

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.03.011

$O_3/Pr-Al_2O_3$ 催化氧化水中非甾体抗炎药

严 凯¹, 程雪剑², 崔鑫鑫², 谈超群²

(1. 江苏环保产业股份有限公司, 江苏 南京 210009; 2. 东南大学 土木工程学院, 江苏 南京 211189)

摘 要: 通过浸渍-焙烧法在活性氧化铝($\gamma-Al_2O_3$)上负载稀土金属镨(Pr)制备了一种新型臭氧催化剂($Pr-Al_2O_3$),研究了 $O_3/Pr-Al_2O_3$ 系统对水中典型非甾体抗炎药(NSAIDs)阿司匹林(ASA)及非那西丁(PNT)的去除效果与机理。结果表明,两种药物的降解过程符合拟一级动力学,药物的降解速率随着pH的升高而增大、随着Pr负载量或催化剂投加量的增加呈现先增大后减小的规律。 $O_3/Pr-Al_2O_3$ 系统降解PNT、ASA的最大拟一级动力学反应速率常数 k_{obs} 均发生在Pr负载浓度为5%、催化剂投加量为5 g/L、臭氧初始浓度为1.0 mg/L、pH为8.0条件下,此时 k_{obs} 值分别为0.130 0、0.085 8 min^{-1} 。醇抑制实验表明,催化剂提高了 O_3 降解效能是吸附和氧化协同作用的结果,且催化臭氧氧化产生的羟基自由基($\cdot OH$)对药物去除起主要作用。在pH为7.0条件下, $\cdot OH$ 对ASA和PNT的降解贡献率分别为73.3%和72.1%。催化剂循环使用5次后仍保持较高的催化性能,此时系统在30 min内对ASA、PNT的去除率分别为82.4%和100%。可见, $Pr-Al_2O_3$ 催化剂是一种催化性能优异、稳定性较高的催化材料。

关键词: 非甾体抗炎药; 催化臭氧氧化; 羟基自由基; 拟一级动力学

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)03-0073-07

Catalyst Oxidation of NSAIDs in Aqueous Solution by $O_3/Pr-Al_2O_3$

YAN Kai¹, CHENG Xue-jian², CUI Xin-xin², TAN Chao-qun²

(1. Jiangsu Environmental Protection Group Co. Ltd., Nanjing 210009, China; 2. School of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: A novel ozone catalyst ($Pr-Al_2O_3$) was prepared through impregnation-roasting method by loading rare earth praseodymium (Pr) on activated alumina ($\gamma-Al_2O_3$), and the performance and mechanism of the $O_3/Pr-Al_2O_3$ system for the removal of typical non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) aspirin (ASA) and phenacetin (PNT) in water were explored. The degradation process of the two drugs conformed to the pseudo-first-order kinetic model. The degradation rate of the drugs increased with the increase of pH value, and it increased first and then decreased with the increase of Pr loading concentration or catalyst dosage. The maximum pseudo-first-order kinetic constants (k_{obs}) for degradation of PNT and ASA by the $O_3/Pr-Al_2O_3$ system were obtained (0.130 0 min^{-1} and 0.085 8 min^{-1}) when the Pr loading concentration was 5%, the catalyst dosage was 5 g/L, the initial ozone concentration was 1.0 mg/L and the pH was 8.0. The alcohol inhibition experiment showed that the catalyst improved the ozone degradation efficiency due to the synergistic effect of adsorption and oxidation, and the hydroxyl radical ($\cdot OH$) generated by catalytic ozonation played a major role in the drug removal. When the pH was 7.0, the contribution rate of $\cdot OH$ to ASA and PNT degradation was 73.3% and 72.1%, respectively. The catalyst

maintained high performance after being recycled 5 times, and the removal rate of ASA and PNT were up to 82.4% and 100% respectively within 30 min. Therefore, Pr-Al₂O₃ is a catalyst with excellent catalytic performance and high stability.

Key words: non-steroidal anti-inflammatory drugs; catalytic ozonation; hydroxyl radical; pseudo-first-order kinetics

