

李旭芳, 沈鹏飞, 马鲁铭. 污水深度处理中常见固相臭氧催化剂及其催化机理综述[J]. 净水技术, 2024, 43(3):16-28.

LI X F, SHEN P F, MA L M. Overview of common solid-phase ozone catalysts and catalytic mechanism in wastewater advanced treatment[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(3):16-28.

污水深度处理中常见固相臭氧催化剂及其催化机理综述

李旭芳^{1,2}, 沈鹏飞^{1,2,*}, 马鲁铭³

(1. 中国铁工投资建设集团有限公司, 北京 101300; 2. 中国中铁生态环境专业研发中心, 上海 200331; 3. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 近年来, 催化臭氧氧化工艺由于对有机物去除率高、污水处理效果好, 在污水深度处理中的研究和应用逐渐广泛和深入。催化臭氧氧化工艺的核心在于, 在催化剂的作用下, 羟基自由基($\cdot\text{OH}$)浓度显著提升, 从而强化污水处理效果。因此, 催化剂的开发是催化臭氧氧化工艺应用研究的关键。文章总结了不含载体的、可直接作为有效成分的催化剂, 如铁(Fe)、锰(Mn)、铈(Ce)、镍(Ni)、钴(Co)、钛(Ti)等金属及其氧化物, 以及活性炭、碳纳米管、石墨烯等碳材料催化臭氧的效果和可能的催化机理, 分析了当前研究较多的催化剂在实际应用中可能存在的问题, 为催化剂的研究、开发和应用提供理论基础。

关键词 催化机理 金属及其氧化物 碳材料 催化臭氧氧化 污水深度处理

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)03-0016-13

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.03.003

Overview of Common Solid-Phase Ozone Catalysts and Catalytic Mechanism in Wastewater Advanced Treatment

LI Xufang^{1,2}, SHEN Pengfei^{1,2,*}, MA Luming³

(1. China Tiegong Investment & Construction Group Co., Ltd., Beijing 101300, China;

2. Eco-Environmental Research and Development Center of China Railway Group Limited, Shanghai 200331, China;

3. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract In recent years, research and application of catalytic ozonation process is more extensive and in-depth in wastewater advanced treatment, because of high organic pollutants removal rate and good wastewater treatment effect. The core of the catalytic ozonation process is that under the action of the catalyst, the concentration of hydroxyl free radicals ($\cdot\text{OH}$) is significantly increased, thus enhancing the effect of sewage treatment. One key point of catalytic ozonation process is catalyst development. In this paper, several solid-phase catalysts without support material and their catalytic effect and mechanisms are summarized, including metal and metal oxides (eg: iron, manganese, cerium, nickel, cobalt, and titanium) and carbon materials (eg: active carbon, carbon nano tube, and graphene). In addition, the possible problems in practical application of these catalysts are also analyzed. The review can provide a theoretical basis for the continuous development and application of catalysts in catalytic ozonation process.

Keywords catalytic mechanism metal and metal oxide carbon material catalytic ozonation wastewater advanced treatment

在臭氧(O_3)氧化工艺中, 催化剂的使用可促进反应过程中 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 从而克服单独 O_3 氧化的

选择性, 提高污水深度处理的效果。固相催化剂具有固液分离效果好、二次污染少、可循环使用等优点, 在实际应用中有较好的适用性, 因此得到学界和工业界的重点关注。固相催化剂的催化效果很大程度上取决于催化剂的种类、催化剂表面活性位点及液相组成与催化剂之间的相互作用。因此, 不同催化剂的催化机理存在较大差异, 需要分别讨论。

主要的固相催化剂包括金属及金属氧化物、金

[收稿日期] 2023-06-29

[基金项目] 国家自然科学基金项目(21876111)

[作者简介] 李旭芳(1993—), 女, 博士, 工程师, 主要研究方向为工业废水处理技术与理论, E-mail: xufang_lee@163.com。

[通信作者] 沈鹏飞, 男, 博士, 主要研究方向为水污染治理及海绵城市技术, E-mail: perfy_shen@163.com。

属及其氧化物的负载和碳基材料及其负载型催化剂^[1]。本文仅考虑催化剂有效成分的催化机理,有关金属氧化物负载于其他材料或金属氧化物作为载体负载其他有效成分的催化剂,暂不在本文的重点讨论范围内。因此,本文着重于总结分析金属及其氧化物、碳基材料的催化 O₃ 氧化效果及其催化机理。根据目前理论研究进展、材料的易得性及可预见的应用前景,本文重点关注的金属及其氧化物是铁(Fe)、锰(Mn)、铈(Ce)、镍(Ni)、钴(Co)、钛(Ti)及其氧化物,碳基材料是活性炭、碳纳米管和石墨烯。

1 金属氧化物

1.1 铁氧化物

Fe 及其氧化物在自然界中丰度较大、易于合成、活性较强且几乎无毒无害,在水处理中应用广泛。Fe 及 Fe 的氧化物包括零价铁(Fe⁰)、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeOOH 等,因其具有活泼的化学特性及丰富的反应活性位点,均可以表现出较好的 O₃ 催化效果^[2]。研究^[3]表明,Fe⁰ 与 O₃ 的耦合工艺能够获得协同效果,在废水处理过程中能够取得更高的 TOC、COD_{Cr} 去除率,同时提高废水的可生化性,同步去除浑浊度、色度等;Wu 等^[4]将铁刨花应用于印染废水的深度处理,发现在催化 O₃ 氧化过程结束后,100%的蛋白质和 42%的多糖被降解,废水可生化性大幅提高、生物毒性降低,表明该工艺既能够作为废水处理的最终步骤以满足 COD_{Cr} 的排放需求,又能够为进一步生化处理提供有利条件。

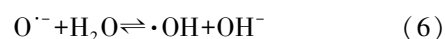
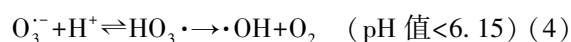
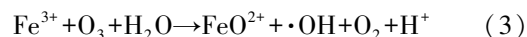
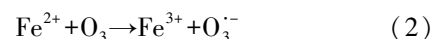
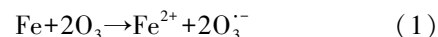
Fe 的羟基氧化物催化性能较为显著,在催化 O₃ 过程中研究较多的为 α-FeOOH 和 β-FeOOH。研究^[5]表明,合成针铁矿(α-FeOOH)可显著促进腐植酸和富里酸类天然有机质降解为分子量较低的物质并提高其矿化率,相比 CeO₂ 和 MgO 效果更好、性能更稳定、金属溶出量更低,适用的 pH 值范围更广(4~10)。Yuan 等^[6]亦证明 α-FeOOH 催化 O₃ 可促进难降解污染物(硝基苯、对氯硝基苯等)的降解和矿化。Wang 等^[7]用不同前体物质(SO₄²⁻、Cl⁻ 和 NO₃⁻)合成 FeOOH,发现晶型均主要为 α-FeOOH,SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 合成中出现少量 β-FeOOH;其中 SO₄²⁻-FeOOH 比表面积、表面羟基浓度等最大,催化效果更好。合成 β-FeOOH 纳米棒能够显著提高 4-氯酚的氧化速率常数,COD_{Cr} 去除率高达 97%^[8],即可同

时促进污染物的氧化和矿化。Li 等^[9-10]深入研究了改性铁刨花催化 O₃ 深度处理工业废水的机理和应用实践,相比于单独 O₃(约 30%),废水 TOC 去除率可提高至 70%以上;同时证明改性铁刨花材料的有效催化成分为表面形成的 FeOOH。

相比之下,Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 的催化效果较弱。Trapido 等^[11]对比研究了多种过渡金属氧化物催化 O₃ 氧化间二硝基苯的效果,发现 Fe₂O₃ 能够显著提高间二硝基苯的降解速率,但提高 COD_{Cr} 去除率的能力较其他金属氧化物(Ni₂O₃ 等)不明显。Zhu 等^[2]合成介孔 Fe₃O₄ 用于催化 O₃ 氧化阿特拉津,反应 10 min 后阿特拉津去除率由单独 O₃ 的 9%提高至 82%;但 TOC 去除率较低,不足 20%。因此,Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 仅能加速某类物质的降解,而不能实现有机物矿化。

