

张铭, 孙文全, 周俊, 等. 臭氧催化氧化机理及催化剂制备研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(8):20-28.

ZHANG M, SUN W Q, ZHOU J, et al. Research progress on mechanism of catalytic ozonation and preparation of catalysts[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(8):20-28.

臭氧催化氧化机理及催化剂制备研究进展

张 铭, 孙文全, 周 俊, 谢书乾, 肖志强, 孙永军*

(南京工业大学城市建设学院, 江苏南京 211816)

摘 要 催化臭氧氧化技术在处理难降解有机废水的应用中具有广阔的前景。催化剂的加入可加快臭氧的分解, 使反应在常温常压下进行, 并提高氧化能力。文章综述了非均相臭氧催化剂常见催化机理, 包括自由基理论、表面络合理论、氧空位理论以及表面氧原子理论。并根据催化剂组成的复杂程度将催化剂分为单独型催化剂(金属型催化剂、碳质材料催化剂)和复合型催化剂(负载型催化剂、掺杂型催化剂), 分别介绍了各类催化剂特点及催化性能。基于降低成本、提升重复利用率以及避免二次污染, 提高催化剂稳定性, 并开发优良的可再生催化剂是未来催化臭氧氧化技术研究开发的趋势。

关键词 臭氧催化氧化 臭氧催化剂 催化机理 催化剂种类 应用

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)08-0020-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.08.003

Research Progress on Mechanism of Catalytic Ozonation and Preparation of Catalysts

ZHANG Ming, SUN Wenquan, ZHOU Jun, XIE Shuqian, XIAO Zhiqiang, SUN Yongjun*

(College of Urban Construction, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract Catalytic ozonation technology has broad prospects in the treatment of refractory organic wastewater. The reaction is carried out under normal temperature and pressure, and the oxidation capacity is improved. The common catalytic mechanism of heterogeneous ozone catalysts is introduced, including free radical theory, surface complexation theory, oxygen vacancy theory and surface oxygen atom theory. According to the complexity of catalyst composition, the catalysts are divided into individual catalysts (metal catalysts, carbonaceous material catalysts) and composite catalysts (supported catalysts and doping type catalysts). The characteristics and catalytic properties of various catalysts are introduced respectively. In order to reduce cost, increase reuse rate, avoid secondary pollution and improve catalyst stability, the development of excellent renewable catalysts is the trend of catalytic ozonation technology research and development in the future.

Keywords catalytic ozonation ozone catalyst catalytic mechanism catalyst type application

化工产业是世界支柱产业之一, 近年来化工产业迅速发展, 向环境排放大量有机废水^[1]。这类有机废水通常具有高 COD_{Cr} 浓度、有毒性、高色度、难降解等特点^[2]。若直接排放, 会对动植物产生很大

危害^[3]。使用常规处理方法处理此类有机废水成本高昂, 且难以将废水处理达标, 因此, 经济有效地去除废水中难降解有机污染物且不产生二次污染已成为目前水处理技术研究及应用的热点^[4]。

去除废水中难降解有机物的传统方法包括混凝法、膜分离法、吸附法和生物降解法等。但废水中一些难降解有机物毒性较大无法进行生物降解, 还有一些难降解有机物采用传统方法处理降解效率低且成本较高, 难以达到理想的处理效果。相比之下, 高级氧化工艺(AOP)可通过活性基团与有机物的链式反应, 有效地将有毒大分子有机物分解为低毒、易降解的小分子有机物^[5]。该工艺包括 Fenton 法、湿

[收稿日期] 2022-04-20

[基金项目] 江苏省自然科学基金面上项目(BK20201362);江苏省第十五批“六大人才高峰”高层次人才资助项目(JNHB-038);江苏省高等学校自然科学研究面上项目(19KJB610002)

[作者简介] 张铭(1998—), 女, 硕士, 研究方向为臭氧催化氧化技术, E-mail: 1784554775@qq.com。

[通信作者] 孙永军(1987—), 男, 博士, 研究方向为水处理理论与技术, E-mail: sunyongjun008@163.com。

式氧化法、光催化氧化法、臭氧氧化等技术^[6]。其中,催化臭氧氧化是结合了臭氧的强氧化性以及催化剂特性的 AOP。该技术克服了单一臭氧氧化法中有机物去除率低、不完全矿化等不足,具有不受废水色度以及 pH 影响、能在常温常压下高效降解大部分有机污染物、无二次污染等优点,备受学术界以及相关行业的关注^[7]。催化臭氧氧化技术是一种高效的废水深度处理技术^[8]。催化剂的加入可促进臭氧产生活性基团,加快废水中有机物的降解。选择合适的催化剂可降低臭氧氧化成本,提高臭氧利用率。

本文对臭氧催化氧化反应的机理以及催化剂种类进行了综述,简要介绍了臭氧催化氧化反应的自由基理论、表面络合理论、氧空位理论以及表面氧原子理论的原理。按照催化剂组成的复杂程度进行分类,并综述了各类催化剂的特点及催化性能。

1 臭氧催化氧化机理

1.1 自由基理论

自由基理论是臭氧吸附在催化剂催化活性中心上,并分解产生更强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧阴离子自由基($\text{O}_2\cdot^-$)等活性物质,从而在催化剂表面及溶液中引发自由基链式反应将有机物分解^[9]。催化活性中心是指臭氧在催化剂表面解离并演化为自由基的位置。如图 1 所示,臭氧与 H_2O 吸附于催化剂表面,形成表面羟基,加速臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 。

