、含氧官能团丰富、杂原子和缺陷位点(锯齿形边缘、非六边形单元和空位缺陷)^[39]。研究^[40]表明, 臭氧在空位、锯齿形边缘和扶手椅边缘的吸附能明显低于与石墨烯基平面结合的吸附能。这些揭示了臭氧更容易在有缺陷的部位被吸收, 然后分解产生 O_2^- 。通常, RGO 表现出比 GO 更好的催化能力。除此之外, 提高含氧官能团和缺陷位点也是提高 RGO 催化活性的常用方法。例如, 使用氮、磷、硼和硫原子的杂原子掺杂是一种流行的方法。

CNT 是另一种碳基纳米催化剂, 研究人员对其进行了广泛研究。CNT 可以被描述为纳米级石墨烯圆柱体, 其两端被半个富勒烯封闭, 并且可以通过石墨烯片的层数分为单壁碳纳米管(SWCNT)和多壁碳纳米管(MWCNT)。一般来说, SWCNT 具有相对化学惰性, 其表面更纯净, 而 MWCNT 则更活跃, 并且具有大量的表面官能团和缺陷位点分布在管端和侧壁^[41]。由于 CNT 和 RGO 之间的催化活性位点相似, 在不同污染物的催化臭氧氧化中机制相似, 催化产生 $\cdot OH$ 、 O_2^- 和过氧化氢(H_2O_2)^[42]。此外, 独特的结构赋予了 CNT 其他优异的性能。例如, MWCNT 具有丰富的介孔区域, 不存在微孔, 并且与水溶液中的微孔相比, 介孔有利于反应物在催化剂表面上扩散^[43]。

虽然 RGO 和 CNT 都表现出优异的催化效率, 但它们在实际应用中也面临着同样严重的问题, 除了分离和回收之外, 化学稳定性和耐臭氧性并不是很稳定。随着臭氧氧化过程中活性位点的氧化失活, 催化能力的降低以及催化臭氧氧化的降低是不可避免的。然而, 大多数研究对碳纳米催化剂的可回收性和稳定性研究不多, 一般仅仅是研究 5 次循环后催化剂的稳定性, 而且再生催化剂的相关研究报道不多。虽然近期对污染物降解机理和新型高效纳米

碳催化剂进行了很好的研究, 但除非成功解决臭氧化作用下碳纳米催化剂的稳定性和耐久性, 否则碳纳米催化剂始终难以应用于实际的水处理。

2.3 复合型催化剂

不同的纳米材料通常具有不同的催化机理和优点。最近, 研究人员通过复合不同的纳米材料来合成纳米复合材料, 以探索更有效的催化剂。

RGO 和 CNT 由于其导电性和碳原子 sp^2 轨道 π 键供电子特性, 经常被用作金属/金属氧化物的支撑材料^[44]。例如, Jothinathan 等^[45]使用 GO/ Fe_3O_4 催化臭氧氧化布洛芬。结果表明, 表面修饰的 GO/ Fe_3O_4 和 GO/ TiO_2/Fe_3O_4 增强了臭氧的分解和 $\cdot OH$ 的产生, 降解效果几乎等同于传统的臭氧/ H_2O_2 过程。由于与 GO 的紧密键合, 电子传输的速度可以从更高的电导率中大大加快。

除此之外, 引入多金属化合物也可以提高电子转移效率, 整合不同金属氧化物的物理和化学性质。Chen 等^[46]研究制备了 Fe_3O_4/Co_3O_4 复合材料, 并将其应用于 SMX 的催化臭氧氧化反应。结果表明, Fe_3O_4/Co_3O_4 复合材料通过催化臭氧氧化体系显著改善了 SMX 的矿化作用, 并观察到 Fe_3O_4 与 Co_3O_4 的协同效应。在 20 mg/L SMX、6.0 mg/min 臭氧、pH 值为 5.1 和室温条件下, 臭氧氧化只能去除约 16% 的总有机碳(TOC), 而在相同条件下, 在 0.10 g/L Fe_3O_4/Co_3O_4 复合材料存在下, 通过催化臭氧氧化工艺获得 60% 的 TOC 去除率。此外, 随着 Fe_3O_4/Co_3O_4 的增加, 也增强了臭氧的分解和 $\cdot OH$ 的产生。