非甾体抗炎药(NSAIDs)具有良好的抗炎、镇痛等功效。有研究表明^[1],尽管NSAIDs在水环境中的残留浓度较低,但由于其对生物具有慢性毒性,会对水生生物群落结构产生影响。此外,长期接触残留的NSAIDs对人体健康的危害也不可忽视^[2]。NSAIDs具有较高的水溶性且降解性较差,在水中通常呈离子状态,传统污水处理系统并不能有效降解残留的NSAIDs。臭氧(O₃)氧化法具有氧化能力强、杀菌效果好等优点^[3],但单独采用O₃氧化,存在处理成本高、效率低等问题^[4]。为此,提出加入催化剂来催化O₃,以产生具有强氧化性的羟基自由基(·OH)降解有机物,在提高O₃利用率的同时降低经济成本^[5]。因而具有易于回收、可重复利用、成本低等优点的非均相催化剂受到学者的青睐。其中,负载型催化剂由于催化性能好、节约成本、操作简单等优点成为非均相催化体系中最有潜力的催化剂^[6]。虽然稀土氧化物催化臭氧技术已经大量应用于水中有机物的降解与去除,但主要局限于镧(La)和铈(Ce),对于镨(Pr)及其氧化物的研究较少,特别是关于反应机理方面的报道较少。此外,关于去除NSAIDs的研究与应用也比较缺乏。

笔者以应用最广泛的两种非甾体抗炎药物非那西丁(PNT)和阿司匹林(ASA)为去除对象,将稀土金属镨(Pr)及其氧化物负载于γ-Al₂O₃表面,利用制成的新型催化剂催化O₃产生·OH来去除水中的PNT和ASA,同时分析了浸渍液浓度、催化剂投加量、pH、常见无机阴离子、催化剂循环使用次数对催化效果的影响,探究了O₃/Pr-Al₂O₃催化系统对PNT和ASA的去除效果与机理,旨在为该催化系统控制NSAIDs类药物污染的实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验药剂

实验药剂包括冰乙酸(色谱纯,≥99.8%)、乙腈(色谱纯,≥99.8%)、五水合硫代硫酸钠(≥99.0%)、碳酸钠(≥99.8%)、可溶性淀粉、叔丁醇(≥99.0%)、

碘化钾(≥99.0%)、碘酸钾(≥99%)、磷酸二氢钠(≥99.0%)、磷酸氢二钠(≥99.0%)、硝酸镨(≥99.9%)、γ-Al₂O₃(≥99.99%),阿司匹林(≥99.0%)、非那西丁(≥98.0%)。

1.2 催化剂的制备及表征

采用浸渍-焙烧法制备催化剂^[7]。选用粒径为3~5 mm的氧化铝球颗粒为载体,硝酸镨为浸渍液。洗涤筛选出的氧化铝球颗粒后置于120℃的烘箱中烘干,再放入350℃的马福炉中焙烧活化以备用。将载体加入1%、3%、5%、10%的硝酸镨溶液中,并以150 r/min的转速振荡12 h,在120℃电阻炉中烘干,得到前驱体,最后置于550℃马福炉中煅烧1 h,经室温老化24 h后获得Pr-Al₂O₃催化剂。

采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱仪(XPS)、红外光谱仪(FIR)表征催化剂。

1.3 实验方法

催化臭氧化系统采用半连续反应模式,主要包括增氧机、O₃发生器、反应器和尾气处理装置,如图1所示。将1 L初始浓度为55 μmol/L的ASA和PNT加入反应器中,同时加入浓度为10 mmol/L的磷酸盐缓冲溶液,并加入5 g的Pr-Al₂O₃催化剂,开启磁力搅拌器使溶液混合均匀,再打开增氧机和O₃发生器进行催化臭氧化反应,开始计时,每隔10 min取样1次,30 min后反应结束。样品经孔径为0.22 μm的针头滤器过滤后,采用超高效液相色谱UPLC检测滤液中PNT、ASA的浓度。

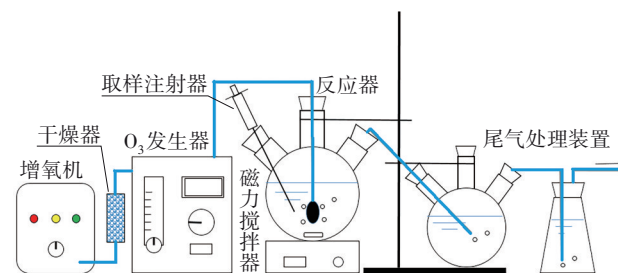


图1 反应装置示意

Fig.1 Schematic diagram of reaction device

采用拟一级动力学方程表示ASA和PNT的降

解过程,根据式(1)计算拟一级反应速率常数 k_{obs} 。

$$k_{\text{obs}} = -\frac{\ln(C_t/C_0)}{t} \quad (1)$$

式中: k_{obs} 为拟一级反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min ; C_t 和 C_0 分别为药物在 t 时刻和0时刻的浓度。

通过醇淬灭自由基的途径^[8],计算 $\cdot\text{OH}$ 的贡献率,见式(2)。

$$R_{\cdot\text{OH}} = \frac{k_{\text{obs}} - k_{\text{tBuOH}}}{k_{\text{obs}}} \quad (2)$$