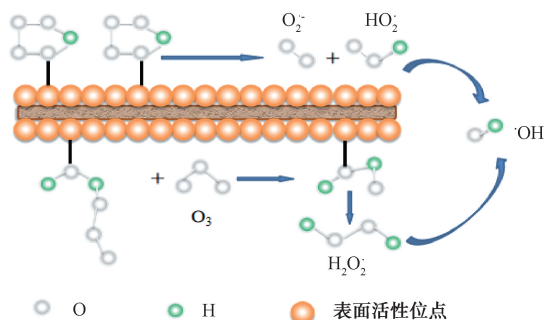


图 1 臭氧分子分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的机理

Fig. 1 Mechanism of $\cdot\text{OH}$ Generated by Ozone Molecules

自由基理论是目前最被广泛认可的臭氧催化氧化机理,有很多学者对此做出研究,并充分证明催化臭氧氧化降解污染物中 $\cdot\text{OH}$ 起关键作用。Liu 等^[10]研究炭-黏土复合催化剂催化臭氧氧化水中难降解有机物时,认为臭氧分子在炭-黏土催化剂表面活性中心分解生成 $\cdot\text{OH}$ 加速臭氧分解,并采用电子共

振试验证实了 $\cdot\text{OH}$ 的产生。Liu 等^[10]在系统中加入 NaHCO_3 ,污水中 TOC 去除率降低,认为是 $\cdot\text{OH}$ 被消耗分解的结果,因此,进一步支持了 $\cdot\text{OH}$ 的生成。Yan 等^[11]利用吸附吡啶的红外光谱、原子吸收光谱和同位素 $^{18}\text{O}_3$ 的电子顺磁共振(EPR)光谱,研究不同铁氧化物悬浮液($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4)上臭氧的转化过程时,发现臭氧可以取代氧化物 Lewis 酸位上的表面羟基,直接与表面金属离子相互作用,分解为 $\text{O}_2\cdot^-$ 与 $\cdot\text{OH}$,引发表面金属的氧化还原。

1.2 表面络合理论

表面络合理论是有空电子轨道的过渡金属与有机物络合,形成金属有机络合物吸附于催化剂表面,随后被臭氧分子直接氧化分解。此机理大致分为两种途径:一种是有有机物通过化学键的作用吸附在催化剂表面,仅起到配位络合的作用;另一种是有有机物和臭氧均吸附在催化剂表面,通过电子转移发生氧化还原反应^[12]。

以 Ce(III) 掺杂石墨碳氮化物(Ce-CN)复合材料作为臭氧催化剂催化臭氧氧化去除水中草酸盐(OA)为例^[13],其可能的催化机理如图 2 所示。Ce-CN 催化剂表面提供了臭氧活化的中心位点,可加速臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 以及 $\text{O}_2\cdot^-$,同时也提供了高含量活性氧与羧酸瞬间络合的 =Ce 位,典型的羧酸有机物可能吸附在 =Ce 形成易被臭氧和 $\cdot\text{OH}$ 氧化的络合物,从而提高臭氧的利用率和矿化度。水中的羧酸盐与催化剂表面金属位点形成络合物,非 $\cdot\text{OH}$ 氧化是催化臭氧氧化去除羧酸的主要途径。Zhang 等^[14]研究以 CuO/CeO_2 为催化剂降解水中 OA 时,OA 对羟基定向反应很小,但 10 min 内去除率可达 100%,这一结果表明该催化臭氧氧化过程不依赖于 $\cdot\text{OH}$ 氧化。草酸与催化剂表面活性位点形成特定的表面络合物,可直接被臭氧分子快速降解。

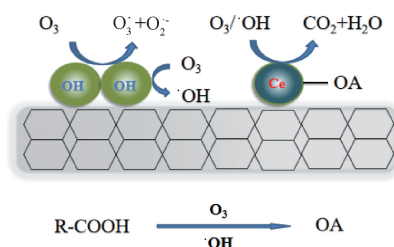


图 2 Ce-CN 催化臭氧氧化去除 OA 表面络合机理

Fig. 2 Surface Complexation Mechanism of OA Removal by Ce-CN Catalytic Ozonation

1.3 氧空位理论

氧空位即氧化物表面氧原子脱离导致氧缺失,形成晶格缺陷,其对臭氧分解途径具有重要的影响。例如 MnO_2 , 其具有较高的氧迁移效率,在高温下, MnO_2 可解析出大量晶格氧,形成氧空位。催化剂表面元素组成为 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} ,在氧气充足条件下, Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 被氧化 Mn^{4+} ;在氧气不足时, Mn^{4+} 被还原为 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 。 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 相对丰度越高,说明氧空位越丰富。在研究 MnO_2 去除甲硫醇 (CH_3SH) 时,发现其遵循自由基反应,其主要降解作用的自由基为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $^{\cdot}\text{OH}$ ^[15]。原理如图 3 所示, MnO_2 表面氧空位捕获臭氧并分解为 O^{2-} 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$,很快变为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $^{\cdot}\text{OH}$,可直接参与 CH_3SH 吸附和降解的链式反应。 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 失去电子可生成 $^1\text{O}_2$ 和氧空位,因此,氧空位可在循环中再生。除此以外,天然矿物 CuFe_2O_4 具有立方尖晶石结构,可以促进表面氧空位形成,被报道为催化臭氧氧化的新型催化剂^[16]。 CuFe_2O_4 成功应用于催化臭氧氧化去除 NO_x ,通过 $^{\cdot}\text{OH}$ 清除试验,证明 NO_x 催化臭氧氧化的氧化机理是通过 $^{\cdot}\text{OH}$ 发生的。 $^{\cdot}\text{OH}$ 的生成是由于氧空位与 H_2O 反应形成表面羟基,从而促进臭氧分解。