为了合成高效且易于分离的磁性纳米催化剂, 将磁性材料与其他非磁性材料相结合也受到研究人员的重视。例如, Kermani 等^[47]合成了 $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ 磁性核壳纳米催化剂, 并将其应用于邻二苯酚的催化臭氧氧化, 发现催化过程参与了 $\cdot OH$ 的产生, 并且由于磁芯 Fe_3O_4 催化剂在暴露于磁场下很容易分离。催化臭氧氧化非均相催化剂具体内容如表 1 所示。

表 1 催化臭氧氧化非均相催化剂
 Tab. 1 Heterogeneous Catalysts for Catalytic Ozonation

催化剂类型	催化剂	污染物	臭氧用量及时间	去除率	文献
金属型催化剂	1.0 g/L NZVI	制药废水	0.8 g/(L·h); 时间 = 90 min	62.3%	Malik 等 ^[25]
	0.25 g/L MgO	MNZ	250 mg/L	93.5%	Kermani 等 ^[29]
	0.4 g/L MgO	甲氧蝶呤	400 mg/L	87%	Alinejad 等 ^[48]

(续表1)

催化剂类型	催化剂	污染物	臭氧用量及时间	去除率	文献
	0.2 g/L MgO	喹啉	2 mg/L	90.7%	Zhu 等 ^[30]
	2 g/L ZnO	2-EEA	18.4 mg/(L·min); 时间=150 min	90.4%	Yin 等 ^[31]
	0.55 g/L γ -Al ₂ O ₃	环丙沙星	1.4 mg/(L·min); 时间=60 min	93%	Sani 等 ^[32]
	0.3 g/L Fe ₃ O ₄	SMX	1 000 mg/L	97%	Muruganandham 等 ^[49]
	1 g/L Mn-Ce-O	SMX	2 mg/(L·min); 时间=30 min	100%	Martins 等 ^[50]
	0.2 g/L Ce _{0.1} Fe _{0.9} OOH	磺胺二甲嘧啶	15 mg/L	41.2%	Bai 等 ^[23]
	0.30 g/L LaMO ₃ (M=Mn, Fe)	全氟辛酸磺酸盐	20 mg/L	90%	Afzal 等 ^[36]
	0.1 g/L LaTi _{0.15} Cu _{0.85} O ₃	双氯芬酸、17 α -乙炔基三唑	20 mg/L	90%	Beltrán 等 ^[37]
	1 g/L 杂原子掺杂石墨烯	SMX	2 g/(L·h); 时间=20 min	99%	Yin 等 ^[51]
非金属型催化剂	0.1 g/L RGO	对羟基苯甲酸	2 mg/(L·min); 时间=30 min	99%	Wang 等 ^[52]
	0.25 g/L 杂原子掺杂石墨烯	苯并三唑、对氯苯甲酸	2.0 mg/L	100%	Song 等 ^[53]
	0.1 g/L MWCNT	SMX	7.5 mg/(L·min); 时间=30 min	100%	Gonçalves 等 ^[42]
	0.14 g/L MWCNT	苯扎贝特	7.5 mg/(L·min); 时间=30 min	60%	Gonçalves 等 ^[42]
复合型催化剂	0.1 g/L MnO _x /SBA-15	诺氟沙星	100 mg/(L·min); 时间=15 min	54%	Chen 等 ^[54]
	0.02 g/L GO/Fe ₃ O ₄	布洛芬	4.0 mg/L	100%	Jothinathan 等 ^[45]
	0.09 g/L TiO ₂ 纳米纤维	地西洋	0.9 mg/L	26%	Gupta 等 ^[55]
	1 g/L MgO/CNT	农药废水	1 000 mg/L	72.4%	Asgari 等 ^[44]
	0.8 g/L Fe ₃ O ₄ /CNT	对羟基苯甲酸	9 mg/(L·min); 时间=20 min	91.2%	Bai 等 ^[56]
	3.0 g/L Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂	邻苯二酚	380 mg/(L·min); 时间=60 min	99%	Kermani 等 ^[47]
	0.3 g/L Mn ₂ O ₃ /LaMnO _{3-δ}	苯并三唑	20 mg/L	99%	Wang 等 ^[38]
	0.25 g/L C ₃ N ₄ /LaCoO ₃	苯并三唑	1 mg/L	66.6%	Zhang 等 ^[57]
	0.1 g/L Fe ₃ O ₄ /Co ₃ O ₄	SMX	6.0 mg/(L·min); 时间=60 min	60%	Chen 等 ^[46]

