



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201910141

中图分类号 X703

文献标识码 A

韩培威, 刘伟军, 赵颖, 等. 高分散纳米钙锆复合材料催化臭氧氧化降解间甲酚废水[J]. 环境工程学报, 2020, 14(10): 2634-2642.

HAN Peiwei, LIU Weijun, ZHAO Ying, et al. Degradation of *m*-cresol wastewater by catalytic ozonation with highly dispersed nano-calcium-zirconium composites[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(10): 2634-2642.

高分散纳米钙锆复合材料催化臭氧氧化降解间甲酚废水

韩培威¹, 刘伟军², 赵颖³, 靳海波¹, 卫皇墨³, 孙承林³, 马磊¹, 丁福臣^{1,*}

1. 北京石油化工学院化学工程学院, 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102600

2. 山西晋环科源环境资源科技有限公司, 太原 030024

3. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

第一作者: 韩培威(1992—), 男, 硕士研究生。研究方向: 催化臭氧氧化处理有机废水。E-mail: hanpeiwei@dicp.ac.cn

*通信作者: 丁福臣(1964—), 男, 博士, 教授。研究方向: 重质石油化学与加工等。E-mail: dingfuchen@bipt.edu.cn

摘要 采用共沉淀法制备了一系列 Ca-Zr 复合材料, 探究了不同的焙烧温度对材料结构和化学性质的影响。使用 X 射线衍射、扫描电子显微镜及高分辨透射电镜等分析手段表征了所制备样品的物相变化和颗粒形貌特征, 以间甲酚为底物, 采用臭氧催化氧化方法对所得催化剂的催化性能进行了分析。结果表明: 当焙烧温度升高到 1 000 °C 以上时, 样品晶型以斜方晶系 CaZrO₃ 为主, 随着焙烧温度的升高, 颗粒更加均匀分散。在催化臭氧氧化降解间甲酚实验中, 当焙烧温度为 800 °C 时, TOC 去除率最高可达到 79%。800 °C 焙烧所得的样品由纳米颗粒组成, 晶格间距为 0.29 nm, 说明样品的高暴露晶面为 CaZrO₃ 的 (121) 晶面; XPS 结果证实了样品的高活性可能是由晶格氧和表面羟基基团起重要作用而导致的。这种高效的纳米钙锆复合材料为催化臭氧氧化处理废水奠定了良好的基础。

关键词 钙-锆复合材料; 焙烧温度; 催化臭氧氧化; TOC 去除率

随着我国工业化的快速发展, 工业废水的排放量在显著增长^[1]。尤其是煤化工、石化、制药等废水处理不当, 将会对环境造成严重的危害。在煤化工、石化和制药废水中, 酚类化合物是一类常见的有机污染物, 其中的间甲酚因其具有较大的毒性和强烈的腐蚀性, 对生物体具有直接或潜在的危害, 其直接进入体会引起蛋白质的团聚和变性, 同时抑制环氧化酶的活性和血小板的凝结, 进而影响中枢神经系统^[2], 间甲酚已被多国环保机构列入优先控制污染物的名单中。因此, 对含有间甲酚废水的处理、转化和降解的研究已引起广泛的关注^[3-6]。常用的间甲酚废水处理方法有生化法^[7]、吸附法^[8]和高级氧化法(催化臭氧氧化^[9]、电催化氧化^[10]、催化过氧化氢氧化^[11])。由于传统方法对间甲酚的去除效果并不理想, 高级氧化方法(advanced oxidation processes)被认为是处理间甲酚废水最常用的方法。

众所周知, 臭氧对有机污染物具有较强的降解和矿化能力^[12]。催化臭氧氧化技术的核心为催

收稿日期: 2019-10-28; 录用日期: 2020-02-28

基金项目: 山西省重点研发计划(201803D31003); 山西省太原市万柏林区科技项目(新兴产业培育专项)(20190106)

化剂,目前,在催化臭氧氧化中常用的非均相催化剂有活性炭类、活性金属铁、金属氧化物、分子筛和天然矿物等^[13-14]。在这些非均相催化剂的作用下,臭氧可以更有效地和有机物发生反应,以实现污染物的降解和矿化。然而上述非均相催化剂在应用于催化臭氧氧化反应时,仍存在一定问题,如催化剂稳定性不够、活性组分易流失、催化效率不高等^[15]。