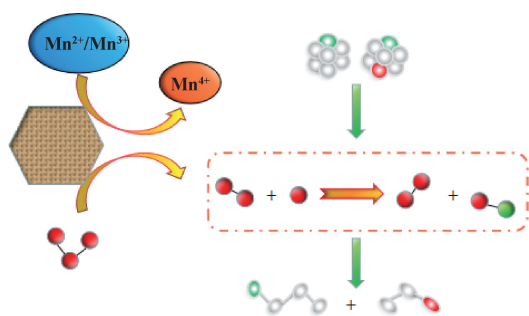


图 3 MnO_2 催化臭氧氧化去除 CH_3SH 氧空位理论
Fig. 3 Oxygen Vacancy Theory of CH_3SH Removal by MnO_2 Catalyzed Ozonation

1.4 表面氧原子理论

非均相催化臭氧氧化不仅存在自由基理论,还存在表面氧原子理论。在催化臭氧氧化过程中,催化剂充当吸附剂作用,水中的臭氧与有机物吸附于催化剂表面进行一系列链式反应。以 ZnO 催化臭氧去除水中腐植酸 (HA) 为例,原理如图 4 所示,臭氧与 HA 吸附于 ZnO 表面, Zn 元素可与臭氧形成稳定的络合物,从而使臭氧进一步歧化,生成比臭氧分

子氧化性更高的氧原子,氧原子可瞬间吸附催化剂表面的有机分子,并向内层扩散,有机分子与臭氧之间发生进一步反应,产生氧化有机分子^[17]。新产物由于较弱的范德华键很容易从催化剂解吸释放到水中,可以被臭氧或 $^{\cdot}\text{OH}$ 再次氧化去除。

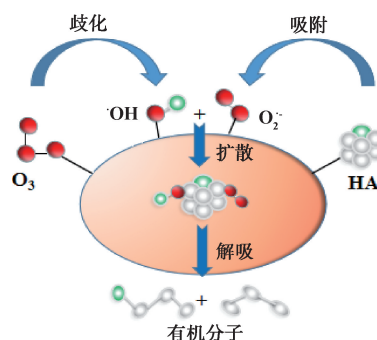


图 4 ZnO 催化臭氧氧化去除 HA 表面氧原子理论
Fig. 4 Surface Oxygen Atoms Theory of HA Removal by ZnO Catalytic Ozonation

2 臭氧催化剂的分类

非均相臭氧催化剂以固体形式存在,具有易回收且无二次污染等优点,因而得到更广泛的应用。非均相臭氧催化剂按照其组成的复杂程度可分为单独型催化剂和复合型催化剂。单独型催化剂分为金属型催化剂与碳质材料 (CMs) 催化剂,复合型催化剂分为负载型催化剂与掺杂型催化剂。

2.1 单独型催化剂

2.1.1 金属型催化剂

金属型催化剂包括单金属催化剂以及金属氧化物催化剂。单金属催化剂以金属元素为活性组分,在催化臭氧氧化过程中可能会发生消耗。Zhang 等^[18]将 SiO_2 机械引入铁基,制备出铁金属基复合材料 ($\text{SiO}_2\text{-Fe MMC}$),连续使用 6 个循环后对 2-氯酚的去除率仍为 71%,这是由于活性组分 Fe^0 快速消耗促进的高活性。与单金属催化剂相比,金属氧化物催化剂应用更为广泛。金属氧化物催化剂是以过渡金属氧化物为活性组分的固体催化剂。常见金属氧化物催化剂有 MnO_2 、 TiO_2 、 CO_3O_4 、 CeO_2 等,金属氧化物催化剂常用制备方法有水热法、煅烧法、溶胶-凝胶法等。金属氧化物催化剂的催化性能与其形貌和晶相有关,晶相决定催化剂的结构,影响其比表面积,而比表面积部分影响催化剂的催化性能^[19]。催化剂晶相一般呈多面体结构,这些多面体以不同的方式连接,使得催化剂具有不同尺寸间隙

的隧道或夹层,例如单隧道结构、双隧道结构和二维层状结构等。这些隧道或夹层可有效增大催化剂的比表面积,为臭氧提供更多的活性位点,提高臭氧分

解效率^[20]。

催化剂的晶相结构与制备工艺以及制备原料有关,如表 1 所示。

表 1 部分金属氧化物催化剂制备方法及其催化性能

Tab. 1 Preparation Methods and Catalytic Properties of Some Metal Oxide Catalysts