3 影响因素

3.1 催化剂性能

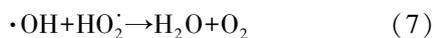
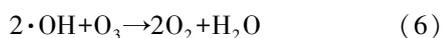
催化剂可以为水、臭氧和有机化合物之间的催化或吸附反应提供活性位点。随着催化剂投加量的增加,给臭氧氧化体系提供更多活性位和表面积,同时,获得更高的催化臭氧氧化表现反应速率常数,进而产生更多·OH。随着催化剂投加量的增加,自由基产生量也随之增加,但是自由基浓度过高会被相互淬灭,进而影响催化效果^[23,58]。催化剂的表面性质通常包括物理和化学性质。对于物理性能,通常提到比表面积、孔隙体积、孔径分布和机械强度。化学性质在催化机理的研究中发挥着更为重要的作用,复合型催化剂的活性位数量种类、总表面积、电子转移能力影响臭氧催化效果,可通过负载、掺杂、改性

等手段对催化剂进行改性。为了提高催化剂的催化效率,复合型催化剂越来越受到关注。

3.2 臭氧投加量

作为一种强氧化剂,臭氧的用量是一个关键因素。臭氧可以在几秒内自分解,最长可达几分钟^[59]。臭氧浓度对抗生素的降解有重要影响,随着臭氧浓度的增加,臭氧的传质速率和体积传质系数也随之增加。更多的臭氧可以被吸附并与抗生素分子反应,最终改善抗生素的降解^[59]。在讨论臭氧剂量时,首先,废水的催化臭氧氧化是一种多相反应,涉及气体、液体和固体表面。因此,应同时考虑臭氧的进料浓度和气体流量。其次,虽然臭氧被用作氧化剂,但过量的臭氧不利于污染物的降解,机理如式(6)~式(7)。臭氧利用率高可以降低催化臭氧氧

化的成本,应提高臭氧利用率也是研究的热点之一。此外,臭氧的用量由流量和气体浓度决定。



3.3 污染物的初始浓度和温度

污染物的初始浓度也会影响臭氧氧化过程。随着初始浓度的增加,更多催化剂的活性位点也会被污染物占据,不利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生^[60]。此外,随着反应的进行,污染物会被矿化为小分子有机酸,并且将在催化臭氧氧化过程中积聚,同样会抑制反应的进行^[61]。

对于大多数化学反应,反应温度是一个重要因素。催化臭氧氧化也不例外。然而,在催化臭氧氧化过程中,提高反应温度有两种相反的效果。一方面,较高的反应温度会提高氧化剂和污染物之间的反应速率。另一方面,臭氧在水中的溶解度随温度而降低,液相中的臭氧将逸散到气相中降低降解效果。在大多数报道的参考文献中,25 °C被认为是最佳反应温度。