钙钛矿类混合金属氧化物具有明确的晶体结构,通用单元分子式为 ABO_3 ,式中的A表示稀有或碱土金属,B表示过渡金属,因其结构的复杂性和多样性,可作为催化剂应用于各类催化反应中,如光催化、燃料电池、三效催化剂、VOCs的治理和催化湿式过氧化物的氧化等^[16]。这种催化剂在高温和腐蚀性介质中是稳定的,同时B位元素位于晶体结构的中心,可以防止活性组分的流失,这对于钙钛矿催化剂的活性和结构稳定性至关重要。笔者前期的研究发现,钙钛矿材料也可被用于催化臭氧氧化技术中,许多学者也已经证明了钙钛矿在催化臭氧氧化反应中有着较好的活性^[15,17-20]。RIVAS等^[21]将 $LaTi_{0.15}Cu_{0.85}O_3$ 用于催化臭氧氧化丙酮酸的实验中,在重复使用3次后,其活性甚至有所提高。因此,有必要进一步研究钙钛矿型催化剂在降解污染物中的应用情况。锆酸钙($CaZrO_3$)复合材料是一种重要的钙钛矿材料,常应用于发光材料^[22-23]、湿度传感器^[24]、陶瓷电容器^[25]和超高温下的保护材料^[26]等。与其他钙钛矿氧化物不同,有关其在催化臭氧氧化反应中的研究较少。因此,有必要对 $CaZrO_3$ 复合材料在废水处理中的应用及催化机制进行详细研究,以便更深入地了解其催化性能。

本研究采用共沉淀法制备了一系列Ca-Zr复合材料,在不同焙烧温度下,对复合材料进行了焙烧。鉴于制备方法对钙钛矿的结构性质和相纯度的决定性影响,考察了合成条件(主要是焙烧温度)对降解间甲酚催化性能的影响,且将使用XRD、SEM、TEM等表征手段对不同焙烧温度下制备的Ca-Zr复合材料催化剂的结构、形貌和组分进行了分析,对其在催化臭氧氧化中的催化活性、机理和稳定性进行阐释。

1 材料与方法

1.1 实验原料

所用实验药品为 $ZrOCl \cdot 8H_2O$ 、 $CaCl_2$ 、 $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 、 $NH_3 \cdot H_2O$ (25%~28%)。钙锆比例设置为1.1:1,称取3.631 g $ZrOCl \cdot 8H_2O$ 和1.418 5 g $CaCl_2$ 溶于100 mL超纯水中,将 $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 溶于5 mL氨水中,同时,添加0.1 g聚乙二醇(PEG)。将上述2种溶液混合后,可产生白色乳胶状沉淀,充分反应后,在磁力搅拌器上搅拌1 h,将反应后的溶液在100 °C下进行24 h老化,再进行真空抽滤,并用去离子水洗涤3次。将过滤后的沉淀于120 °C下干燥12 h,之后在700~1 200 °C下焙烧4 h,制备得到Ca-Zr复合材料。

1.2 催化剂表征

X-射线衍射测试采用德国布鲁克X射线衍射仪(Bruker D8 Focus型),CuK α 辐射源,宽角度扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$;使用Quante400F(FEI)场发射扫描电镜仪表征催化剂的样品形貌,工作电压为20 kV;使用WRT-1D微机热天平进行样品热重分析,温度为25~1 200 °C;采用美国麦克仪器公司生产的Chemisorb 2720型脉冲化学吸附仪对催化剂的还原特性进行表征,称取0.10 g的催化剂样品于石英管中,在Ar气流中预处理15 min,由室温升至300 °C后,保温30 min,然后降至室温,切换为10% H_2/Ar 混合气体,混合气流速为 $20\text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$,待基线平稳后,以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至1 000 °C,由热导池检测器检测出耗氢信号;采用高分辨透射电镜(Jeol 2100F HRTEM)进行样品的形貌表征;采用VG Scientific ESCA-3000光谱仪上进行X射线光电子能谱(XPS)表征。