式中: $R_{\cdot\text{OH}}$ 为 $\cdot\text{OH}$ 对药物降解的贡献率; k_{obs} 为系统中非甾体抗炎药物的反应速率常数, min^{-1} ; k_{tBuOH} 为系统加入叔丁醇抑制 $\cdot\text{OH}$ 作用后的反应速率常数, min^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 SEM结果

图2为Al₂O₃和Pr-Al₂O₃反应前后的SEM照片。由图2(a)可知,Al₂O₃表面存在大量褶皱和若干大小不一的块状物质,比表面积较大,这有利于活性组分Pr的负载与分散。对比图2(a)与图(c)发现,负载Pr后的Al₂O₃表面相对光滑有涂层,且均匀地覆盖了Al₂O₃表面的沟道和块状物质,说明Pr及其氧化物已负载在Al₂O₃上^[9]。经过催化降解实验后,Al₂O₃和Pr-Al₂O₃表面形貌均未发生明显变化,说明Al₂O₃和Pr-Al₂O₃具有较好的稳定性。

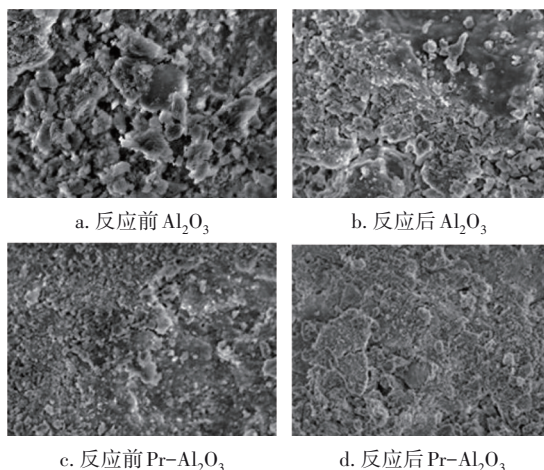


图2 Al₂O₃和Pr-Al₂O₃反应前后的SEM照片

Fig.2 SEM images of Al₂O₃ and Pr-Al₂O₃ before and after the reaction

2.1.2 XPS结果

图3为Al₂O₃和Pr-Al₂O₃的XPS图谱。可知,

Al₂O₃的XPS分析结果中出现了3个明显的谱峰,从左向右分别对应Al 2p、C 1s、O 1s,说明氧化铝表面含有O、Al、C元素,但O、Al原子分数分别为61.6%和38.4%,原子比接近3:2,符合氧化铝的特征。Pr-Al₂O₃的XPS分析结果共有4个谱峰,从左向右分别对应Al 2p、C 1s、O 1s和Pr 3d,说明Pr元素被成功负载到活性氧化铝表面,O、Al和Pr三种元素的分率分别为61.1%、38.0%和0.88%。

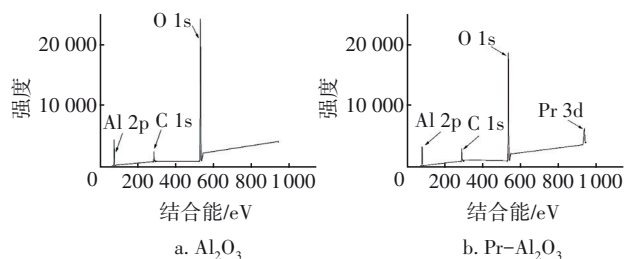


图3 Al₂O₃和Pr-Al₂O₃的XPS图谱

Fig.3 XPS patterns of Al₂O₃ and Pr-Al₂O₃

由此可见,分散在Al₂O₃表面的Pr氧化物团簇数量较少,这可能是由于实际负载量过少或是Pr元素以某种形式进入到 γ -Al₂O₃结构中^[9]。Al₂O₃和Pr-Al₂O₃两者之间的光电子能谱在总体特征上没有太大差别,但某些原子的光电子谱线强度略有不同。这是因为改性催化剂制备过程中的浸渍和煅烧对材料的组成产生了影响,Pr与Al之间相互作用,在载体表面形成了多种氧化锆,从而引起了元素浓度的变化。

2.1.3 FTIR结果

图4为Al₂O₃和Pr-Al₂O₃的FTIR图谱。可知,Al₂O₃在反应前后的伸缩振动峰没有明显变化。振动峰发生在598、1 071、1 636和3 455 cm^{-1} 附近,分别发生了Al—O键的伸缩振动、非对称Al—O—H的伸缩振动、表面吸附的H₂O中H—O—H伸缩振动及表面自由水中O—H键的伸缩振动^[10]。而Pr-Al₂O₃在3 460、1 636、586 cm^{-1} 附近均有振动峰,分别产生了表面自由水中O—H键的伸缩振动、表面吸附的H₂O中H—O—H伸缩振动,以及Al—O键的伸缩振动^[11],该结果与Al₂O₃相似。张海阳等^[12]也发现,Ce的氧化物参与了催化反应过程,且相比于Al₂O₃,Ce/Al₂O₃的峰相发生了偏移,但并未改变物质的基础骨架,说明Pr负载Al₂O₃的键型稳定。反应前Pr-Al₂O₃在波数1 387 cm^{-1} 附近产生了非对称羧基C—O的伸缩振动,但反应后该峰消失,表明该官能团可能参