3.4 pH

通常,臭氧在酸性条件下主要有有机污染物被臭氧分子直接氧化。在碱性条件下,臭氧会产生 $\cdot\text{OH}$,有机污染物被臭氧分子和 $\cdot\text{OH}$ 降解。但随着pH的升高,臭氧分解速率常数也逐渐增加, $\cdot\text{OH}$ 浓度过高时会互相淬灭,使得自由基链式反应难以进行^[62-65]。除此之外,催化剂表面性质也受溶液的pH影响,主要影响催化剂表面的荷电状态。当反应体系pH小于 pH_{pzc} (零电荷pH)时,催化剂表面羟基发生质子化反应,表面羟基主要以 $-\text{OH}_2^+$ 形式存在,同时以静电引力或氢键作用与臭氧结合;当反应体系pH大于 pH_{pzc} 时,表面羟基发生去质子化反应,表面羟基主要以 $-\text{O}^-$ 存在,直接催化产生 $\cdot\text{OH}$;当反应体系pH等于 pH_{pzc} 时,表面羟基呈现电中性,相比其他荷电状态,此时臭氧具有更强的催化活性。pH对催化剂表面阳离子和阴离子的吸附过程也有明显的影响。有机分子的状态也可能受到解离常数(pK)和溶液pH的影响。因此,臭氧氧化降解抗生素取决于溶液的pH。

3.5 水中离子和天然有机物

天然水体是一个复杂的系统,其中普遍存在无机离子,如 Cl^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 。由于催

化剂对碱性位点的亲和力较高,天然水体中常见的阴离子 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 F^- 给出孤对电子的能力比 H_2O 更强,更容易被吸附在催化剂表面,或替换掉催化剂上的羟基基团,抑制臭氧催化氧化效果。 OH^- 和臭氧较多时,臭氧会被催化剂吸附,而 PO_4^{3-} 会被解吸从而抑制 PO_4^{3-} 的吸附。其中, CO_3^{2-} 表现出最高的抑制作用,因为它可以吸附到金属催化剂上,并通过配体交换取代催化剂上的表面羟基^[65-66]。除了无机离子外,天然有机物(natural organic matter, NOM)也在天然水体中大量存在。其中,主要的NOM包括腐植酸(HA)和富里酸(FA)(占水中NOM的40%~80%)^[67]。根据NOM的浓度、组成和芳香性,可能对臭氧氧化具有促进或抑制作用。在饮用水处理过程中,在低至中度氧化条件下,施加的臭氧剂量会导致NOM的部分氧化,将高分子量化合物转化为更小的化合物,如醛和羧酸,它们更易被生物降解。同时较低浓度的NOM增加了ROS的形成,对反应具有促进作用。通常NOM的存在会导致氧化剂的消耗,高浓度NOM会抑制反应效果。因此,可以通过增加臭氧剂量可以将NOM转化为更亲水性和更低分子量的化合物,来改变NOM的疏水性/亲水性分布,使得这些化合物具有更好的可生物降解性^[68]。自然水体和二级出水中可共存多种药物、天然有机物、离子等,降解途径相对于纯水体系会有很大差别,因此,今后应该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价值。

4 结语与展望

为了进一步增加HCOP过程在工业废水中的实用性,需要研究出对环境更为友好,同时催化活性和稳定性优良的催化剂。因此,众多研究者正在努力设计合适和有效的催化剂,以降解抗生素废水。为了推进催化臭氧化的应用,需要考虑以下方面。

(1) 臭氧的利用率

在处理工业和生活废水中,如何提高臭氧的利用率以降低运行成本一直是研究热点。催化臭氧化一定程度上改善了臭氧的利用率。然而,HCOP在某种程度上仍然存在臭氧利用率低的问题^[69]。因此,除了不断开发性能更优异的催化剂外,臭氧催化反应器也值得不断改进。

(2) 催化剂的性能

为了提高催化剂的性能,往往通过多种合成方法增加活性位点。复杂的合成方法固然提高了催化剂性能,但是这些合成方法对反应条件要求严苛,大大提高了催化剂的制备成本,限制了在实际废水中的使用^[28]。此外,一些高性能催化材料的可重复使用性和稳定性也存在问题。这促使未来需要研究更便宜、更稳定和可重复使用的催化材料,以取代目前可用的催化材料。此外,评估催化材料性能、可重用性和效率的评价方法也需要进一步研究和改进。