Fe 的不同价态及其组成会形成不同的晶体结构,物理化学性质差异较大。如 FeO 非常不稳定,极易被氧化为 Fe₂O₃ 或 Fe₃O₄;Fe₃O₄ 有极强的磁性,从而提供了额外的回收和固液分离方法;Fe₂O₃ 表面有丰富的酸性位点;FeOOH 的表面羟基基团密度更大。同时,Fe⁰ 是高效还原剂,极易被氧化为 Fe(II)、Fe(III)、Fe(IV) 等多种价态,在价态变化的过程中可实现高效的电子转移,从而可能成为促进 O₃ 分解的催化剂。Fe 及其氧化物由于自身性质多样、目标污染物差异及试验条件的改变而有不同的催化机制,目前尚未有统一的定论,但各种论点均有两个共同点:一是提高 O₃ 传质效率,二是促进 ·OH 的产生。催化过程主要涉及 4 个方面^[12]。

其一是 Fe(II)/Fe(III) 的均相催化作用,如式(1)~式(6)。



其二是铁氧化物的非均相催化作用,是铁氧化物催化 O₃ 最重要的方式。表面羟基是铁氧化物催化 O₃ 的主要活性位点。Zhang 等^[13]提出了中性表面羟基与 O₃ 相互作用的可能过程,O₃ 亲电中心与

MeOH 中的 O 键合、亲核中心与 H 键合而使表面生成 HO_2^- , 在 H_2O 的作用下与另一个 O_3 作用生成

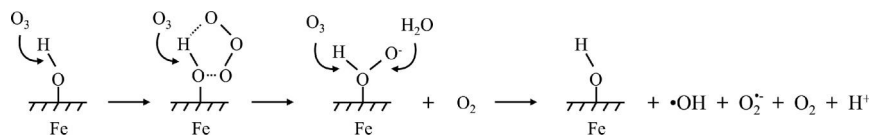
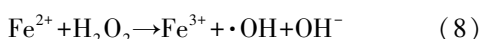
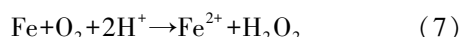


图1 铁氧化物非均相催化作用示意图

Fig.1 Schematic Diagram of Heterogeneous Catalysis with Iron Oxides

其三可能是芬顿反应的贡献, 如式(7)和式(8)^[15]。



其四是反应过程中的混凝沉淀作用。铁氧化物溶出的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 在水环境中生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体, 可作为混凝剂, 通过混凝沉淀作用去除有机物。

1.2 锰氧化物

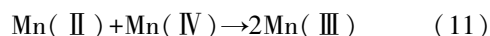
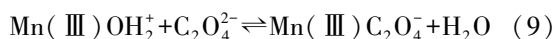
作为 O_3 催化剂的锰氧化物主要包括 MnO_2 和 Mn_3O_4 。 MnO_2 是气相 O_3 分解最有效的固相催化剂, 因此, 锰氧化物在水环境中催化 O_3 的效果也引起了广泛关注。但是不同的研究, 结果差异较大。Faria 等^[16] 将合成 Mn_3O_4 作为催化剂, 其催化 O_3 氧化苯胺和磺胺酸的效果都很显著, TOC 去除率相对单独 O_3 分别增加了 35% 和 10%, 两者的最终降解产物中均有草酸等小分子酸。Ma 等^[17] 证明, 只需极小剂量的 $\text{Mn}(\text{II})$ 即可与 O_3 原位生成 MnO_2 以发挥催化作用, 显著提高阿特拉津去除率; 通过高锰酸氧化 $\text{Mn}(\text{II})$ 预先合成的 MnO_2 亦有相似的催化效果; 但商用 MnO_2 没有任何催化作用。Trapido 等^[11] 考察了多种过渡金属离子及其氧化物对间二硝基苯的催化 O_3 氧化效果, 结果表明, 在 O_3 进气质量浓度为 12 mg/L 时, 各种氧化物催化效果排序如下: 单独 $\text{O}_3 \approx \text{MnO}_2 \approx \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni}_2\text{O}_3 \approx \text{CuO} < \text{MoO}_3 < \text{CoO} < \text{Fe}_2\text{O}_3$, 即 MnO_2 几乎没有催化作用; 在 O_3 进气浓度更低时 MnO_2 甚至有抑制作用。

在 MnO_2 催化 O_3 过程中, pH 和有机物种类是主要的影响因素。Tong 等^[18] 研究了 $\beta\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的催化效果, 发现 pH 值 = 1 时磺基水杨酸的 TOC 去除率相对单独 O_3 均提高了 25%, 而在 pH 值 = 6.8 时几乎无催化作用; 磺基水杨酸被 O_3 直接氧化可生成草酸, 催化 O_3 可有效降解草酸, 而单独

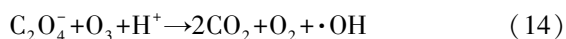
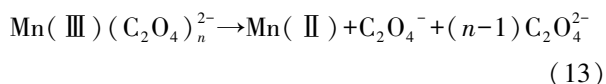
$\cdot\text{OH}$ 和 O_2^- , 反应之后的 $[\text{Fe}(\text{III})]$ 重新吸附水分子生成表面羟基, 如图 1 所示^[14]。

O_3 氧化时草酸浓度不断积累; 但当有机物为丙酸时, MnO_2 在任何 pH 条件下均无催化作用。此外, MnO_2 的催化作用与其结构性质有一定关系, Nawaz 等^[19] 利用介孔 $\alpha\text{-MnO}_2$ 催化 O_3 氧化 4-氯酚, TOC 去除率相比商用 $\alpha\text{-MnO}_2$ 提高了 15%; Dong^[20] 等合成的 $\beta\text{-MnO}_2$ 有较大的比表面积和结构优势, 在不吸附有机物的条件下亦可大幅提高苯酚的 COD_{Cr} 去除率。

MnO_2 催化 O_3 的机理目前仍不清晰, 诸多提出 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2^- 机理的文献均只做了抑制试验, 而对苯醌 (O_2^- 抑制剂) 与 O_3 反应速率极快, 表观抑制效果可能仅源于过量抑制剂消耗 O_3 而非自由基的参与。同时, 试验大多以目标有机物的浓度作为评价指标, 而且目标污染物均含有苯环; 但芳香类化合物被 O_3 氧化并不依赖于催化剂的投加, 因此, 不足以确定自由基的参与。 MnO_2 是 N 型半导体, 表面有 $\text{Mn}(\text{III})$ 金属中心, 可与特定有机物形成表面络合物继而被氧化。以草酸^[21] 为例, pH 极低时, $\text{Mn}(\text{III})$ 金属中心与草酸形成 $\text{Mn}(\text{III})$ /单分子草酸复合物 [式(9)], 该复合物可迅速生成 CO_2 [式(10)]; O_3 的主要作用是吸附在 MnO_2 表面, 加速 $\text{Mn}(\text{II})$ 向 $\text{Mn}(\text{IV})$ 的转化, 参与 $\text{Mn}(\text{II})/\text{Mn}(\text{III})/\text{Mn}(\text{IV})$ 的循环 [式(11)和式(12)]。



在弱酸性条件下 (pH 值为 4~6), 草酸与 $\text{Mn}(\text{III})$ 形成双分子或三分子复合物, 但该复合物的反应活性远低于单分子复合物; MnO_2 的加入仅可活化草酸分子, 生成更易被氧化的 AO^- [式(13)]; 此时 O_3 参与草酸的氧化, 且可能生成 $\cdot\text{OH}$ [式(14)]。



综上, MnO_2 在水环境中催化 O_3 氧化有机物时, 有机物的降解或自由基的产生均以形成表面复合物为前提。以上机理可较完整地解释 MnO_2 催化 O_3 氧化对有机物的选择性, 即是否能与 Mn(III) 生成表面复合物。

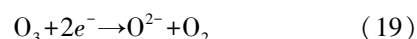
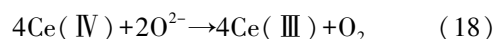
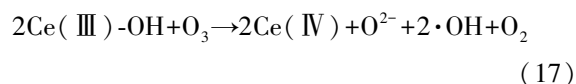
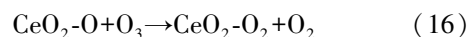
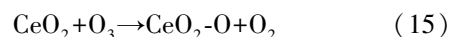
1.3 铈氧化物