| 催化剂 | 形貌/晶相 | 制备方法 | 污染物 | 催化性能 | 参考文献 |
|--------------------------------|-------------------------------------|---|-------|--|------|
| MnO ₂ | 纳米线 α-MnO ₂ | Mn ²⁺ 与过硫酸盐氧化还原反应 | 磺胺氯吡啶 | 活化产生 ROS 速率为 0.077 min ⁻¹ | [21] |
| | 纳米棒 β-MnO ₂ | Mn ²⁺ 与过硫酸盐氧化还原反应 | 磺胺氯吡啶 | 活化产生 ROS 速率为 0.062 min ⁻¹ | |
| | 纳米纤维 γ-MnO ₂ | Mn ²⁺ 与过硫酸盐氧化还原反应 | 磺胺氯吡啶 | 活化产生 ROS 速率为 0.063 min ⁻¹ | |
| | 纳米球 δ-MnO ₂ | 水热法还原高锰酸钾 | 磺胺氯吡啶 | 活化产生 ROS 速率为 0.105 min ⁻¹ | |
| CeO ₂ | CeO ₂ I 型 | 温度以 10 K/min 升高至 873 K, 并煅烧 Ce(Cit) · xH ₂ O 1 h | 苯酚 | 反应 60 min 时 TOC 完全降解, K _{obs} = 0.030 | [22] |
| | CeO ₂ II 型 | 温度以 10 K/min 升高至 873 K, 并煅烧 Ce ₂ (HCit) ₃ · 2H ₂ O 1 h | 苯酚 | 反应 60 min 时 TOC 完全降解, K _{obs} = 0.050 | |
| | CeO ₂ III 型 | 温度以 10 K/min 升高至 873 K, 并煅烧 Ce(Cit) _x (NO ₃) _y · 6H ₂ O 1 h | 苯酚 | 反应 60 min 时 TOC 完全降解, K _{obs} = 0.015 | |
| TiO ₂ | 金红石相纳米管-110-400 | 3 g TiO ₂ 粉末分散在 10 mol/L NaOH 中, 110 °C 高压灭菌 24 h, 400 °C 煅烧 2 h | 苯酚 | 反应 180 min 时 COD _{Cr} 去除率为 90% | [23] |
| | 金红石相纳米棒-160-400 | 3 g TiO ₂ 粉末分散在 10 mol/L NaOH 中, 160 °C 高压灭菌 24 h, 400 °C 煅烧 2 h | 苯酚 | 反应 180 min 时 COD _{Cr} 去除率为 60% | |
| | 锐钛矿相纳米线-200-400 | 3 g TiO ₂ 粉末分散在 10 mol/L NaOH 中, 200 °C 高压灭菌 24 h, 400 °C 煅烧 2 h | 苯酚 | 反应 180 min 时 COD _{Cr} 去除率为 40% | |
| Co ₃ O ₄ | Co ₃ O ₄ 纳米颗粒 | 0.50 g Co(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O 溶解在 25.0 mL 水中, 剧烈搅拌下添加 2.5 mL 25% 的氨并搅拌 10 min; 悬浮液转移到 48.0 mL 高压釜中密封, 并在 423 K 下保持 3 h; 冷却至室温后在 383 K 下干燥 4 h | 苯酚 | 反应 60 min 时苯酚去除率为 84% | [24] |
| | 块状 Co ₃ O ₄ | Co(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O 在 1 073 K 空气下煅烧 4 h | 苯酚 | 反应 60 min 时苯酚去除率为 46% | |

注: ROS 为活性氧物种 (reactive oxygen species)。

Co₃O₄ 以水热法制备的产物是平均粒径约为 20 nm 的均匀纳米粒子, 热解法制备的产物为平均粒径大于 200 nm 的纳米粒子, 因此, 在不同需求下应选择合适的制备方法。除此以外, 相同的制备方法选择不同原料制备的催化剂, 其表面性质也存在差异。如 CeO₂ 的 3 种不同形态是在相同的制备条件下, 分别采用 Ce(Cit) · xH₂O、Ce₂(HCit)₃ · 2H₂O、Ce(Cit)_x(NO₃)_y · 6H₂O 为原料煅烧而成, 由等温线获得的比表面积多点分析 (BET) 表明, CeO₂ I 型氧化物具有 18 m²/g 的比表面积, CeO₂ II 型比表面积为 8 m²/g, CeO₂ III 型比表面积为 54 m²/g^[22]。CeO₂ III 型具有多孔特性, 这是由于前体中的 NO₃⁻ 阴离子在 300 °C 左右分解, 释放出大量气体, 并将颗粒彼此分离形成

特殊的孔隙, 增大表面积。制备温度的改变也会影响催化剂的晶相, 控制水热温度改变 TiO₂ 的形貌, 同时也会改变催化剂金红石相与锐钛矿相的比例, 表面 ·OH 密度的产率随金红石相含量线性增加^[23]。因此, 与锐钛矿相比, 金红石相在臭氧氧化中表现出优越的催化活性。

金属氧化物催化剂的表面存在配位不饱和离子, 催化剂的催化活性位点为表面的羟基基团。当催化剂加入至水溶液后, 催化剂表面的配位不饱和离子会与水中的阴阳离子发生交换, 从而将 H₂O 吸附于表面进行配位并解离为具有催化活性的表面羟基, 使催化剂表现出更强的催化活性。单金属氧化物催化剂比表面积较小, 稳定性差, 活性元素易浸出

造成二次污染,因此,在实际工程中使用受限。复合型金属氧化催化剂相比于单金属氧化物催化剂具有更好的稳定性、耐腐蚀性以及高硬度等,因此,复合型金属氧化催化剂成为重要研究方向。

2.1.2 CMs 催化剂

CMs 具有发达的孔隙结构、丰富的活性点位以

及强大的吸附能力^[25]。作为典型非金属催化剂,CMs 催化剂能极大提高溶解臭氧分解速率产生 $\cdot\text{OH}$ ^[26]。常见的代表性 CMs 有活性炭(AC)、改性活性炭(mGAC)和多壁碳纳米管(MWCVTs)。部分 CMs 催化剂及催化性能如表 2 所示。

表 2 部分 CMs 催化剂及催化性能

Tab. 2 Part of CMs Catalysts and Catalytic Properties

| 催化剂 | 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 污染物 | 催化条件 | 催化性能 | 参考文献 |
|--|---|-----|--|--|------|
| 颗粒活性炭(GAC) | 550~1 200 | HA | 臭氧质量浓度为 10 mg/L;催化剂量为 0.75 g/L;pH 值为 6.5;HA 质量浓度为 30 mg/L | 反应 60 min 时 HA 完全去除, DOC 去除率为 48.1% | [27] |
| ACN ₂ O ₂ N ₂ | 779~931 | HA | 臭氧流量为 50 mg/h;催化剂用量为 0.5 g;HA 溶液用量为 1 L,质量浓度为 0.5 g/L;pH 值为 5 | 反应 10 min 时 COD _{Cr} 去除率为 96% | [28] |
| MWCNTs | 120~330 | 草酸 | 臭氧流量为 20 mg/min;催化剂用量为 100 mg/L;pH 值为 3;草酸物质的量浓度为 1 mmol/L;温度为 293 K | 反应 40 min 时草酸去除率为 80% | [29] |