(3) pH

溶液 pH 是影响处理效果的重要因素,但在大多数报道的研究中,pH 没有得到监测和控制。特别是在添加催化剂(主要是金属离子)后,溶液的 pH 会发生变化。在处理实际废水样品中,应尽量使反应后 pH 符合出水要求。因此,未来的研究应了解 pH 对臭氧氧化过程的影响,并探寻各种催化剂和污染物的最佳 pH。

(4) ROS 和催化剂活性中心

在催化臭氧氧化过程中, $\cdot\text{OH}$ 一般认为是主要 ROS。但是对其他活性物种研究不多,可能存在比 $\cdot\text{OH}$ 降解效果更好的 ROS。因此,探究催化臭氧氧化体系中其他 ROS 也非常重要。一些研究表明,Lewis 酸是形成游离臭氧和自由基的活性位点,而另一些研究表明,Lewis 碱性位点在催化臭氧氧化过程中起着至关重要的作用^[70-72]。当碳材料用作催化剂时,这些差异尤其明显^[72]。因此,需要加强有关催化剂的活性中心的研究。

本综述探讨了催化臭氧氧化的分类、催化剂类型、影响因素。最近的研究方向是利用改性材料形式的催化剂,例如活性炭材料、金属和金属氧化物上的载体、前体以及上述任何一种的任意组合,以测试它们在降解和矿化药物污染物方面的效率。为了使用催化臭氧氧化去除多种污染物,必须分别研究每种污染物,考虑诸如药物污染物的类型、要使用催化剂的表面性能、表面活性位点性能、溶液的 pH 和水溶液中臭氧分解的反应等因素。

根据上述研究,尽管越来越多的研究人员关注新型纳米催化剂的探索,并开发出大量高效的纳米催化剂,但这些纳米催化剂大多仍处于实验室研究阶段,纳米催化剂的缺点仍不能忽视。今后的研究应注重颗粒团聚引起的催化活性损失和纳米材料泄

漏的分离困难及潜在的环境风险。纳米催化剂的上述问题限制了它们在废水处理中的实际应用。通过对现有研究的分析认为纳米催化剂与膜、负载纳米催化剂和磁性纳米催化剂相结合,是解决上述问题并促进纳米催化剂应用的最有潜力的策略^[18]。此外,随着不同催化剂的开发,还应关注经济成本。

参考文献

- [1] GRENNI P, ANCONA V, CARACCILOLO A B. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems; A review [J]. *Microchemical Journal*, 2018, 136: 25-39. DOI: 10.1016/j.microc.2017.02.006.
- [2] KLEIN E Y, VAN B T P, MARTINEZ E M, et al. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015 [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115 (15): E3463-E3470. DOI: 10.1073/pnas.1717295115.
- [3] BOECKEL T P V, PIRES J, SILVESTER R, et al. Global trends in antimicrobial resistance in animals in low- and middle-income countries [J]. 2019, 365 (6459). DOI: 10.1126/science.aaw1944.
- [4] PHOON B L, ONG C C, SAHEED M S M, et al. Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 122961. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122961.
- [5] WENG X D, JI Y L, MA R, et al. Superhydrophilic and antibacterial zwitterionic polyamide nanofiltration membranes for antibiotics separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 510: 122-130. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.02.070.
- [6] GANIYU S O, VAN H E D, CRETIN M, et al. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 156: 891-914. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.09.059.
- [7] WANG M, CHEN H, LIU S, et al. Removal of pathogen and antibiotic resistance genes from waste activated sludge by different pre-treatment approaches [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 763: 143014. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143014.
- [8] WANG L, YUAN L, LI Z H, et al. Quantifying the occurrence and transformation potential of extracellular polymeric substances (EPS)-associated antibiotic resistance genes in activated sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124428. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124428.
- [9] WANG J L, ZHUAN R, CHU L B. The occurrence, distribution and degradation of antibiotics by ionizing radiation: An overview [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 1385-1397. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.415.
- [10] NEU H C. The crisis in antibiotic resistance [J]. *Science*,