1.3 催化剂评价

在250 mL的间歇反应器中进行催化臭氧氧化反应。反应过程中每隔2 min取样1.5 mL,连续

取样10次,使用0.45 μm 滤膜过滤后,测定出水的间甲酚浓度。间甲酚浓度采用大连依利特分析仪器有限公司生产的HPLC-P1201型高效液相色谱进行分析,所用色谱柱为C18色谱柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μm),流动相为甲醇:水=80:20(体积比),流速为1.0 mL \cdot min $^{-1}$,检测波长为272 nm。

2 结果与讨论

2.1 物相分析(XRD)

图1为在不同温度下制备出的样品的XRD表征结果。由图1可知,所合成的催化剂为典型的斜方晶系锆酸钙材料,且锆酸钙衍射峰强度随着焙烧温度的升高不断增强。此外,材料中还残存少量立方晶系的 ZrO_2 晶体和六方晶系的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体。结果表明,在不同焙烧温度下所得到的样品晶型有显著的变化,当焙烧温度升高到1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,所制备出的样品晶型较纯,为斜方晶系 CaZrO_3 (PDF#35-0790)。

2.2 形貌(SEM)结果分析

图2为在不同焙烧温度下所制得样品的形貌表征结果。由图2(a)可知,当焙烧温度为700 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品颗粒近球形,大小不均匀,粒径尺寸较大,结合图1可知,这些大的颗粒为 ZrO_2 ;当焙烧温度达到800 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品颗粒有变小的趋势(图2(b));当升高焙烧温度达到1100 $^{\circ}\text{C}$ 以上时(图2(e)),颗粒形状大小变得更加均匀。结合物相分析结果,当焙烧温度在1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,样品组分主要为 CaZrO_3 ,由此可知,所制备的催化剂大小均一,且分散均匀。

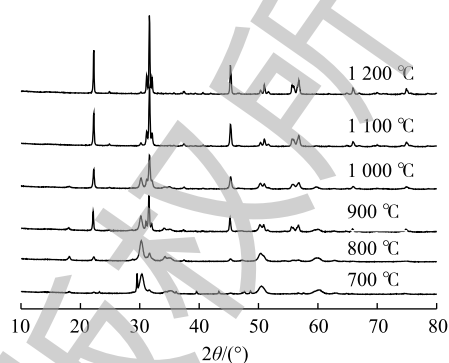


图1 不同焙烧温度的样品XRD谱图
Fig. 1 XRD patterns of samples at different calcination temperatures