与了催化反应^[13]。

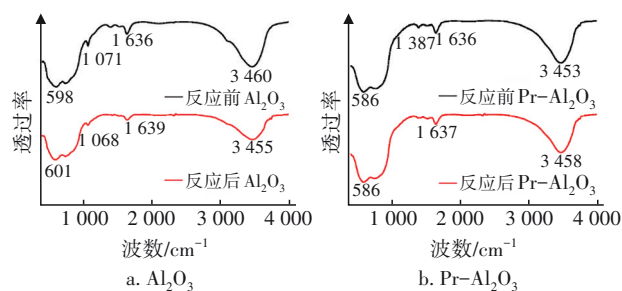


图4 Al_2O_3 和 $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 的FTIR图谱

Fig.4 FTIR spectra of Al_2O_3 and $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$

2.2 影响因素分析

2.2.1 浸渍液浓度的影响

在PNT和ASA的初始浓度均为 $55\ \mu\text{mol/L}$ 、 O_3 投加量为 $1.0\ \text{mg/L}$ 、 pH 为 7.0 、 Al_2O_3 投加量为 $5\ \text{g/L}$ 的条件下,考察浸渍液浓度对PNT和ASA降解效果的影响。结果表明,随着浸渍液浓度的增加,ASA降解速率逐渐增大,而PNT去除速率呈现先增大后减小的规律。当浸渍液浓度分别为 1% 、 3% 、 5% 和 10% 时,ASA的反应速率常数分别为 0.0615 、 0.0679 、 0.0778 和 $0.0827\ \text{min}^{-1}$,PNT的为 0.1220 、 0.1260 、 0.1250 和 $0.1200\ \text{min}^{-1}$ 。这是由于过量的Pr堵塞了 Al_2O_3 的部分孔径,降低了其比表面积,进而导致催化剂活性降低。此外,当Pr浸渍浓度过高时,增加了催化剂的制备成本。因此,确定浸渍液的浓度为 5% 。

2.2.2 催化剂投加量的影响

在PNT和ASA初始浓度为 $55\ \mu\text{mol/L}$ 、 O_3 投加量为 $1.0\ \text{mg/L}$ 、 pH 为 7.0 的条件下,考察 $\text{O}_3/\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂投加量对NSAIDs降解效果的影响,结果如图5所示。可知,当 $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 投加量从 0 增加到 $5\ \text{g/L}$ 时,PNT和ASA的降解速率常数 k_{obs} 均逐渐增大,继续增加催化剂投加量后 k_{obs} 开始下降。当 $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 投加量为 $5\ \text{g/L}$ 时,PNT及ASA的降解速率常数最大,分别为 0.1250 、 $0.0778\ \text{min}^{-1}$ 。这可能是由于随着催化剂投加量的增加,会在一定程度上增多催化 O_3 的活性位点,以产生更多的 $\cdot\text{OH}$,使得对NSAIDs的去除率逐渐升高。但当催化剂达到 $10\ \text{g/L}$ 时,降解速率下降,一方面可能是催化剂过量,其表面可形成较多的活性自由基,自由基互相发生淬灭,影响了去除效果;另一方面可能是因为过多催化剂的堆积,单位面积污染物浓度和 O_3 浓度均有所下降,

导致不能与水中 O_3 充分接触而影响降解效果。因此,确定 $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 的最佳投加量为 $5\ \text{g/L}$ 。

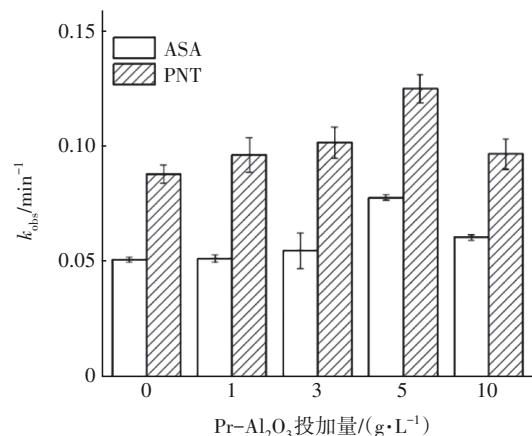


图5 催化剂投加量对NSAIDs降解效果的影响

Fig.5 Effect of catalyst dosage on NSAIDs degradation

2.2.3 pH的影响

在PNT和ASA初始浓度为 $55\ \mu\text{mol/L}$ 、 O_3 投加量为 $1.0\ \text{mg/L}$ 、反应时间为 $20\ \text{min}$ 条件下,考察 pH 对NSAIDs降解效果的影响,结果如图6所示。