- 1992, 257(5073): 1064–1073. DOI: 10.1126/science.257.5073.1064.
- [11] KIM S, AGA D S. Potential ecological and human health impacts of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria from wastewater treatment plants [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 2007, 10(8): 559–573. DOI: 10.1080/15287390600975137.
- [12] WANG J L, XU L J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42(3): 251–325. DOI: 10.1080/10643389.2010.507698.
- [13] CHÁVEZ A M, GIMENO O, REY A, et al. Treatment of highly polluted industrial wastewater by means of sequential aerobic biological oxidation-ozone based AOPs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 89–98. DOI: 10.1016/j.cej.2018.12.064.
- [14] GUO S, YUAN N, ZHANG G, et al. Graphene modified iron sludge derived from homogeneous Fenton process as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of organic pollutants [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 238: 62–68. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.02.033.
- [15] WANG X, LI F X, HU X M, et al. Electrochemical advanced oxidation processes coupled with membrane filtration for degrading antibiotic residues: A review on its potential applications, advances, and challenges [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 784: 146912. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146912.
- [16] HASIJA V, RAIZADA P, THAKUR V K, et al. An overview of strategies for enhancement in photocatalytic oxidative ability of MoS₂ for water purification [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104307. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104307.
- [17] REKHATE C V, SRIVASTAVA J K. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater—A review [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2020, 3: 100031. DOI: 10.1016/j.cej.2020.100031.
- [18] JIN X G, WU C Y, FU L Y, et al. Development, dilemma and potential strategies for the application of nanocatalysts in wastewater catalytic ozonation: A review [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 124: 330–349. DOI: 10.1016/j.jes.2021.09.041.
- [19] NAWROCKI J, KASPRZYK-HORDERN B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(1/2): 27–42. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.06.033.
- [20] HODGES B C, CATES E L, KIM J H. Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials [J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(8): 642–650. DOI: 10.1038/s41565-018-0216-x.
- [21] FU P, WANG L, LI G, et al. Homogenous catalytic ozonation of aniline aerofloat collector by coexisted transition metallic ions in flotation wastewaters [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(3): 103714. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103714.
- [22] 朱昊. 催化臭氧氧化与 A/O-MBR 联用处理煤化工废水二级出水效能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [23] 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. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.012.
- [24] 刘汝鹏, 张震, 孙翠珍, 等. 非均相催化臭氧氧化水中药物与个人护理品研究进展 [J]. *精细化工*, 2022, 39(3): 460–479, 495.
- [25] MALIK S N, KHAN S M, GHOSH P C, et al. Nano catalytic ozonation of biometanated distillery wastewater for biodegradability enhancement, color and toxicity reduction with biofuel production [J]. *Chemosphere*, 2019, 230: 449–461. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.067.
- [26] WEN G, WANG S J, MA J, et al. Enhanced ozonation degradation of di-*n*-butyl phthalate by zero-valent zinc in aqueous solution: Performance and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 265: 69–78. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.11.038.
- [27] MAO L, CHEN Z, WU X, et al. Plasma-catalyst hybrid reactor with CeO₂/γ-Al₂O₃ for benzene decomposition with synergistic effect and nano particle by-product reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 347: 150–159. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.12.064.
- [28] WANG Z, LAI C, QIN L, et al. ZIF-8-modified MnFe₂O₄ with high crystallinity and superior photo-Fenton catalytic activity by Zn-O-Fe structure for TC degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 124851. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124851.
- [29] KERMANI M, ASL F B, FARZADKIA M, et al. Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(35): 16435–16444. DOI: 10.1080/19443994.2015.1081632.
- [30] ZHU H, MA W, HAN H, et al. Catalytic ozonation of quinoline using nano-MgO: Efficacy, pathways, mechanisms and its application to real biologically pretreated coal gasification wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 91–99. DOI: 10.1016/j.cej.2017.06.025.
- [31] YIN R, GUO W, ZHOU X, et al. Enhanced sulfamethoxazole ozonation by noble metal-free catalysis based on magnetic Fe₃O₄ nanoparticles: Catalytic performance and degradation mechanism