作为 O_3 催化剂的铈氧化物主要是 CeO_2 。 CeO_2 是立方萤石结构氧化物, 即一个铈原子周围环绕 8 个氧原子, 是最重要的稀土元素氧化物。 CeO_2 中的铈原子有多个价态 [$\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$], 在 Ce 被还原时可形成氧空位来存储和释放氧, 常用来作为催化剂、助催化剂及催化剂载体。研究表明, 铈氧化物在 O_3 氧化过程中具有较好的催化性能。Orge 等^[22] 研究了 CeO_2 及铈基混合氧化物催化 O_3 氧化羧酸及芳香环类污染物(草酸、苯胺及染料等)的效果, TOC 去除率均提高了至少 50%, 表明 CeO_2 催化 O_3 氧化对有机物种类无选择性。Mena 等^[23] 发现 CeO_2 的催化效果与其形貌及结构特征有较大关系, 纳米棒状材料具有更大的比表面积, 导致具有更多的表面晶格缺陷和氧空位, 催化 O_3 效果更好。Esmalipour 等^[24] 用紫外光预处理 CeO_2 以促进表面氧空位的生成, 发现预处理之后的催化剂对水杨酸的催化 O_3 氧化效果提高了 3 倍, 再次证实氧空位的重要性。除此之外, 污染物去除效果还与表面 Ce(III) 的百分比有关。一般来讲, Ce(III) 比 Ce(IV) 更稳定, 但在 CeO_2 中 Ce(IV) 占主导位置; 催化反应发生时, Ce(III) 首先被氧化为较不稳定的 Ce(IV) , 再被有机物或其他部分的电子还原为 Ce(III) ^[25]。Orge 等^[26] 用不同方法合成纳米结构 CeO_2 , 发现随着材料表面 Ce(III) 百分比增加, 其催化 O_3 矿化草酸的程度越高, 催化效果越好。

铈氧化物催化 O_3 体系中最主要的氧化物种是 $\cdot\text{OH}$ 。Wang 等^[27] 在研究 CeO_2 催化 O_3 处理饮用水的过程中发现, CeO_2 表面 Ce(IV) 越多, 晶格氧越少, 可形成更多的氧空位以储存含氧物种 (O_3 、 O_2 等), 减少液相主体中 O_3 分解和 $\cdot\text{OH}$ 产生。Faria 等^[28] 将 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 作为抑制剂, 发现 CeO_2 催化 O_3 氧化染料废水的能力明显削弱, 证明 $\cdot\text{OH}$ 对有机

物氧化有较大贡献。Afzal 等^[29] 通过电子顺磁共振 (EPR) 技术直接检测到了 $\cdot\text{OH}$ 的产生。

表面氧空位和氧化还原电对 [$\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$] 是 CeO_2 催化 O_3 的主要活性位点^[29]。 CeO_2 催化 O_3 的过程可能主要包括 4 个步骤^[24]: 一是 O_3 分子吸附于表面氧空位并分解为表面原子氧 [式 (15)], 可氧化吸附于催化剂表面的污染物, 同时可被 O_3 继续氧化为表面过氧 [式 (16)]; 二是 Ce(III) 作为 Lewis 酸性位点吸附 H_2O 形成表面羟基, O_3 通过静电力/氢键与表面羟基基团结合并分解为 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{HO}_3\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等自由基, 同时 Ce(III) 被氧化为 Ce(IV) [式 (17)]; 三是为了维持表面电荷平衡, Ce(IV) 被表面晶格氧重新还原为 Ce(III) , 氧空位重新产生, 增加催化剂表面吸附氧的能力 [式 (18)]; 最后, O_3 接受电子被还原为晶格氧, 补偿催化剂表面的氧缺陷 [式 (19)]。在这一过程中, Ce(III) 向 O_3 的电子转移导致活性氧化物种的产生, 表面晶格氧参与完成 $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ 的循环, 因此, $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ 和 O^{2-}/O_2 的氧化还原对及表面静电平衡是提高 CeO_2 催化活性的主要因素。

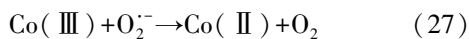
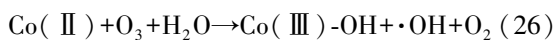
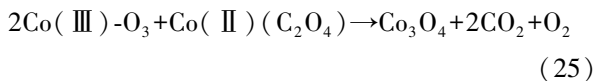
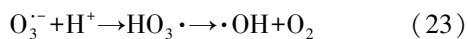
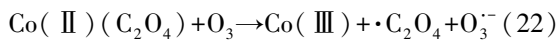
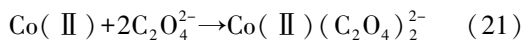
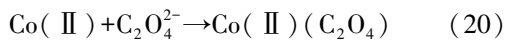


1.4 钴氧化物

作为 O_3 催化剂的钴氧化物主要包括 CoO 、 Co_3O_4 等。钴氧化物是 P 型半导体, 可将 O_2 吸附在高价金属上生成表面原子氧, 在气相 O_3 分解过程中有显著催化作用。Dong 等^[30] 合成 Co_3O_4 纳米颗粒用于催化 O_3 氧化苯酚, 其催化效果与颗粒粒径有关, 粒径越小, 比表面积越大、分散性越好、催化效果越好, COD_{Cr} 去除率由单独 O_3 的 36.2% 增加至 53.3%。Xu 等^[31] 发现合成 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 可大幅促进 O_3 衰减和对氯硝基苯的降解, 但随着循环使用次数的增加, 催化效果明显降低。钴氧化物对 O_3 氧化有一定的催化效果, 但在加入叔丁醇 (TBA) 作为 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂后, 草酸去除率和 O_3 衰减速率均未降低, 表明 $\cdot\text{OH}$ 作为主要氧化物种的可能性不大。

但是,亦有学者指出钴氧化物的催化效果不明显。Gruttadauria 等^[32]研究了不同结构、形貌和还原特性的钴催化剂(Co_3O_4 、 CoO 、 CoO_x - CeO_2),发现其催化效果与表面分散 $\text{Co}(\text{II})$ 十分相关,但三者的催化效果都不理想,有较多金属溶出的状态下才有一定的催化能力。

钴氧化物催化 O_3 的机制也尚无定论,目前较完整的理论主要是表面金属-有机复合物的产生。如钴氧化物催化 O_3 氧化草酸的过程中,表面金属-有机复合产物形成,同时伴随少量 $\cdot\text{OH}$ 的形成。具体反应过程如下^[33]:钴氧化物催化 O_3 的限速步骤是材料表面反应,可能存在两种机制,其一为草酸分子吸附在催化剂表面[式(20)和式(21)],有机物被活化[式(22)],且在液相中继续被氧化,同时伴随 $\cdot\text{OH}$ 生成[式(23)];其二为催化剂表面同时吸附 O_3 [式(24)]和有机物分子[式(20)],氧化过程在界面发生[式(25)]。在氧化过程中,由于草酸分子电子转移, $\text{Co}(\text{II})$ 更容易被 O_3 氧化为 $\text{Co}(\text{III})$ [式(22)和式(26)],又被 $\text{O}_2^-/\text{HO}_2\cdot$ 等重新还原为 $\text{Co}(\text{II})$ [式(27)],形成 $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ 循环,支持催化反应持续进行。

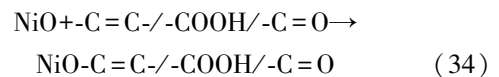
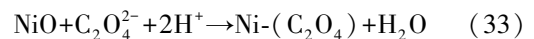
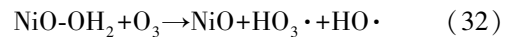
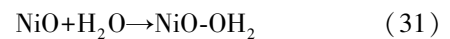
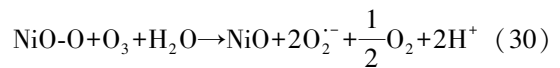
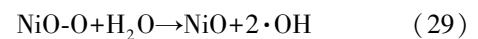
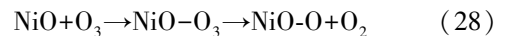