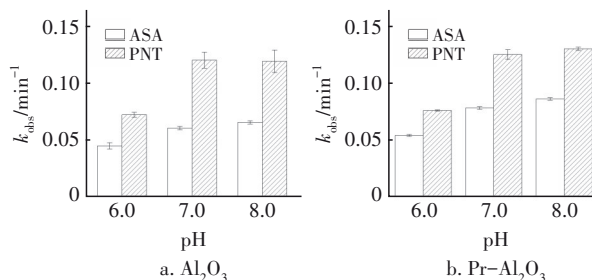


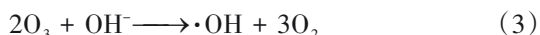
图6 pH对NSAIDs降解效果的影响

Fig.6 Effect of pH on NSAIDs degradation

由图6可知,两种NSAIDs的降解过程均符合拟一级反应动力学,且 pH 对 $\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系和 $\text{O}_3/\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 体系降解NSAIDs有显著影响。在 $\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系中,当 pH 从 6.0 增加到 8.0 时,ASA去除率从 74.4% 上升到 82.8% ,对应的 k_{obs} 值从 $0.0444\ \text{min}^{-1}$ 增加到 $0.0651\ \text{min}^{-1}$;当 pH 为 6.0 、 7.0 、 8.0 时,对PNT的去除率分别为 88.3% 、 91.1% 和 100% ,对应的 k_{obs} 值分别为 0.0719 、 0.1200 和 $0.1190\ \text{min}^{-1}$ 。在 $\text{O}_3/\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 体系中, pH 产生的影响规律与 Al_2O_3 体系相似。当 pH 从 6.0 增加到 8.0 时,ASA去除率从 88.7% 上升至 94.2% ,对应的 k_{obs} 值从 $0.0536\ \text{min}^{-1}$ 增加至 $0.0858\ \text{min}^{-1}$;当 pH 为 6.0 、 7.0 和 8.0 时,对PNT的去除率分别为 83.9% 、 99.5% 和 100% ,对应的 k_{obs} 值分别为 0.0756 、 0.1250 和 0.1300

min⁻¹。当 pH 由中性变为偏碱性(pH=7.0~8.0)时, PNT 去除系统中的反应速率常数 k_{obs} 几乎不变,可能是由于系统中的 PNT 已基本被去除。

综上所述,增大 pH 有利于 ASA 和 PNT 的降解,导致该现象的原因有:①偏酸性条件下, O₃/Pr-Al₂O₃ 体系中由于 Pr-Al₂O₃ 的 pH_{PZC} 为 8.97^[14], 催化剂的表面羟基主要以—OH₂⁺形态存在,易于在其表面与药物结合, O₃ 分子对有机物直接发起了亲电攻击,将氧原子插入富电子基团,进而氧化药物;②提高溶液 pH 后,体系中的 OH⁻ 浓度增大,诱发 O₃ 分解产生 ·OH, 导致速率常数 k_{obs} 增大,见式(3);③pH 的增加可以提高 Pr-Al₂O₃ 催化剂的活性,引发更多的 O₃ 分解,从而产生更多的自由基,提高了污染物去除效果。虽然分解量并不是很大,仍以分子形式存在,但是由于水解产物会带有少量负离子,因此随着 pH 的升高,会促进药物吸附于 Pr-Al₂O₃ 上,进而更易与 O₃ 接触,发生降解反应。此外,从图 6 还可以发现, ASA、PNT 的 k_{obs} 变化趋势基本相同,说明非甾体药物结构的差异对其降解速率随 pH 产生变化的规律影响不大。