- [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(23): 19265–19270. DOI: 10.1039/C5RA25994K.
- [32] SANI O N, FEZABADY A A N, YAZDANI M, et al. Catalytic ozonation of ciprofloxacin using γ - Al_2O_3 nanoparticles in synthetic and real wastewaters [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 32: 100894. DOI: 10.1016/j.jpwe.2019.100894.
- [33] ORGE C A, ÓRFÃO 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. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.01.026.
- [34] KWON J, KIM J H, KANG S H, et al. Facile hydrothermal synthesis of cubic spinel AB_2O_4 type MnFe_2O_4 nanocrystallites and their electrochemical performance [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 413: 83–91. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.022.
- [35] ZHANG F Z, WEI C H, WU K Y, et al. Mechanistic evaluation of ferrite AFe_2O_4 (A = Co, Ni, Cu, and Zn) catalytic performance in oxalic acid ozonation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 547: 60–68. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.08.025.
- [36] AFZAL S, QUAN X, ZHANG J. High surface area mesoporous nanocast LaMO_3 (M = Mn, Fe) perovskites for efficient catalytic ozonation and an insight into probable catalytic mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 692–703. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.01.072.
- [37] BELTRÁN F J, POCOSTALES P, ALVAREZ P, et al. Perovskite catalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2010, 32(4): 230–237. DOI: 10.1080/01919512.2010.493450.
- [38] WANG Y, CHEN L, CAO H, et al. Role of oxygen vacancies and Mn sites in hierarchical $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{LaMnO}_{3-\delta}$ perovskite composites for aqueous organic pollutants decontamination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 546–554. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.01.025.
- [39] DUAN X, AO Z, SUN H, et al. Nitrogen-doped graphene for generation and evolution of reactive radicals by metal-free catalysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7): 4169–4178. DOI: 10.1021/am508416n.
- [40] WANG Y, CAO H, CHEN L, et al. Tailored synthesis of active reduced graphene oxides from waste graphite: Structural defects and pollutant-dependent reactive radicals in aqueous organics decontamination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 229: 71–80. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.02.010.
- [41] HIRSCH A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(11): 1853. DOI: 10.1002/1521-3773(20020603)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N.
- [42] GONÇALVES A G, ÓRFÃO J J M, PEREIRA M F R. Ozonation of sulfamethoxazole promoted by MWCNT [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 35: 82–87. DOI: 10.1016/j.catcom.2013.02.012.
- [43] ZHANG S, QUAN X, ZHENG J F, et al. Probing the interphase ‘HO· zone’ originated by carbon nanotube during catalytic ozonation [J]. *Water Research*, 2017, 122: 86–95. DOI: 10.1016/j.watres.2017.05.063.
- [44] ASGARI G, SEIDMOHAMMADI A, FARADMAL J, et al. Optimization of synthesis a new composite of nano-MgO, CNT and Graphite as a catalyst in heterogeneous catalytic ozonation for the treatment of pesticide-laden wastewater [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33: 101082. DOI: 10.1016/j.jpwe.2019.101082.
- [45] JOTHINATHAN L, HU J. Kinetic evaluation of graphene oxide based heterogenous catalytic ozonation for the removal of ibuprofen [J]. *Water Research*, 2018, 134: 63–73. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.033.
- [46] CHEN H, WANG J L. Catalytic ozonation of sulfamethoxazole over $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ composites [J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 14–24. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.014.
- [47] KERMANI M, KAKAVANDI B, FARZADKIA M, et al. Catalytic ozonation of high concentrations of catechol over $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic core-shell nanocatalyst: Optimization, toxicity and degradation pathway studies [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 192: 597–607. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.04.274.
- [48] ALINEJAD A, AKBARI H, GHADERPOORI M, et al. Catalytic ozonation process using a MgO nano-catalyst to degrade methotrexate from aqueous solutions and cytotoxicity studies in human lung epithelial cells (A549) after treatment [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(15): 8204–8214. DOI: 10.1039/C9RA00320G.
- [49] MURUGANANDHAM M, WU J J. Synthesis, characterization and catalytic activity of easily recyclable zinc oxide nanobundles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 80(1/2): 32–41. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.11.006.
- [50] 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): 18. DOI: 10.1002/jctb.4711.
- [51] YIN R, GUO W, DU J, 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. DOI: 10.1016/j.cej.2017.01.038.
- [52] WANG Y, XIE Y, SUN H, et al. Efficient catalytic ozonation over reduced graphene oxide for p-hydroxybenzoic acid (PHBA) destruction: Active site and mechanism [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(15): 9710–9720. DOI: 10.