AC 表面存在大量酸性或碱性基团,因此,具有一定催化作用^[30]。较大的比表面积使得 AC 具有良好的吸附性能,当催化臭氧氧化过程中氧化受到阻碍时,吸附是一种替代的去除污染物途径^[31]。GAC 催化剂在用量为 0.75 g/L 的条件下,催化臭氧氧化去除水中 HA,反应 60 min 后,HA 可完全去除,由于催化剂的吸附作用,DOC 去除率可增加 26.7%^[27]。AC 虽然有催化活性,但其催化效果较弱,且稳定性较差,容易与氧化物相互作用使表面自由基丢失。因此,有研究者对 AC 进行改性,以提高其稳定性和再生性能。将 AC 在氮气的条件下进行热处理得到 ACN₂O₂N₂,同时可增加羟基的数量并减少其他基团的数量。ACN₂O₂N₂ 对 HA 臭氧氧化的催化性能优于未经处理的 AC,反应 10 min 后 COD_{Cr} 去除率从 71%提高到 96%^[28]。此外,该改性方法还可以恢复使用过的 ACN₂O₂N₂ 的催化活性,反应 10 min 后, COD_{Cr} 去除率从 74%提高到 97%。MWCVTs 催化臭氧氧化有机物的机理与 AC 相同,但与 AC 相比, MWCVTs 介孔面积大、没有微孔,更有利于反应物在催化剂表面扩散。在催化臭氧氧化过程中,随着暴露在臭氧的时间延长, MWCVTs 表面的化学成分会发生变化,碱性基团数量减少,酸性基团数量增加,从而降低其催化活性。

CMs 催化剂具有发达的孔隙结构以及表面丰富的活性基团。一方面,表面活性基团可催化臭氧产生更多 $\cdot\text{OH}$;另一方面,发达的孔隙可吸附污染物,

使污染物富集从而提高反应效率^[32]。除此以外,CMs 催化剂相比于其他类型的催化剂无金属浸出的问题,避免了二次污染,但其自身机械强度以及抗压性能较差,且随着循环使用次数增加,其表面活性基团会相应减少,从而降低催化性能。

2.2 复合型催化剂

2.2.1 负载型催化剂

负载型催化剂是将过渡金属或金属氧化物均匀负载在选定载体上的催化剂,常见的催化剂载体有活性 Al₂O₃、分子筛、AC 等多孔材料。介孔分子筛具有吸附容量大、孔径可调节的优势,但缺少质子酸和 Lewis 酸中心,因此,一般不具有催化活性^[33]。Al₂O₃ 一般是由 Al(OH)₃ 加热脱水或 AlCl₃ 干燥焙烧制成的,具有适宜且可调节的比表面积和孔分布,且具有较强的酸性,自身具有一定的催化能力,是一种优良的催化剂载体^[34]。AC 孔系结构发达,表面含有大量的酸性或碱性基团,使 AC 不仅具有吸附能力,还具有催化能力^[35]。另外,负载在 AC 上的贵金属通过炭载体的燃烧较易回收。

负载型催化剂的催化活性与载体的选择以及负载金属的种类具有一定的关系,如表 3 所示。以分子筛 ZSM5 为载体,以 Fe、Mn、Ce 3 种具有催化活性的金属离子为活性组分,分别质量分数为以 0.8% 的负载量负载到 ZSM5 载体,用于去除水中硝基苯(催化臭氧氧化法),催化臭氧氧化 60 min 后,硝基苯去除率分别为 79.0%、66.3%、90.7%,可见负载

Ce 的催化剂催化效率远高于其他两种^[36]。另外,对于相同的催化活性组分,其选择的载体不同,催化效率也具有一定差异。例如, MnO_x 分别以分子筛 SPA-15 和 Al_2O_3 作为载体,催化臭氧氧化去除阿特拉津(ATZ),在相同条件下 $MnO_x/SPA-15$ 催化臭氧分解速率为 $0.123 L/(kg \cdot s)$, MnO_x/Al_2O_3 催化臭氧分解速率为 $0.0155 L/(kg \cdot s)$,这可能是由于 SPA-15 具有更大的比表面积^[37]。以 Ce 作为活性

组分,分别以 MCM-41 和 MCM-48 作为载体,催化臭氧氧化去除氯贝特酸(CA), Ce/MCM-41 催化臭氧氧化 10 min 时, CA 去除率为 88%,反应 120 min, TOC 去除率为 54%; Ce/MCM-48 催化臭氧氧化 10 min 时, CA 去除率为 97%,反应 120 min, TOC 去除率为 64%^[38]。这是因为与一维六角形 MCM-41 相比,三维立方 MCM-48 具有抗孔堵塞和塌陷的能力,稳定性更高,由于较大的比表面积,产生的 $\cdot OH$ 更多。

表 3 部分负载型催化剂及其催化性能

Tab. 3 Partially Supported Catalysts and Catalytic Properties

| 催化剂 | 负载元素 | 催化氧化工况 | 污染物 | 催化氧化性能 | 参考文献 |
|-----------------|---------|---|--------|--|------|
| Fe/ZSM5 | Fe | 反应温度为 30 °C; 臭氧流速为 5 mg/min | 硝基苯 | 反应 60 min 时硝基苯去除率为 79.0% | [36] |
| Mn/ZSM5 | Mn | 反应温度为 30 °C; 臭氧流速为 5 mg/min | 硝基苯 | 反应 60 min 时硝基苯去除率为 66.3% | |
| Ce/ZSM5 | Ce | 反应温度为 30 °C; 臭氧流速为 5 mg/min | 硝基苯 | 反应 60 min 时硝基苯去除率为 90.7% | |
| $MnO_x/SPA-15$ | MnO_x | 反应温度为 25 °C; pH 值为 6.5; 臭氧质量浓度为 5~10 mg/L; 臭氧流速为 2.0~4.5 mL/min | ATZ、利农 | 臭氧分解速率常数为 $0.123 L/(kg \cdot s)$ | [37] |
| MnO_x/Al_2O_3 | MnO_x | 反应温度为 25 °C; pH 值为 6.5; 臭氧质量浓度为 5~10 mg/L; 臭氧流速为 2.0~4.5 mL/min | ATZ、利农 | 臭氧分解速率常数为 $0.0155 L/(kg \cdot s)$ | |
| Ce/MCM-41 | Ce | 臭氧流量为 100 mg/h; 催化剂质量浓度为 0.4 mg/L; pH 值为 4 | CA | 反应 10 min 时 CA 去除率为 88%, 反应 120 min 时 TOC 去除率为 54% | [38] |
| Ce/MCM-48 | Ce | 臭氧流量为 100 mg/h; 催化剂质量浓度为 0.4 mg/L; pH 值为 4 | CA | 反应 10 min 时 CA 去除率为 97%, 反应 120 min 时 TOC 去除率为 64% | |