2.3 TOC 矿化效果

在底物初始浓度为 55 μmol/L、O₃ 投加量为 1.0 mg/L、pH 为 7.0、反应时间为 30 min、Pr 浸渍液浓度为 5% 的条件下,分析单独 O₃、O₃/Al₂O₃ (Al₂O₃ 投加量为 5 g/L) 和 O₃/Pr-Al₂O₃ (Al₂O₃ 投加量为 5 g/L) 3 种体系的 TOC 矿化效果。结果表明,未加催化剂时,单独 O₃ 体系对 TOC 的去除率为 21.0%, 对 ASA 和 PNT 的去除率分别为 79.5%、100%。可见,大部分 ASA 及 PNT 只是被降解为中间产物,并未得到完全矿化。但在 O₃/Al₂O₃ 和 O₃/Pr-Al₂O₃ 体系中,对 TOC 的去除率分别为 30.9% 和 47.4%。可以看出, Al₂O₃ 和 Pr-Al₂O₃ 的加入可以显著促进 O₃ 对污染物的进一步降解,说明 Pr³⁺ 和活性 Al₂O₃ 均可以提高催化活性,但这并不是非甾体药物去除率提高的主要原因。ASA 和 PNT 去除率大幅提高很可能是因为体系中产生的 ·OH 将中间产物进一步降解为 CO₂ 和 H₂O。赵洪军等^[15]发现,臭氧催化氧化过程中产生的 ·OH 可以使甲基被完全去除,而臭氧无法将其降解至此程度。

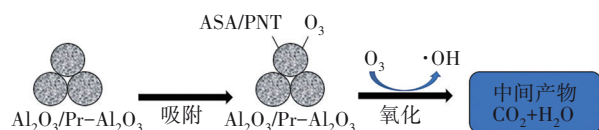
2.4 贡献率分析

为验证在 O₃ 催化氧化过程中产生了氧化性更

强的 ·OH, 向 O₃/Al₂O₃ 和 O₃/Pr-Al₂O₃ 体系中投加 10 mmol/L 的叔丁醇(淬灭剂), 分别对初始浓度为 55 μmol/L 的 ASA 和 PNT 进行醇抑制实验, 结果表明, 在两种体系中引入叔丁醇后, ASA 和 PNT 的去除效果均显著降低, 说明该过程产生了 ·OH。当 O₃/Al₂O₃ 体系中未加入叔丁醇时, ASA 和 PNT 的 k_{obs} 值分别为 0.060 1 和 0.120 0 min⁻¹; 投加叔丁醇后, k_{obs} 值分别显著降至 0.022 2 和 0.036 7 min⁻¹。而在 O₃/Pr-Al₂O₃ 体系中, ASA 在投加叔丁醇前后的 k_{obs} 值分别为 0.077 8 和 0.020 8 min⁻¹, PNT 在投加叔丁醇前后的 k_{obs} 值分别为 0.125 0 和 0.034 9 min⁻¹, 说明投加叔丁醇会大幅降低对药物的降解速率。

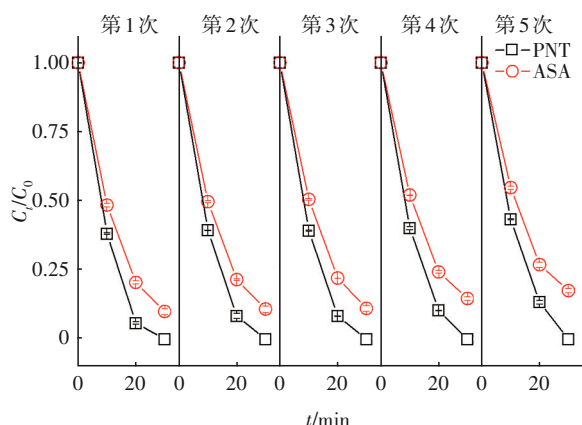
此外, 通过对比单独 O₃+10 μmol/L 叔丁醇、O₃/Al₂O₃+10 μmol/L 叔丁醇和 O₃/Pr-Al₂O₃+10 μmol/L 叔丁醇三组实验可以发现, 在 30 min 内, 3 种系统对 ASA 和 PNT 的去除效果相差不大, 但降解速率却依次增加, 说明 Al₂O₃ 和 Pr-Al₂O₃ 对药物具有较强的吸附作用。这是由于 Al₂O₃ 和 Pr-Al₂O₃ 的 pH_{PZC} 均大于 8, 其表面羟基主要以—OH₂⁺形态存在, 而药物虽以分子形式存在于溶液中, 但 ASA 的供电子酰氧基和 PNT 的供电子酰胺基容易与带正电的—OH₂⁺结合。因此推断, O₃/Al₂O₃ 和 O₃/Pr-Al₂O₃ 体系去除 ASA 和 PNT 的过程是目标污染物首先吸附在 Al₂O₃ 或 Pr-Al₂O₃ 表面, Pr 金属活性中心促进产生氧化性更强的 ·OH, 并与药物在催化剂表面发生反应, 最后污染物中间产物在催化剂表面被降解。为了进一步探究该 O₃ 催化氧化过程的反应机理, 考察不同体系中 ·OH 对去除药物的贡献率。结果表明, 单独投加 O₃ 时, ·OH 对 ASA 和 PNT 的降解贡献率分别为 50.9% 和 35.8%; 而在 O₃/Al₂O₃ 体系中, ·OH 对 ASA 和 PNT 的降解贡献率分别为 63.1% 和 69.4%; 在 O₃/Pr-Al₂O₃ 体系中, 贡献率进一步增加至 73.3% 和 72.1%。由此推测, Al₂O₃ 和 Pr-Al₂O₃ 主要是催化 O₃ 分解产生 ·OH, 从而显著提高对污染物的降解速率。