1.5 镍氧化物

作为 O_3 催化剂的镍氧化物主要是 NiO 。镍氧化物具有磁性、高稳定性和弱毒性,在水溶液中能够催化 O_3 氧化有机物,且主要氧化物种为 $\cdot\text{OH}$ 。Wu 等^[34]将 NiO 应用于催化 O_3 ,发现草酸去除率由单独 O_3 的 20% 提高到 80%;同时也用于处理煤化工废水生化出水,有机物矿化率提高了 50%。Aguilar 等^[35]研究了甲醇对 NiO/O_3 体系氧化有机物的抑制效果,表明苯环类有机物的降解主要由 O_3 分子直接氧化,草酸等小分子酸在氧化过程中先生成后降

解;随着甲醇比例的提高,草酸降解速率逐渐减缓;由于 O_3 无法直接氧化小分子酸,这一现象间接证明 $\cdot\text{OH}$ 的产生。Zhang 等^[36]采用密度泛函理论(DFT)研究了 NiO 的表面电化学特性,表明其(100)晶面可作为电子供体,与表面吸附的 O_3 分子相互作用生成 O_2^- ,或与 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$;同时用 EPR 技术直接证明 NiO 纳米颗粒催化条件下 $\cdot\text{OH}$ 产率远高于单独 O_3 。

镍氧化物的催化机理可归纳为以下几种^[37]:其一为镍氧化物与 O_3 作用生成表面原子氧[式(28)],进而与 H_2O 或另一个 O_3 分子反应生成 $\cdot\text{OH}$ 或 O_2^- [式(29)和式(30)];其二为镍氧化物表面金属中心吸附水分子并解离为表面羟基[式(31)],与 O_3 作用后生成 $\cdot\text{OH}$ [式(32)];其三为镍氧化物对有机物的吸附,氧中心可吸附 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 及 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等有机物官能团[式(33)和式(34)]。前两者有机物在液相主体中被生成的 $\cdot\text{OH}$ 氧化;后者氧化反应在催化剂表面发生。



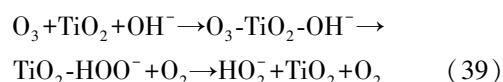
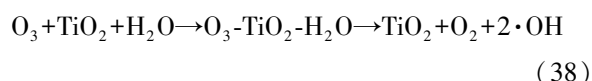
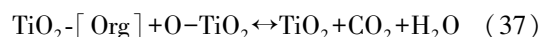
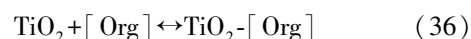
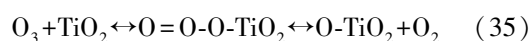
1.6 钛氧化物

作为 O_3 催化剂的钛氧化物主要是 TiO_2 。 TiO_2 广泛应用于光催化、光伏电池、气体传感器、光敏材料及生物材料等,由于其相对廉价易得且毒性较小,在水溶液中催化 O_3 的应用也得到了广泛研究。Molnar 等^[38]将 TiO_2 应用于催化 O_3 氧化饮用水源水中有机质的去除及消毒副产物的产生,表明催化 O_3 条件下 TOC 去除率可提高约 20%,腐植酸类物质可被完全去除。Betrán 等^[39]系统研究了 TiO_2 存在条件下 O_3 氧化草酸的化学动力学和影响因素,发现表观反应速率常数可提高约 3 个数量级。Yang 等^[40]指出 TiO_2 在中性和酸性条件下可显著提高阿特拉津的去除率;由于阿特拉津自身具有疏水性,几

乎不会吸附于催化剂表面,证明有机物的氧化作用主要发生在液相主体。Yang 等^[41]指出 TiO₂ 可催化 O₃ 氧化硝基苯,同时 TBA、HCO₃⁻ 抑制试验及 EPR [5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)] 检测均证明纳米 TiO₂ 可促进 O₃ 氧化体系中·OH 的产生,证实了·OH 机理的主导地位。

TiO₂ 催化性能与晶相结构有关。TiO₂ 有 4 种物质形态:板钛矿(正交晶系)、锐钛矿(四方晶系)、金红石(四方晶系)和 TiO₂-B(单斜晶系)。Song 等^[42]研究表明,金红石比锐钛矿有更好的催化性能,单位比表面积有机物去除率与 TiO₂ 晶体中金红石的比例成正比。金红石表面因桥氧原子缺失形成五度配位 Ti,比锐钛矿中四度配位 Ti 形成的氧空位更稳定;同时,有机物矿化效果与催化剂表面羟基密度正相关,而金红石表面 Ti³⁺ 位点更多,氧空位更多,表面羟基密度更大,催化性能更好。TiO₂ 催化性能与晶面表面能相关。就锐钛矿而言,不同晶面的表面能不同,其催化效果差距很大,(001)晶面的催化效果远高于(101)晶面,因为 H₂O 分子可在(001)晶面解离为表面羟基,而在(101)晶面没有反应活性;然而,(101)晶面热力学稳定性更好,多数锐钛矿均以(101)晶面为主,催化效果较差^[43]。

TiO₂ 催化性能主要源于晶格中的氧空位。锐钛矿和金红石晶格中均存在氧空位,O₃ 或 H₂O 分子吸附于氧空位后解离为表面氧原子或·OH,氧化溶液或催化剂表面吸附的有机物^[44],其催化机制如下^[39,45]。(1)表面氧原子作为氧化物种:首先,O₃ 分子通过一端氧原子与 TiO₂ 表面结合,被活化后生成表面氧原子,同时释放出 O₂[式(35)];同时,TiO₂ 表面吸附有机物分子[式(36)],被表面氧原子氧化,反应在表面发生[式(37)]。(2)·OH 作为氧化物种:在酸性和中性条件下,O₃ 在催化剂表面解离生成·OH[式(38)],反应发生在催化剂表面或液相主体;碱性条件下没有活性物种生成,TiO₂ 的催化效果较弱[式(39)]。



从上述分析可知,金属及其氧化物催化 O₃ 的机理大致可分为 3 类(图 2)。

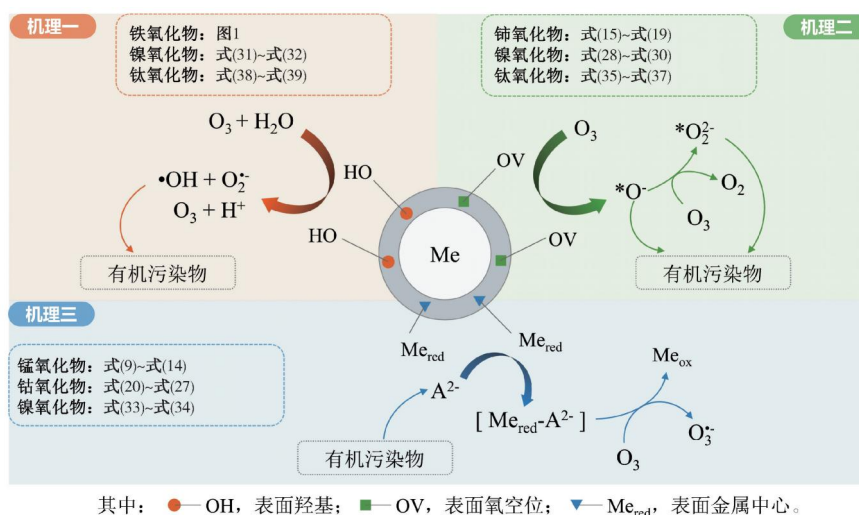


图 2 金属及其氧化物催化 O₃ 机理

Fig. 2 Catalytic Ozonation Mechanism with Metals and Metal Oxides

机理一: O₃ 在催化剂表面活性位点解离生成·OH 或 HO₂·/O₂⁻ 的自由基机理,如铁氧化物、镍氧化物等。

机理二:以表面吸附活性氧原子作为主要氧化剂,如铈氧化物、钛氧化物等。

机理三:表面金属-有机复合产物生成的非自

由基机理,如锰氧化物、钴氧化物等。

对某一金属氧化物,以上3种机理可单独作用,亦可同时出现。机理二和机理三统称为非自由基机理。非自由基机理一般发生在催化剂表面有限区域,且对有机物的氧化有一定的选择性,如金属-有机复合物仅在有络合能力的有机物分子