注:“/”左侧为催化剂负载的物质,右侧为催化剂载体。

负载型催化剂一般通过将载体放入活性组分前驱物溶液中浸渍制备而成,通过焙烧使表面负载的金属离子氧化为具有催化活性的金属氧化物。因此,此类催化剂起主要催化作用的为催化剂表面的金属氧化物,其内部基本无催化作用。相对于单纯的金属氧化物型催化剂而言,其活性组分分布更均匀,机械强度更高。除此以外,活性组分与载体之间相互作用可有效减少金属的浸出率以及烧结和团聚现象。

2.2.2 掺杂型催化剂

掺杂是将元素离子进入催化剂的晶格,改变催化剂内部结构从而改变其催化效率,是一种原子级别的化学组分的调和。若掺杂离子为金属离子,则一种金属离子部分会占据另一种离子的位置,如果两种金属离子的价态不同,则会形成电荷缺陷,进而形成氧离子空位,对臭氧分解途径产生很大影响^[39]。

部分掺杂型催化剂及催化性能如表 4 所示,掺杂型催化剂按照掺杂的离子可分为金属和非金属。对于掺杂金属离子的催化剂,离子的掺杂量及催化

剂的投加量影响催化剂的催化性能。例如,对于 Ag/ $MnFe_2O_4$ 、Fe/SBA-16、Mn/ $ZnFe_2O_4$ 、Mg/ ZnO 等掺杂金属离子的催化剂,适量的金属离子掺杂量可有效增加催化剂的表面 Lewis 酸性中心,增强催化剂的催化活性^[40-43]。金属离子掺杂量不足或过量时,均会导致催化剂的催化活性下降。这是因为金属离子的掺杂量不足,臭氧分解涉及的催化活性中心较少,金属离子掺杂过量时,会破坏催化剂内部结构或产生杂质堵塞孔隙,导致催化性能下降。此外,催化剂的用量也会影响催化剂的催化性能。当催化剂投加过量时,催化剂颗粒会自结合形成聚集体,降低催化剂表面活性中心的利用率,并且过量的催化剂可能会浸出金属离子,清除 $\cdot OH$ 。掺杂金属离子的催化剂表现出良好的活性,但不可避免地受到金属离子浸出的二次污染,其毒性会危及水质和公众健康。CMs 催化剂可有效克服这一严重缺陷。例如 N/rGO、OA/CN、N/HC 等掺杂杂原子的 CMs 催化剂,杂原子的掺入可重新制造到碳骨架中,改变碳质催化剂的形貌^[44-46]。对于掺 N 的 CMs 催化剂, N 的掺杂提供了额外的电子,是催化臭氧的主要活性

中心。O 原子掺杂的 CMs, O 原子的掺入可在催化剂表面生成 C-O 基团, 增加促进臭氧氧化的催化活性, 但是过量的 O 原子会引起羧酸的存在, 造成不利影响。

掺杂型催化剂与负载型催化剂区别在于, 活性组分不仅负载于表面, 还分散在催化剂的内部孔隙。

因此, 掺杂型催化剂表面及内部均具有催化活性。掺杂型催化剂结构性能以及催化活性不仅取决于金属活性组分的投加量, 与造孔剂投加量也密切相关。适量的造孔剂可增大催化剂的比表面积, 从而增加其催化性能, 若过量投加可造成催化剂孔隙过大, 降低其机械强度。

表 4 部分掺杂型催化剂及其催化性能

Tab. 4 Partially Doping Type Catalysts and Catalytic Properties

| 催化剂 | 掺杂元素 | 污染物 | 催化条件 | 催化性能 | 参考文献 |
|-------------------------------------|------|----------------|--|----------------------------|------|
| Ag/MnFe ₂ O ₄ | Ag | 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) | 催化剂用量为 10 mg/L; pH 值为 7.3 | 反应 60 min 时 DBP 去除率为 75.3% | [40] |
| Fe/SBA-16 | Fe | 双氯芬酸(DCF) | 臭氧用量为 60 mg/h; 催化剂用量为 0.2 g/L | 反应 90 min 时 DCF 矿化率达 79.3% | [41] |
| Mn/ZnFe ₂ O ₄ | Mn | DBP | 催化剂用量为 0.01 g/L; 臭氧流量为 0.5 mg/min; pH 值为 7 | 反应 30 min 时 DBP 去除率为 91.7% | [42] |
| Mg/ZnO | Mg | 异烟肼 | 臭氧流量为 2 mg/min; 催化剂用量为 0.8 g/L; pH 值为 7.2 | 反应 9 min 时异烟肼的去除率为 76.3% | [43] |
| N/rGO | N | 4-硝基苯酚(4-NP) | 臭氧用量为 50 mg/L; 催化剂用量为 0.1 g/L; pH 值为 5 | 反应 60 min 时 TOC 去除率超过 80%。 | [44] |
| OA/CN | OA | ATZ | 臭氧用量为 0.42 mmol/(L·min); 催化剂用量为 0.2 g/L; pH 值为 7 | ATZ 在 20 min 内被完全去除 | [45] |
| N/HC | N | 酮洛芬(KTP) | 臭氧用量为 3.6 mg/L; 催化剂用量为 10 mg/L; pH 值为 7 | KTP 在 30 min 内完全去除 | [46] |