- 1021/acsami.6b01175.
- [53] SONG Z, WANG M, WANG Z, et al. Insights into heteroatom-doped graphene for catalytic ozonation: Active centers, reactive oxygen species evolution, and catalytic mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 5337–5348. DOI: 10.1021/acs.est.9b01361.
- [54] CHEN W, LI X, PAN Z, et al. Synthesis of MnO_x/SBA-15 for Norfloxacin degradation by catalytic ozonation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 173: 99–104. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.09.030.
- [55] GUPTA V K, FAKHRI A, AGARWAL S, et al. Preparation and characterization of TiO₂ nanofibers by hydrothermal method for removal of Benzodiazepines (Diazepam) from liquids as catalytic ozonation and adsorption processes [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 249: 1033–1038. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.11.144.
- [56] BAI Z, YANG Q, WANG J. 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. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.129.
- [57] ZHANG Y, LI Q, LONG Y, et al. Catalytic ozonation benefit from the enhancement of electron transfer by the coupling of g-C₃N₄ and LaCoO₃: Discussion on catalyst fabrication and electron transfer pathway [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 569–579. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.05.019.
- [58] QI F, CHU W, XU B. Ozonation of phenacetin in associated with a magnetic catalyst CuFe₂O₄: The reaction and transformation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 552–562. DOI: 10.1016/j.cej.2014.09.068.
- [59] ZHAO W, WU Z, WANG D. Ozone direct oxidation kinetics of Cationic Red X-GRL in aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(3): 1859–1865. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.032.
- [60] MA Z, ZHU L, LU X, et al. Catalytic ozonation of p-nitrophenol over mesoporous Mn–Co–Fe oxide [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 133: 357–364. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.07.011.
- [61] 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. DOI: 10.1007/s13762-015-0881-3.
- [62] IKEHATA K, NAGHASHKAR N J, EL-DIN M G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2006, 28(6): 353–414. DOI: 10.1080/01919510600985937.
- [63] YARGEAU V, LECLAIR C. Impact of operating conditions on decomposition of antibiotics during ozonation: A review [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2008, 30(3): 175–188. DOI: 10.1080/01919510701878387.
- [64] ZHANG T, MA J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 279(1): 82–89. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.09.030.
- [65] ZHANG T, LU J, 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. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.11.030.
- [66] ZHANG T, LI C J, MA J, et al. Surface hydroxyl groups of synthetic α-FeOOH in promoting ·OH generation from aqueous ozone: Property and activity relationship [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 82(1): 131–137. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.01.008.
- [67] CHEN W, YU H Q. Advances in the characterization and monitoring of natural organic matter using spectroscopic approaches [J]. *Water Research*, 2021, 190: 116759. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116759.
- [68] ASGHAR A, LUTZE H V, TUERK J, et al. Influence of water matrix on the degradation of organic micropollutants by ozone based processes: A review on oxidant scavenging mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 429: 128189. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.128189.
- [69] ISSAKA E, AMU-DARKO J N-O, YAKUBU S, et al. Advanced catalytic ozonation for degradation of pharmaceutical pollutants — A review [J]. *Chemosphere*, 2022, 289: 133208. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.133208.
- [70] WANG J, CHEN H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135249. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135249.
- [71] YU G, WANG Y, CAO H, et al. Reactive oxygen species and catalytic active sites in heterogeneous catalytic ozonation for water purification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 5931–5946. DOI: 10.1021/acs.est.0c00575.
- [72] CHEN H, WANG J. MOF-derived Co₃O₄-C@FeOOH as an efficient catalyst for catalytic ozonation of norfloxacin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123697. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123697.