(草酸等)与能形成配位化合物的过渡金属之间产生,表面原子氧仅在氧空位产生且仅氧化被吸附的有机物。机理一为自由基机理,对有机物无选择性,具有更强的普适性,应用前景更广泛。常见金属及其氧化物催化 O_3 机理及主要催化位点总结如表1所示。

表1 污水深度处理中常见金属及其氧化物催化 O_3 氧化机理

Tab. 1 Catalytic Ozonation Mechanism with Common Metals and Metal Oxides in Wastewater Advanced Treatment

| 材料分类 | 代表性催化成分 | 主要催化位点 | 主要催化机理 |
|------|--------------------------------|------------------------------|-------------|
| 铁氧化物 | Fe^0 、 $FeOOH$ | 表面羟基 | 机理一 |
| 锰氧化物 | MnO_2 、 Mn_3O_4 | $Mn(III)$ 金属中心 | 机理三 |
| 铈氧化物 | CeO_2 | 表面氧空位; $Ce(III)$ 作为Lewis酸性位点 | 机理二 |
| 钴氧化物 | CoO 、 Co_3O_4 、 $Co(OH)_2$ | $Co(II)$ 金属中心 | 机理三 |
| 镍氧化物 | NiO | 表面原子氧 | 机理一、机理二、机理三 |
| 钛氧化物 | TiO_2 | 表面氧空位 | 机理一、机理二 |

2 碳材料

2.1 活性炭和碳纳米管

近年来,活性炭、碳纳米管及石墨烯等多种碳材料均用于催化 O_3 以氧化去除有机物,且都取得了较好的效果。Sánchez-Polo等^[46]发现加入500 mg/L活性炭后, O_3 氧化去除硝基咪唑的TOC去除率提高了30%,副产物的生物毒性大幅削减,且此催化效果不受水质条件干扰,在实际水体(地表水、地下水及废水)中也有很好的效果。Beltrán等^[47]研究表明活性炭催化 O_3 氧化草酸几乎可实现完全矿化,并排除了单独 O_3 和活性炭吸附的贡献。Gonçalves等^[48]在研究碳材料催化 O_3 氧化磺胺甲恶唑时发现,碳纳米管比活性炭的催化效果更好,在矿化有机物的同时可降解反应副产物,降低中间产物的生物毒性。

活性炭是一系列无序交联的芳香碳层状结构,层间距多变以形成孔隙结构;理想的碳纳米管是纳米尺度的石墨烯柱状结构,柱两端以富勒烯封闭,在尾端及侧壁常出现缺陷。由于结构不同,活性炭的比表面积更大,但以微孔结构为主,介孔比表面积小于碳纳米管^[49]。活性炭绝大多数(>90%)的表面积均为内表面,不利于 O_3 传质,而且在强氧化环境下缺乏结构稳定性, O_3 氧化后会导致比表面积和介孔结构受损。与活性炭不同的是,碳纳米管外部比表面积更大,表面更容易改性以产生利于活性物质生成的官能团结构,且结构稳定性更强,因此,催化

O_3 的效果比活性炭更加显著。

活性炭和碳纳米管的催化活性与表面官能团性质关系密切,主要催化位点为表面碱性基团。Faria等^[50]对比研究了 HNO_3 预氧化前后活性炭催化 O_3 的性能,发现随着酸性基团的增加,苯胺的TOC去除率随之下降;在 H_2 气氛中还原处理(即去除酸性基团、碱性基团增加)后,有机物矿化率显著提高,说明活性炭表面碱性基团更有利于催化 O_3 。Xing等^[51]研究发现,表面改性后的活性炭(有更多的碱性基团)可提高 O_3 氧化草酸的效果;吡咯基团促进 O_3 分解产生 $O_2^{\cdot-}$ 等寿命稍长的自由基,可扩散至液相主体生成 $\cdot OH$;基面原子或其他碱性含氧基团会促进氧化反应在材料表面进行。碳纳米管也有相似的现象^[52],碳纳米管的加入可提高 O_3 分解效率和小分子羧酸的 O_3 氧化效率,且酸性基团越少,催化作用更显著。因为酸性含氧基团均为吸电子基团,降低了表面电子云密度,削弱了 O_3 分子在材料表面的吸附和分解。

活性炭和碳纳米管的催化效果会随使用时间的增加而减弱,催化性能不可持续。随着 O_3 氧化时间的增加,碳材料表面碱性基团减少,烯烃等官能团与 O_3 作用后转化为表面羟基,并进一步被氧化为羧基和羰基,酸性基团增加,有机物去除效率降低^[53]。Fan等^[54]也发现,在液相环境中与 O_3 接触8 h后,碳纳米管催化 O_3 氧化阿特拉津的TOC去除率由78%降至53.1%,主要原因在于 O_3 氧化使表

面酸性基团增加。除表面碱性基团外,表面酸性基团可通过间接作用提高催化效果。如表面羧基与 O_3 的反应活性很差,但质子化的羧基可提高毗邻芳香基或烯基的反应活性。Valdés 等^[55]提出,在 $pH > pH_{pzc}$ 时,去质子化的表面酸性基团可将电子转移至 O_3 促进 O_2^- 的产生,再引发自由基链式反应,此类结果属于少数。

碳纳米管与活性炭的表面基团类型及结构具有高度相似性,两者催化 O_3 机制也类似,都是通过促进 O_3 分解产生 $\cdot OH$,反应可同时发生在液相主体和材料表面。绝大多数文献表明,加入 TBA 后, O_3 分解速率和有机物的降解效率有一定程度的下降,间接证明 $\cdot OH$ 氧化的参与。Zhang 等^[56]用 EPR 技术在 O_3 /碳纳米管体系中直接检测到 O_2^- 和 $\cdot OH$ 的产生,且强度远大于单独 O_3 。但是,由于 TBA 在碳材料表面的吸附有限,只能清除液相主体中的 $\cdot OH$,TBA 的加入并没有完全抑制有机物的降解,表明反应发生在材料表面的可能性。Zhang 等^[56]以香豆素作为探针化合物,证明了活性炭和碳纳米管催化 O_3 时, $\cdot OH$ 主要在材料表面产生和积累,有机物氧化主要集中在固液界面。

因此,活性炭和碳纳米管催化 O_3 分解产生 $\cdot OH$ 的机制主要有3种。其一, O_3 吸附在活性炭或碳纳米管表面后,与表面碱基基团相互作用生成 $\cdot OH$ [图3中的(A)→(B)]。其二, O_3 吸附在活性炭或碳纳米管表面后,与表面碱基基团相互作用产生 O_2^- ,继

而在材料表面与 O_3 、 H_2O 等相互作用生成 $\cdot OH$ [图3中的(A)→(C)→(D)];或 O_2^- 扩散至液相主体生成 $\cdot OH$ [图3中的(A)→(C)→(E)]。其三, O_3 与碳材料表面碱性基团相互作用生成 H_2O_2 [图3中的(A)→(F)→(G)], H_2O_2 可解析于液相主体中与 O_3 反应生成 $\cdot OH$,同时也可与表面吸附的 O_3 反应生成表面 $\cdot OH$ ^[57-58]。

2.2 石墨烯

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的、呈蜂巢晶格的二维碳纳米材料,每个碳原子都贡献一个位于 p_z 轨道的未成键电子,在与平面垂直方向形成 π 键,因此具有优异的光学、电学和力学性能。原始的石墨烯催化效果较弱,只有通过杂原子掺杂、负载和表面化学改性等手段改变其化学性质,才可以实现更好的催化效果。例如,石墨烯经氧化后形成氧化石墨烯(GO),结构与石墨烯相同,但表面有丰富的含氧基团(包括环氧基团 C-O-C、羟基 C-OH、羰基 C=O 和羧基 O-C=O),通过共价键与基面原子(C-O-C 和 C-OH)或边缘(C=O 和 O-C=O)相连。通过热或电化学方法将 GO 还原以生成表面含氧基团较少,但仍包含部分氧和晶格缺陷的还原氧化石墨烯(rGO)。Yin 等^[59]在 GO 中掺杂了 N 原子和 P 原子,改变了碳的 sp^2 杂化形式,同时产生新的活性位点,提高 O_3 氧化磺胺甲恶唑的速率。