3 结论与展望

催化臭氧氧化技术在工业废水预处理方面得到广泛的应用, 且可取得理想的处理效果。据此本文对臭氧催化氧化的机理、臭氧催化剂的分类及催化性能研究进展进行了综述。臭氧催化氧化机理主要有自由基理论、表面络合理论、氧空位理论和表面氧原子理论 4 种, 其中自由基理论是最被认可的臭氧催化氧化机理, 其他 3 种机理相关文献报道较少, 且无充分理论证明污染物降解过程涉及的物化反应起关键作用。臭氧催化剂按照组成的复杂程度可分为单独型催化剂和复合型催化剂, 单独型催化剂包括金属型催化剂和 CMs 催化剂, 复合型催化剂包括负载型催化剂和掺杂型催化剂。在实际应用工程中复合型催化剂应用较为广泛, 复合型催化剂比表面积大, 负载或掺杂的活性组分不会发生团聚现象, 分散性较好, 催化效果要高于单独型催化剂。但复合型催化剂存在活性组分浸出造成二次污染, 以及表面性质改变、重复利用率降低等问题。实际工程中, 在提高难降解有机物矿化率的同时, 为降低投入成本、

提升重复利用率以及避免二次污染, 催化剂稳定性以及抗压防腐性能的研究成为近年来研究热点。

参考文献

- [1] HUANG Y, LUO M, XU Z, et al. Catalytic ozonation of organic contaminants in petrochemical wastewater with iron-nickel foam as catalyst[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 269-278. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.09.080.
- [2] AHMADI M, KAKAVANDI B, JAAFARZADEH N, et al. Catalytic ozonation of high saline petrochemical wastewater using PAC@Fe^{II}Fe₂^{III}O₄: Optimization, mechanisms and biodegradability studies[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 177: 293-303. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.01.008.
- [3] ZHANG Z, AI H, FU M, et al. A new insight into catalytic ozonation of ammonia by MgO/Co₃O₄ composite: The effects, reaction kinetics and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418: 129461. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129461.
- [4] WU C, ZHOU Y, WANG Y, et al. Innovative combination of Fe²⁺-BAF and ozonation for enhancing phosphorus and organic micropollutants removal treating petrochemical secondary effluent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 323: 654-662.

- DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.10.029.
- [5] MEHRJOUEI M, MULLER S, MOLLER D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263: 209–219. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.112.
- [6] LIU X, HE S, YANG Y, et al. A review on percarbonate-based advanced oxidation processes for remediation of organic compounds in water [J]. *Environmental Research*, 2021, 200: 111371. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111371.
- [7] LI B, LI C, QU R, et al. Effects of common inorganic anions on the ozonation of polychlorinated diphenyl sulfides on silica gel: Kinetics, mechanisms, and theoretical calculations [J]. *Water Research*, 2020, 186: 116358. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116358.
- [8] YUAN Y T, XING G W, GARG S, et al. Mechanistic insights into the catalytic ozonation process using iron oxide-impregnated activated carbon [J]. *Water Research*, 2020, 177: 115785. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115785.
- [9] 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.
- [10] LIU L, LI Y, YOZA B A, et al. A char-clay composite catalyst derived from spent bleaching earth for efficient ozonation of recalcitrants in water [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 699: 134395. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134395.
- [11] YAN L, BING J, WU H. The behavior of ozone on different iron oxides surface sites in water [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9 (1): 14752. DOI: 10.1038/s41598-019-50910-w.
- [12] 杨文玲, 王坦. 臭氧催化剂催化机理及其应用研究进展 [J]. *应用化工*, 2020, 49(11): 2936–2940.
YANG W L, WANG T. Research progress in catalytic mechanism and application of ozone catalyst [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(11): 2936–2940.
- [13] XIE Y, PENG S, FENG Y, et al. Enhanced mineralization of oxalate by highly active and stable Ce (III) -doped g-C₃N₄ catalyzed ozonation [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124612. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124612.
- [14] ZHANG T, CROUE J. Catalytic ozonation not relying on hydroxyl radical oxidation: A selective and competitive reaction process related to metal-carboxylate complexes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144: 831–839. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.08.023.
- [15] HE C, WANG Y, LI Z, et al. Facet engineered α -MnO₂ for efficient catalytic ozonation of odor CH₃SH: Oxygen vacancy-induced active centers and catalytic mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 12771–12783.
- [16] ZHAO W, ZHANG S, DING J, et al. Enhanced catalytic ozonation for NO_x removal with CuFe₂O₄ nanoparticles and mechanism analysis [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 424: 153–161. DOI: 10.1016/j.molcata.2016.08.007.
- [17] TURKAY O, INAN H, DIMOGLO A. Experimental and theoretical study on catalytic ozonation of humic acid by ZnO catalyst [J]. *Separation Science and Technology*, 2017, 52(4): 778–786.
- [18] ZHANG Y F, YANG B, HAN Y N, et al. Novel iron metal matrix composite reinforced by quartz sand for the effective dechlorination of aqueous 2-chlorophenol [J]. *Chemosphere*, 2016, 146: 308–314. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.047.
- [19] 周石杰, 任祯, 杨宇森, 等. 不同形貌金属氧化物的制备及其在工业催化反应中的应用 [J]. *化工学报*, 2021, 72(6): 2972–3001.
ZHOU S J, REN Z, YANG Y S, et al. Preparation and application of metal oxides with various morphology for industrial catalysis [J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(6): 2972–3001.
- [20] NAWAZ F, CAO H, XIE Y, et al. Selection of active phase of MnO₂ for catalytic ozonation of 4-nitrophenol [J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 1457–1466. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.11.138.
- [21] MA J, ZHANG S, DUAN X, et al. Catalytic oxidation of sulfachloropyridazine by MnO₂: Effects of crystalline phase and peroxide oxidants [J]. *Chemosphere*, 2021, 267: 129287. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129287.
- [22] PINHEIRO D S M F, SOEIRA L S, DAGHASTANLI K R P, et al. CeO₂-catalyzed ozonation of phenol: The role of cerium citrate as precursor of CeO₂ [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 102(3): 907–913.
- [23] 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]. *Environment Science Technology*, 2010, 44(10): 3913–3918.
- [24] DONG Y, WANG G, JIANG P, et al. Catalytic ozonation of phenol in aqueous solution by Co₃O₄ nanoparticles [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2010, 31(10): 2830–2834.
- [25] 杨慧聪, 梁骥, 王振兴, 等. 多孔碳质材料在氧还原电催化中的应用 [J]. *新型炭材料*, 2016, 31(3): 243–263.
YANG H C, LIANG J, WANG Z X, et al. Applications of porous carbon materials in the electrocatalysis of the oxygen reduction reaction [J]. *New Carbon Materials*, 2016, 31(3): 243–263.
- [26] 吴俊, 罗丹, 全学军. 臭氧催化剂的制备及其应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2017, 36(3): 944–950.
WU J, LUO D, QUAN X J. Review on the preparation and application of ozonation catalysts [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(3): 944–950.