Al₂O₃ 和 Pr-Al₂O₃ 的催化机理如图 7 所示。推测 Pr-Al₂O₃ 提高催化效能的途径有两种: ①Pr-Al₂O₃ 的活性组分 Pr 及其氧化物是一种强 Lewis 酸, 且表面存在很多褶皱极易吸附溶液中的污染物, 形成更易被降解的吸附中间体^[16]; ②O₃ 分子是 Lewis 碱, 因此易吸附在呈 Lewis 酸的催化剂表面进行分解, 从而产生 ·OH 与污染物反应, 提高降解速率^[17]。

图7 Al_2O_3 和 $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 的催化降解机理Fig.7 Catalytic degradation mechanism of Al_2O_3 and $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ system

2.5 催化剂稳定性分析

当Pr负载量为5%、pH为7.0、 O_3 投加量为1.0 mg/L、底物初始浓度为10.0 mg/L、初始 $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 投加量为5 g/L、反应时间为30 min时,考察 $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的稳定性,每次实验后利用酸浸出法^[18]回收催化剂,并将材料洗净及真空烘干后用于下次实验,结果见图8。可知, $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 使用5次后,对ASA的去除率由第一次的90.0%下降至82.4%,对应的降解速率常数由 0.0768 min^{-1} 降至 0.0579 min^{-1} ;而PNT在30 min内均被完全去除,故分析10 min内的去除率,以考察 $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 对PNT降解的稳定性。在第5次循环使用后,10 min内 $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 对PNT的去除率为56.7%,比第1次下降了5.1%。

图8 $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂循环使用次数对NSAIDs降解效果的影响Fig.8 Effect of $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ catalyst recycling times on NSAIDs degradation

由此可见,随着催化剂使用次数的增加,ASA和PNT的去除率和降解速率均逐渐下降,在30 min内仍能完全去除PNT,这说明该 $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 具有较好的循环使用性。结合SEM和FTIR的分析结果可知, $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 催化能力下降的原因一方面可能是催化剂在反应过程中发生团聚现象,导致催化剂比表面积减小,降低了催化性能。Li等^[19]的研究表明,制备的 $\text{Ni/La-Al}_2\text{O}_3$ 在循环降解2-乙基己醇4次后,催化活性会有所下降,这可归因于Ni和 La_2O_3 发生

了颗粒团聚。另一方面可能是每次回收使用 $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 后,其表面的有效官能团 Pr^{3+} 等的含量会有所损失,影响了催化剂的活化,从而导致催化效率下降。虽然每次循环使用会使催化剂的催化性能有所下降,但总体上维持稳定,具有很好的工程应用潜力。

3 结论

① 采用浸渍-焙烧法制备了 $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,Pr及其氧化物可均匀负载于 Al_2O_3 表面,降解过程符合拟一级动力学。当Pr浸渍液浓度为5%、 Al_2O_3 投加量为5 g/L时,对ASA和PNT的降解效果最好。

② $\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 催化 O_3 对非甾体类药物具有良好的去除效果,其中 $\text{O}_3/\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 系统在中性和弱碱性环境下对药物的去除效果最佳,且催化剂在中性条件下循环使用5次后,30 min内对ASA、PNT的去除率仍然高达82.4%和100%。

③ 分析 $\text{O}_3/\text{Pr-Al}_2\text{O}_3$ 系统的TOC矿化率和醇抑制实验结果发现,在pH为7.0的条件下,TOC矿化率为47.4%,NSAIDs在完全矿化前先转化为中间产物。结合表征结果推断,系统对NSAIDs的降解过程是通过吸附和氧化协同作用的结果,其中 $\cdot\text{OH}$ 是降解药物废水中有机物的主要因素,对ASA和PNT的去除贡献率分别为73.3%和72.1%。

参考文献:

- [1] KRISHNAN R Y, MANIKANDAN S, SUBBAIYI R, *et al.* Removal of emerging micropollutants originating from pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water and wastewater by advanced oxidation processes: a review [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 23: 101757.
- [2] 罗洋,朱兰平,雷月,等. 非甾体类抗炎药相关小肠损伤的研究进展[J]. *世界华人消化杂志*, 2021, 29(20): 1191-1200.
- LUO Yang, ZHU Lanping, LEI Yue, *et al.* Research progress of non-steroidal anti-inflammatory drug-induced small intestinal injury [J]. *World Chinese Journal of Digestology*, 2021, 29(20): 1191-1200 (in Chinese).
- [3] NAWROCKI J, FIJOLEK L. Catalytic ozonation: effect of carbon contaminants on the process of ozone decomposition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142: 307-314.
- [4] LAN B Y, HUANG R H, LI L S, *et al.* Catalytic

- ozonation of *p*-chlorobenzoic acid in aqueous solution using Fe-MCM-41 as catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219: 346-354.
- [5] LIU X Y, ZHOU Z M, JING G H, *et al.* Catalytic ozonation of acid red B in aqueous solution over a Fe-Cu-O catalyst [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 115: 129-135.
- [6] XIE Y, PENG S H, 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.
- [7] 任成军,周丽娜,尚鸿燕,等. 浸渍法制备的Pd-MnO_x/γ-Al₂O₃催化剂及不同载体对地表O₃降解的影响[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(5): 957-964.
REN Chengjun, ZHOU Lina, SHANG Hongyan, *et al.* Pd-MnO_x/γ-Al₂O₃ monolithic catalysts prepared by impregnation method and effect of different supports on ground-level ozone decomposition [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30 (5) : 957-964 (in Chinese).
- [8] YANG Y, JIANG J, LU X L, *et al.* Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: a novel advanced oxidation process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(12): 7330-7339.
- [9] 周浪. Al₂O₃负载ZnO催化臭氧氧化处理造纸废水的研究[J]. *中国造纸学报*, 2020, 35(3): 65-69.
ZHOU Lang. Catalytic ozonation treatment of papermaking wastewater by Al₂O₃ loaded with ZnO [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2020, 35 (3) : 65-69 (in Chinese).
- [10] MA C P, LI Y Z, ZHAN S Y, *et al.* Synthesis and characterization of polyacrylate composite and its application in superhydrophobic coating based on silicone-modified Al₂O₃[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 79 (7):5279-5303.
- [11] PATIL V S, VITHYA K, PREMALATHA M, *et al.* FTIR studies on PMMA-LiNO₃ polymer electrolyte [J]. *Macromolecular Symposia*, 2019. DOI: 10.1002/masy. 201800177.
- [12] 张海阳,高柏,樊骅,等. XRD和FTIR对Ce/γ-Al₂O₃除氟除砷的机理研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(9): 2869-2874.
ZHANG Haiyang, GAO Bai, FAN Hua, *et al.* Mechanism of fluoride and arsenic removal by Ce/γ-Al₂O₃ based on XRD and FTIR [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40 (9) : 2869-2874 (in Chinese).
- [13] WANG J L, CHEN H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: recent advances and perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135249.
- [14] 张昂亮. 镨负载Al₂O₃的制备及臭氧催化性能研究[D]. 杭州:浙江工业大学, 2011.
ZHANG Angliang. Preparation of Pr/Al₂O₃ and Its Activity in Catalytic Ozonation [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2011(in Chinese).
- [15] 赵洪军,张倩,唐一,等. ZnO-MgO/Al₂O₃吸附-臭氧催化氧化处理难降解有机废水[J]. *环境化学*, 2021, 40 (3):818-827.
ZHAO Hongjun, ZHANG Qian, TANG Yi, *et al.* ZnO-MgO/Al₂O₃ adsorption-ozone catalytic oxidation treatment of refractory organic wastewater [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40 (3) : 818-827 (in Chinese).
- [16] ZHANG Z X, WANG Y H, LU J M, *et al.* Conversion of isobutene and formaldehyde to diol using praseodymium-doped CeO₂ catalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(12): 8248-8254.
- [17] XU Y, LIN Z Y, ZHENG Y Y, *et al.* Mechanism and kinetics of catalytic ozonation for elimination of organic compounds with spinel-type CuAl₂O₄ and its precursor [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 2585-2596.
- [18] WU Y F, ZHANG Q J, ZUO T Y. Selective recovery of Y and Eu from rare-earth tricolored phosphorescent powders waste via a combined acid-leaching and photo-reduction process [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 226:858-865.
- [19] LI Y, LIU X H, AN H L, *et al.* One-pot sequential aldol condensation and hydrogenation of *n*-butyraldehyde to 2-ethylhexanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(22): 6293-6299.

作者简介:严凯(1988-),男,江苏扬州人,硕士,工程师,主要研究方向为水处理技术。

E-mail:yankai@jsep.com

收稿日期:2021-09-28

修回日期:2021-11-22

(编辑:任莹莹)