石墨烯及其改性材料与活性炭/碳纳米管的催化机制有较大不同,体系中的主要氧化物种除 $\cdot OH$

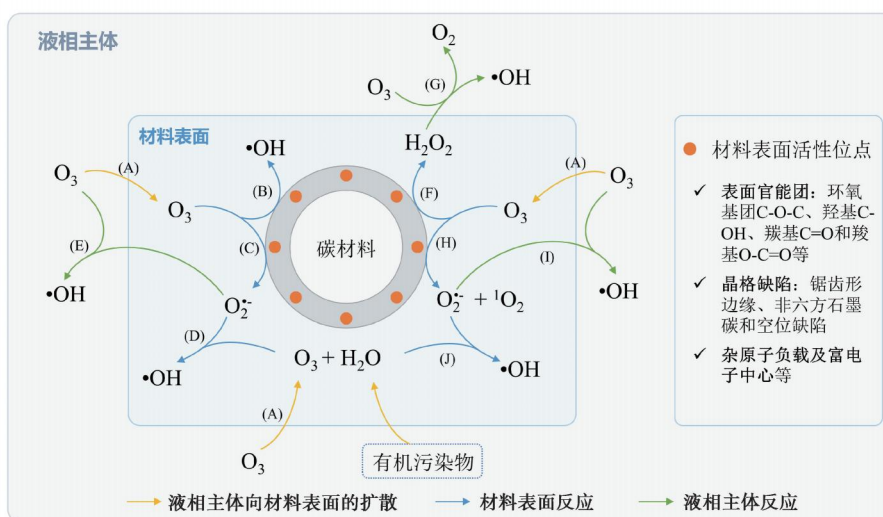


图3 碳材料催化 O_3 氧化机理

Fig. 3 Catalytic Ozonation Mechanism with Carbon Materials

外[产生方式同活性炭和碳纳米管,如图3中的(A)→(H)→(I)和(A)→(H)→(J)所示], O_2^- 和 1O_2 可能起到了更重要的作用[图3中的(A)→(H)]。Wang等^[60]在N原子掺杂GO催化 O_3 氧化体系中同时检测到 $\cdot OH$ 、 O_2^- 和 1O_2 ;Jothinathan等^[61]发现GO可大幅促进 O_3 分解却不产生 $\cdot OH$,却可实现阿特拉津的矿化,表明其他活性氧化物种作用的可能性;Wang等^[62]用EPR技术在rGO/ O_3 体系中未检测到 $\cdot OH$,同时辅以抑制试验证实此体系中起主要氧化作用的活性氧化物种是 O_2^- 和 1O_2 。

以上研究同时指出,石墨烯及其改性材料的催化效果均随着使用次数的增加而显著下降,且再生手段无法完全恢复其催化能力。 O_3 在衰减过程中产生的自由基可对石墨烯材料的物理性质及表面官能团产生影响,主要表现为D-OH和C=O等富电子碱性基团被氧化为O-C=O。Du等^[63]对GO在 O_3 环境下物理结构和化学性质的变化做了较为系统的研究:首先,被 O_3 氧化后,GO表面褶皱更多,侧边尺寸减小并且在片状结构中产生了空洞,即GO的基面石墨结构裂解,边缘缩减;其次,石墨碳结构中的双键只能被 $\cdot OH$ 氧化形成C-OH,此后 $\cdot OH$ 和 O_3 可继续通过亲电加成或环偶极加成反应使C-OH被氧化为C=O和O-C=O,造成GO基面芳香环的裂

解;此外,在原本存在C-OH结构的碳环中,邻位和对位碳被活化, O_3 通过偶极环加成反应生成C=O或O-C=O。因此,与 O_3 接触后,石墨烯及其改性材料的形貌结构和表面含氧官能团均发生了较大改变,O/C比例显著升高,C=O和O-C=O增加,催化效果减弱。

综上,碳材料表面官能团、晶格缺陷(锯齿形边缘、非六方石墨碳和空位缺陷)、杂原子负载及富电子中心均可作为可能的活性位点(图3)。对于活性炭而言,胺化活性炭的碱性基团-NH₂及硝化活性炭的酸性含氧基团均可提高催化效果;N负载碳纳米管可活化毗邻的C;石墨烯的含氧官能团、空位和缺陷,以及rGO表面自由电子和离域 π 电子都是活性催化位点。无论是哪种改性方式,活性位点的作用均在于碳材料表面电子重组。表面电子分布不均匀强化了材料和 O_3 分子间的电子传递,有机物在少电子区域作为电子供体, O_3 在富电子区域得到电子,发生表面反应以产生自由基。活性炭/碳纳米管催化体系的主要活性物种是 $\cdot OH$,且表面 $\cdot OH$ 所占比例极大;而在石墨烯催化体系中,除 $\cdot OH$ 外, O_2^- 和 1O_2 可能发挥了更大的作用。常见碳材料催化 O_3 机理及主要催化位点总结如表2所示。

表2 污水深度处理中常见碳材料催化 O_3 氧化机理

Tab. 2 Catalytic Ozonation Mechanism with Common Carbon Materials in Wastewater Advanced Treatment

| 材料分类 | 代表性催化成分 | 主要催化位点 | 主要催化机理 |
|-----------|----------|--|---|
| 活性炭和碳纳米管 | 活性炭、碳纳米管 | 表面官能团(C-O-C、C-OH、C=O和O-C=O等);晶格缺陷(锯齿形边缘、非六方石墨碳 | 与 O_3 作用生成 $\cdot OH$ |
| 石墨烯及其改性材料 | GO、rGO | 和空位缺陷);杂原子负载及富电子中心 | 与 O_3 作用生成 O_2^- 和 1O_2 及 $\cdot OH$ |

3 结论与展望

通过上述分析与讨论,在 O_3 氧化处理污水的过程中,虽然催化机制仍待研究,但Fe、Mn、Ce、Co、Ni、Ti等金属及其氧化物,以及活性炭、碳纳米管、石墨烯等碳材料均表现出一定的催化作用。催化机理主要分为两类。(1)自由基机理,即催化剂表面与 O_3 相互作用,直接产生 $\cdot OH$ (如铁氧化物、镍氧化物等);或以 O_2^- 、 H_2O_2 、表面氧原子为中间体产生 $\cdot OH$ (如碳材料、铈氧化物、钛氧化物等)。(2)非自由基机理,即催化剂表面吸附并活化有机物,使之更易被 O_3 氧化(如锰氧化物、铈氧化物、钛氧化物

等);或产生 1O_2 及表面氧原子等直接氧化有机物(如石墨烯、钛氧化物等)。对于某种催化剂,以上两类催化机理可单独作用,亦可共同作用。

在各类催化剂的催化效果研究中,多数着眼于难降解及痕量有机微污染物(如抗生素、内分泌干扰物等)的去除。其中,草酸分子结构简单且 O_3 单独氧化效率极低,成为催化 O_3 氧化机制研究中最受欢迎的有机物之一。通过文献简要比较^[18,39,43,64-66],在草酸物质的量浓度为2~8 mmol/L,催化剂投加量为1~4 g/L时,MnO₂、TiO₂、NiO、Co₃O₄、FeOOH等均表现出较好的催化效果,草酸去

除率可由 10%~20% (单独 O_3) 提高至 60%~90%。但由于催化 O_3 氧化体系中变量因素较多,如有机物浓度、催化剂投加量、 O_3 投加量、反应时间、反应器类型、反应形式(连续流试验/序批式试验)等,尚未能统一衡量各类催化剂的催化效果,并结合经济效益分析等内容,形成统一的效果评价体系。