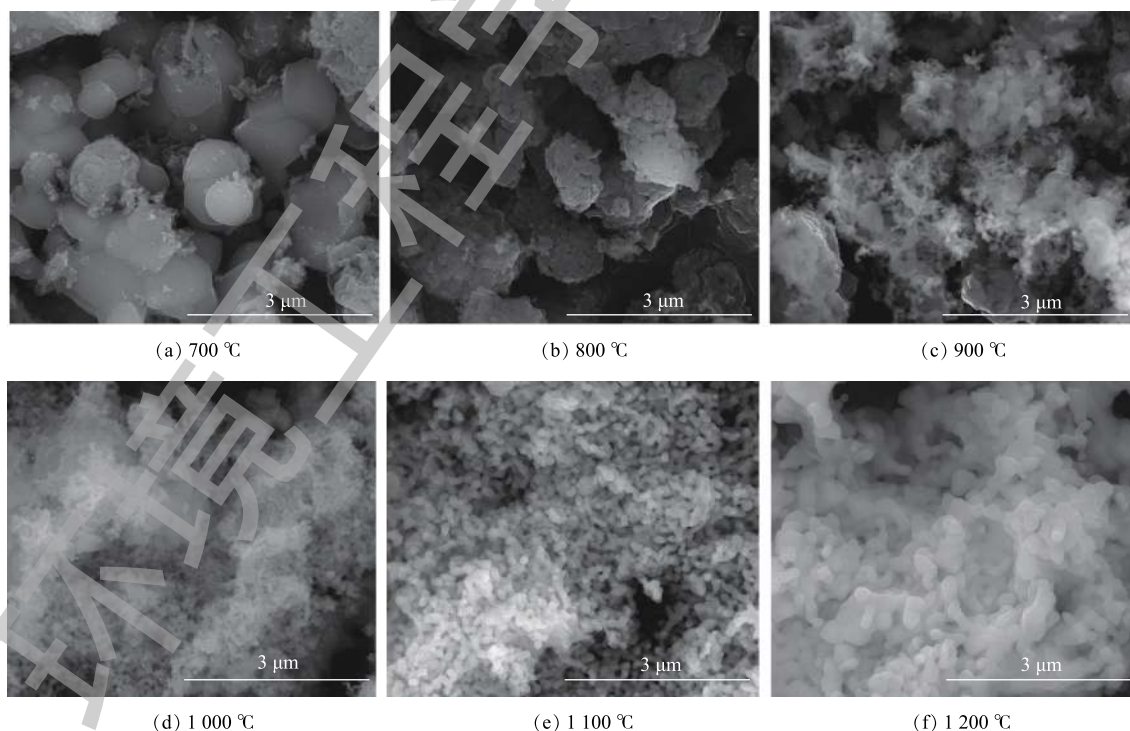


图2 不同焙烧温度样品的SEM图

Fig. 2 SEM images of samples at different calcination temperatures

2.3 热重分析 (TG-DTA)

图 3 为干燥后未焙烧的样品的热重-差热分析结果。由图 3 可知, TG 曲线上有 3 次较为明显的失重, 对应的 DTA 曲线在 100 °C 左右出现 1 个小的吸热峰, 这主要是由于样品中水的脱附引起的^[27-28]。在 200 °C 左右出现的峰可以归因为样品失掉结晶水和 CaC_2O_4 转化成 CaCO_3 所引起的; 在 490 °C 左右出现的峰可能是由无定形的 ZrO_2 转化成介稳态的 ZrO_2 导致的; 在 850 °C 左右出现的峰是稳定态的 ZrO_2 与 CaCO_3 在高温下反应生成 CaZrO_3 。综上所述, 在焙烧过程中温度的控制尤为重要, 样品焙烧温度应不能低于 800 °C, 才能合成结晶良好的 CaZrO_3 , 这与 XRD 谱图中所显示的物相变化趋势相一致。

2.4 程序升温还原 (H_2 -TPR) 分析

为了探究在催化臭氧氧化过程中臭氧对样品的影响, 使用 O_3 对样品进行了预处理 (吹扫 3 h), 并对其进行了 H_2 -TPR 分析 (图 4)。由图 4 所知, 在 700 °C 和 800 °C 制备的样品所对应的还原峰在 700~800 °C, 这可能是由于样品中的 CaCO_3 还原导致的; 当焙烧温度大于 900 °C 时, 样品还原峰位置均在 600~700 °C, 这可能由于样品中的 CaO 还原导致的。经臭氧预处理后的样品与未经预处理的样品在被还原时, 虽然在耗氢量上有一定的差别, 但其还原峰位置并未发生改变。由此可以推测, 所制备样品结构具有较强的稳定性。由 BRIC 等^[29] 所做的第一性原理计算结果也证实了此结论。