- [27] GUMUS D, AKBAL F. A comparative study of ozonation, iron coated zeolite catalyzed ozonation and granular activated carbon catalyzed ozonation of humic acid [J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 218–231. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.106.
- [28] FENG J, XING B, CHEN H. Catalytic ozonation of humic acid in water with modified activated carbon: Enhancement and restoration of the activity of an activated carbon catalyst [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 237: 114–118. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.02.061.
- [29] LIU Z, MA J, CUI Y, 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.
- [30] RAO Y F, LUO H J, WEI C H, et al. Catalytic ozonation of phenol and oxalic acid with copper-loaded activated carbon [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2010, 17: 300–306. DOI: 10.1007/s11771-010-0046-y.
- [31] ALAMEDDINE M, HOW Z T, EL-DIN M G. Advancing the treatment of primary influent and effluent wastewater during wet weather flow by single versus powdered activated carbon-catalyzed ozonation for the removal of trace organic compounds [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 770: 144679. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144679.
- [32] YANG Y, LI X, ZHOU C Y, et al. Recent advances in application of graphitic carbon nitride-based catalysts for degrading organic contaminants in water through advanced oxidation processes beyond photocatalysis: A critical review [J]. *Water Research*, 2020, 184: 116200. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116200.
- [33] IKHLAQ A, BROWN D R, KASPRZYK-HORDERN B. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on ZSM-5 zeolites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154/155: 110–122. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.02.010.
- [34] ZHAO K, MA Y, LIN F, et al. Refractory organic compounds in coal chemical wastewater treatment by catalytic ozonation using Mn-Cu-Ce/Al₂O₃ [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(30): 41504–41515.
- [35] 雷利荣, 党中煦, 李友明. 活性炭负载 Fe₂O₃ 催化臭氧降解丁香酚 [J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2018, 46(10): 132–140.
LEI L R, DANG Z X, LI Y M. Catalytic ozonation of eugenol in the presence of Fe₂O₃ supported by activated carbon [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2018, 46(10): 132–140.
- [36] CHEN C, YAN X, YOZA B A, et al. Efficiencies and mechanisms of ZSM5 zeolites loaded with cerium, iron, or manganese oxides for catalytic ozonation of nitrobenzene in water [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 1424–1432. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.019.
- [37] ROSAL R, GONZALO M S, RODRIGUEZ A, et al. Catalytic ozonation of atrazine and linuron on MnO_x/Al₂O₃ and MnO_x/SBA-15 in a fixed bed reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165(3): 806–812.
- [38] LI S, TANG Y, CHEN W, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of clofibric acid using Ce/MCM-48: Preparation, reaction mechanism, comparison with Ce/MCM-41 [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 504: 238–246. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.05.042.
- [39] 卢贝丽, 刘杏, 尹铸, 等. 掺杂多孔碳材料催化硝基苯还原反应的研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40(2): 778–788.
LU B L, LIU X, YIN Z, et al. Recent development on doped porous carbon materials for catalytic reduction of nitrobenzene [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(2): 778–788.
- [40] WANG Z, MA H, ZHANG C, et al. Enhanced catalytic ozonation treatment of dibutyl phthalate enabled by porous magnetic Ag-doped ferrosipinel MnFe₂O₄ materials: Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 42–52. DOI: 10.1016/j.cej.2018.07.177.
- [41] TONG X, LI Z, CHEN W, 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. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.06.003.
- [42] ZHAO Y, AN H, DONG G, et al. Elevated removal of di-n-butyl phthalate by catalytic ozonation over magnetic Mn-doped ferrosipinel ZnFe₂O₄ materials: Efficiency and mechanism [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 505: 144476. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144476.
- [43] SHEN T, ZHANG X, 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. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134983.
- [44] 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.
- [45] ZHANG J, XIN B, SHAN C, et al. Roles of oxygen-containing functional groups of O-doped g-C₃N₄ in catalytic ozonation: Quantitative relationship and first-principles investigation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 292: 120155. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120155.
- [46] SUN Z, ZHAO L, LIU C, et al. Catalytic ozonation of ketoprofen with in situ N-doped carbon: A novel synergetic mechanism of hydroxyl radical oxidation and an intra-electron-transfer nonradical reaction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(17): 10342–10351.