同时,目前催化剂研究和开发应用于实际工程仍有一定限制,主要存在以下问题。其一,过渡金属及其氧化物是有效的催化剂,但目前多数研究限于粉末型催化剂的开发,包括纳米材料、介孔材料等,以期通过改变结构性质来达到更好的催化效果;但此类材料在实际应用中存在如纳米颗粒团聚导致的失活、沉降性能较差等问题,需要更复杂的固液分离手段,甚至存在纳米材料的生物毒性和生态风险等问题。其二,新开发的催化剂大多用复杂的物理化学手段合成,如浸渍、热处理等,尤其是负载型催化剂;但此类催化剂面临有效催化成分流失的问题,催化剂损耗和更换价格十分昂贵。其三,多数研究着眼于难降解及痕量有机微污染物(如抗生素、内分泌干扰物等)的去除、降解途径及其反应动力学;而催化 O_3 的主要目的是实现有机物的完全矿化,以及将难降解污染物转化为小分子有机酸,为后续生物处理提供可能;实际废水成分复杂,判断催化效果的指标应为有机物综合指标。其四,合成催化剂实现催化作用的 pH 范围较窄,有些反应条件甚至极为苛刻,如锰氧化物仅在 pH 值 <5 时才有较可观的催化作用,钛氧化物也是在弱酸性条件下才能发挥最大效能;而实际废水常在 pH 中性范围且缓冲能力较强,加酸满足催化 O_3 氧化需求后再重新中和的过程药耗较大;且酸性条件下金属离子的溶出显著增加,催化剂损耗过快,出水金属离子也需要额外控制。

因此,在理论研究的基础上,持续明确非均相催化 O_3 氧化的机制、开发适用于工程应用的可持续使用的催化剂、研究其催化机理具有重要的科学意义和实践意义。针对以下问题的研究,有助于在提升催化 O_3 氧化效果的同时,打通科学研究到实践应用的壁垒:(1)简化催化剂合成及改性手段,实现温和条件下的催化剂制备;(2)开发具有填料性质的催化剂,保证足够的比表面积和催化位点,同时避免复杂的分离手段等问题;(3)开发性质更稳定或具有自我修复功能的催化剂,避免有效成分溶解、脱

落造成的催化剂失活等问题;(4)持续研究催化 O_3 技术与生化处理的耦合,充分发挥催化 O_3 降解大分子有机物及生化处理矿化小分子有机物的能力,完善废水处理链条。

参考文献

- [1] KASPRZYK-HORDERN B. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(4): 639-669.
- [2] ZHU S, DONG B, YU Y, et al. Heterogeneous catalysis of ozone using ordered mesoporous Fe_3O_4 for degradation of atrazine [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 328: 527-535. DOI: 10.1016/j.cej.2017.07.083.
- [3] XIONG Z K, YUAN Y, LAI B, et al. Mineralization of ammunition wastewater by a micron-size Fe^0/O_3 process (mFe^0/O_3) [J]. RSC Advances, 2016, 6(61): 55726-55735.
- [4] WU J, MA L, CHEN Y, et al. Catalytic ozonation of organic pollutants from bio-treated dyeing and finishing wastewater using recycled waste iron shavings as a catalyst: Removal and pathways [J]. Water Research, 2016, 92: 140-148. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.053.
- [5] WANG Q, YANG Z, CHAI B, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of natural organic matter with goethite, cerium oxide and magnesium oxide [J]. RSC Advances, 2016, 6(18): 14730-14740.
- [6] YUAN L, SHEN J, YAN P, et al. Catalytic ozonation of 4-chloronitrobenzene by goethite and Fe^{2+} -modified goethite with low defects: A comparative study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 365: 744-750. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.031.
- [7] WANG C, LI A, SHUANG C. The effect on ozone catalytic performance of prepared- $FeOOH$ by different precursors [J]. Journal of Environment Management, 2018, 228: 158-164. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.08.103.
- [8] OPUTU O, CHOWDHURY M, NYAMAYARO K, et al. Catalytic activities of ultra-small beta- $FeOOH$ nanorods in ozonation of 4-chlorophenol [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 35: 83-90. DOI: 10.1016/j.jes.2015.02.013.
- [9] LI X F, CHEN W Y, MA L M, et al. Characteristics and mechanisms of catalytic ozonation with Fe-shaving-based catalyst in industrial wastewater advanced treatment [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 222: 174-181. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.084.
- [10] LI X F, CHEN W Y, MA L M, et al. Industrial wastewater advanced treatment via catalytic ozonation with an Fe-based catalyst [J]. Chemosphere, 2018, 195: 336-343. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.080.

- [11] TRAPIDO M, VERESSININA Y, MUNTER R, et al. Catalytic ozonation of m-dinitrobenzene [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2005, 27(5): 359–363.
- [12] 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. DOI: 10.1016/j.cej.2016.11.118.
- [13] 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.
- [14] AN W, LI X, MA J, et al. Advanced treatment of industrial wastewater by ozonation with iron-based monolithic catalyst packing: From mechanism to application[J]. *Water Research*, 2023, 235: 119860. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119860.
- [15] WANG H, LIN X Z, HUANG Y X, et al. Two advanced oxidation pathways of modified iron-shavings participation in ozonation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 244: 116838. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116838.
- [16] FARIA P C, MONTEIRO D C, ORFAO J J, et al. Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(6): 818–824.
- [17] MA J, GRAHAM N J D. Preliminary investigation of manganese-catalyzed ozonation for the destruction of atrazine[J]. *Ozone-Science & Engineering*, 1997, 19(3): 227–240.
- [18] TONG S P, LIU W P, LENG W H, et al. Characteristics of MnO₂ catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(10): 1359–1364.
- [19] NAWAZ F, XIE Y, CAO H, et al. Catalytic ozonation of 4-Nitrophenol over an mesoporous α -MnO₂ with resistance to leaching[J]. *Catalysis Today*, 2015, 258: 595–601. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.03.044.
- [20] DONG Y, YANG H, HE K, et al. β -MnO₂ nanowires: A novel ozonation catalyst for water treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 85(3/4): 155–161. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.07.007.
- [21] GAO Y, JIANG J, ZHOU Y, et al. Does soluble Mn(III) oxidant formed in situ account for enhanced transformation of triclosan by Mn(VII) in the presence of ligands? [J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(8): 4785–4793.
- [22] ORGE C A, ÓRFÃO J J M, PEREIRA M F R, et al. Ceria and cerium-based mixed oxides as ozonation catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200/202: 499–505. DOI: 10.1016/j.cej.2012.06.088.
- [23] MENA E, REY A, RODRÍGUEZ E M, et al. Nanostructured CeO₂ as catalysts for different AOPs based in the application of ozone and simulated solar radiation[J]. *Catalysis Today*, 2017, 280: 74–79. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.04.034.
- [24] ESMAILPOUR A A, MORADI S, YUN J, et al. Promoting surface oxygen vacancies on ceria via light pretreatment to enhance catalytic ozonation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(21): 5979–5990.
- [25] PINHEIRO D S M F, SOEIRA L S, DAGHASTANLI K R P, et al. CeO₂-catalyzed ozonation of phenol[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 102(3): 907–913.
- [26] 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.
- [27] WANG Q, YANG Z, MA J, et al. Study on the mechanism of cerium oxide catalytic ozonation for controlling the formation of bromate in drinking water [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 57(33): 15533–15546.
- [28] FARIA P C C, ÓRFÃO J J M, PEREIRA M F R. Activated carbon and ceria catalysts applied to the catalytic ozonation of dyes and textile effluents [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88(3/4): 341–350. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.11.002.
- [29] AFZAL S, QUAN X, LU S. Catalytic performance and an insight into the mechanism of CeO₂ nanocrystals with different exposed facets in catalytic ozonation of p-nitrophenol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 248: 526–537. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.02.010.
- [30] DONG Y, HE K, YIN L, et al. A facile route to controlled synthesis of Co₃O₄ nanoparticles and their environmental catalytic properties[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(43): 435602. DOI: 10.1088/0957-4484/18/43/435602.
- [31] XU Z, CHEN Z, JOLL C, et al. Catalytic efficiency and stability of cobalt hydroxide for decomposition of ozone and p-chloronitrobenzene in water [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(8): 1221–1225.
- [32] GRUTTADAURIA M, LIOTTA L F, DI CARLO G, et al. Oxidative degradation properties of Co-based catalysts in the presence of ozone [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 75(3/4): 281–289. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.04.024.
- [33] PINES D S, RECKHOW D A. Effect of dissolved cobalt(II) on the ozonation of oxalic acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(19): 4046–4051.
- [34] WU K, ZHANG F, WU H, et al. The mineralization of oxalic acid and bio-treated coking wastewater by catalytic ozonation using nickel oxide [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2018, 25(3): 2389–2400.
- [35] AGUILAR C M, CHAIREZ I, RODRÍGUEZ J L, et al. Inhibition effect of ethanol in naproxen degradation by catalytic ozonation with NiO[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(26): 14822–14833.

- [36] ZHANG X, LI X, QIN W. Investigation of the catalytic activity for ozonation on the surface of NiO nanoparticles [J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 479 (4/5/6): 310–315. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.08.029.
- [37] SAEED M, ILYAS M. Oxidative removal of phenol from water catalyzed by nickel hydroxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 247–254. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.09.028.
- [38] MOLNAR J J, AGBABA J R, DALMACIJA B D, et al. A comparative study of the effects of ozonation and TiO₂-catalyzed ozonation on the selected chlorine disinfection by-product precursor content and structure [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 425: 169–175. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.03.020.
- [39] BELTRÁN F J, RIVAS F J, MONTERO-DE-ESPINOSA R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 39(3): 221–231.
- [40] YANG Y, CAO H, PENG P, et al. Degradation and transformation of atrazine under catalyzed ozonation process with TiO₂ as catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279: 444–451. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.07.035.
- [41] YANG Y, MA J, QIN Q, et al. Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ catalyzed ozonation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 267 (1/2): 41–48. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.09.010.
- [42] SONG S, LIU Z W, HE Z Q, et al. Impacts of morphology and crystallite phases of titanium oxide on the catalytic ozonation of phenol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (10): 3913–3918.
- [43] HE Z, CAI Q, HONG F, et al. Effective enhancement of the degradation of oxalic acid by catalytic ozonation with TiO₂ by exposure of {001} facets and surface fluorination [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(16): 5662–5668.
- [44] YE M, CHEN Z, ZHANG T, et al. Effect of calcination temperature on the catalytic activity of nanosized TiO₂ for ozonation of trace 4-chloronitrobenzene [J]. *Water Science and Technology*, 2012, 66(3): 479–486.
- [45] TURKAY O, INAN H, DIMOGLU A. Experimental study of humic acid degradation and theoretical modelling of catalytic ozonation [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2015, 22(1): 202–210.
- [46] SÁNCHEZ-POLO M, RIVERA-UTRILLA J, PRADOS-JOYA G, et al. Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system [J]. *Water Research*, 2008, 42(15): 4163–4171.
- [47] BELTRÁN F J, RIVAS F J, FERNANDEZ L A, et al. Kinetics of catalytic ozonation of oxalic acid in water with activated carbon [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41 (25): 6510–6517.
- [48] GONÇALVES A G, ORFAO J J, PEREIRA M F. Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: Catalytic performance and reaction pathways [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239/240: 167–174. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.057.
- [49] GONÇALVES A, ÓRFÃO J J M, PEREIRA M F R. Ozonation of bezafibrate promoted by carbon materials [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 140/141: 82–91. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.03.034.
- [50] FARIA P C, ORFAO J J, PEREIRA M F. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon [J]. *Water Research*, 2005, 39(8): 1461–1470.
- [51] XING L, XIE Y, CAO H, et al. Activated carbon-enhanced ozonation of oxalate attributed to HO oxidation in bulk solution and surface oxidation: Effects of the type and number of basic sites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 245: 71–79. DOI: 10.1016/j.cej.2014.01.104.
- [52] GONÇALVES A G, FIGUEIREDO J L, ÓRFÃO J J M, et al. Influence of the surface chemistry of multi-walled carbon nanotubes on their activity as ozonation catalysts [J]. *Carbon*, 2010, 48(15): 4369–4381.
- [53] LIU Z Q, MA J, CUI Y H, et al. Effect of ozonation pretreatment on the surface properties and catalytic activity of multi-walled carbon nanotube [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 92(3/4): 301–306. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.08.007.
- [54] FAN X, RESTIVO J, ÓRFÃO J J M, et al. The role of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in the catalytic ozonation of atrazine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241: 66–76. DOI: 10.1016/j.cej.2013.12.023.
- [55] VALDÉS H, ZAROR C A. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(7): 1131–1136.
- [56] 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.
- [57] POCOSTALES J P, ALVAREZ P M, BELTRÁN F J. Kinetic modeling of powdered activated carbon ozonation of sulfamethoxazole in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 164(1): 70–76.
- [58] WANG J, CHEN S, QUAN X, et al. Fluorine-doped carbon nanotubes as an efficient metal-free catalyst for destruction of organic pollutants in catalytic ozonation [J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 135–143. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.119.

- [59] 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.
- [60] WANG Y, CAO H, CHEN C, et al. Metal-free catalytic ozonation on surface-engineered graphene: Microwave reduction and heteroatom doping [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 118–129. DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.134.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] DU T, ADELEYE A S, ZHANG T, et al. Effects of ozone and produced hydroxyl radicals on the transformation of graphene oxide in aqueous media [J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6(8): 2484–2494.
- [64] 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.
- [65] BELTRAN F J, RIVAS F J, MONTERO-DE-ESPINOSA R. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. Heterogeneous catalytic ozonation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(14): 3218–3224.
- [66] SUI M, SHENG L, LU K, 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. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.02.005.

(上接第 15 页)

- [44] LI W, LIU J M, ZHEN Y M, et al. Simultaneous removal of nitrite and organics in a biofilm-enhanced high-salt wastewater treatment system via mixotrophic denitrification coupled with sulfate reduction [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40: 101976. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.101976.
- [45] KRISTOF B, PETER D, GESCHE B. pH-driven shifts in overall and transcriptionally active denitrifiers control gaseous product stoichiometry in growth experiments with extracted bacteria from soil[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 961. DOI: 10.3389/fmicb.2015.00961.
- [46] 张凯煜. 养殖场废弃物厌氧发酵过程中反硝化功能基因变化机理研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2019.
ZHANG K Y. Variation mechanism of denitrification genes during anaerobic digestion with livestock waste[D]. Xianyang: Northwest A&F University, 2019.
- [47] ASTORELLI R, PICCOLO R, SIMONCINI S, et al. New primers for denaturing gradient gel electrophoresis analysis of nitrate-reducing bacterial community in soil [J]. *Pedosphere*, 2013, 23(3): 340–349.
- [48] LÓPEZ-GUTIÉRREZ J C, HENRY S, HALLET S, et al. Quantification of a novel group of nitrate-reducing bacteria in the environment by real-time PCR [J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2004, 57(3): 399–407.
- [49] LIU S F, WANG M, LI T T, et al. Response of an aerobic denitrifier to titanium dioxide nanoparticles exposure [J]. *Environmental Technology*, 2020, 41(11): 1446–1454.
- [50] FENG W, LIU J, GU J, et al. Nitrate-reducing community in production water of three oil reservoirs and their responses to different carbon sources revealed by nitrate-reductase encoding gene (*napA*) [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011, 65(7): 1081–1086.
- [51] SMITH C J, NEDWELL D B, DONG L F, et al. Diversity and abundance of nitrate reductase genes (*narG* and *napA*), nitrite reductase genes (*nirS* and *nfA*), and their transcripts in estuarine sediments [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, 73(11): 3612–3622.
- [52] JUNG J, IYEOM J, HAN J, et al. Seasonal changes in nitrogen-cycle gene abundances and in bacterial communities in acidic forest soils [J]. *Journal of Microbiology*, 2012, 50(3): 365–373.
- [53] HAN P, KLÜMPER U, WONG A, et al. Assessment of molecular detection of anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) bacteria in different environmental samples using PCR primers based on 16S rRNA and functional genes [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2017, 101(20): 7689–7702.
- [54] MARIA T, PAUL M, LEO C, et al. Links between sulphur oxidation and sulphur-oxidising bacteria abundance and diversity in soil microcosms based on *soxB* functional gene analysis [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2014, 88(3): 538–549.