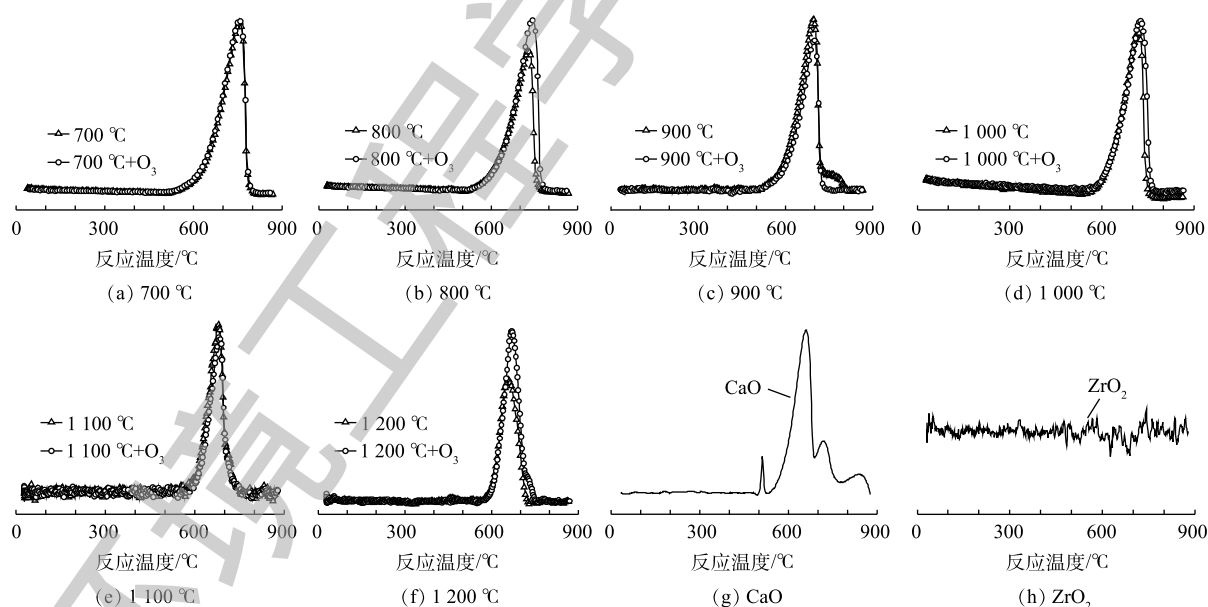


图 3 锆酸钙催化剂热重分析图谱

Fig. 3 Thermogravimetric analysis of calcium zirconate catalyst

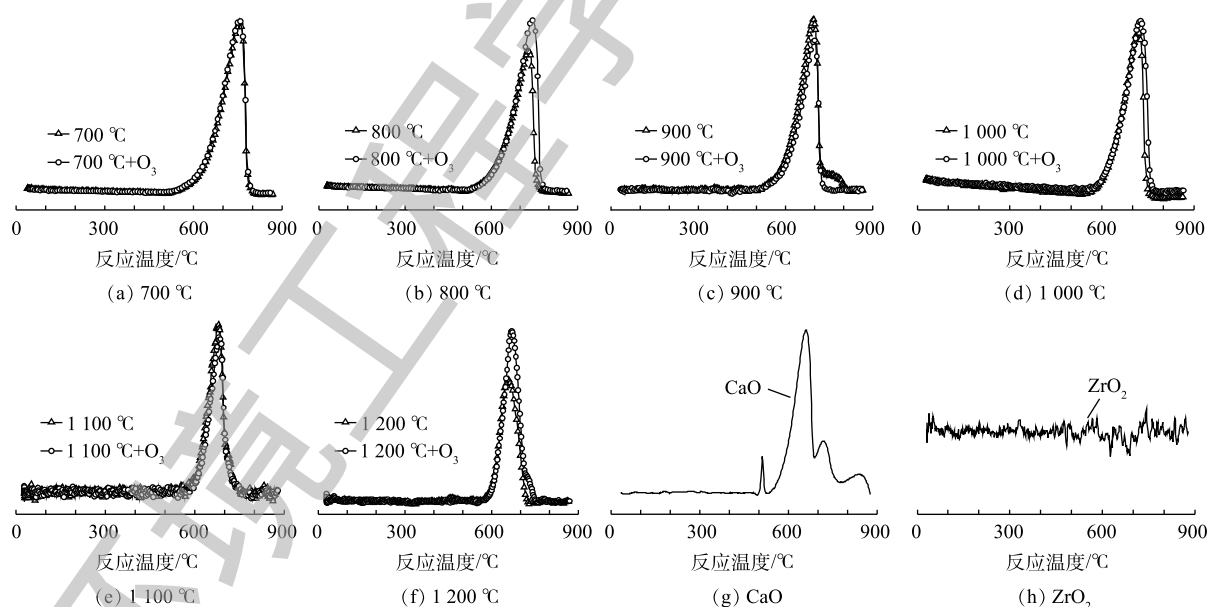


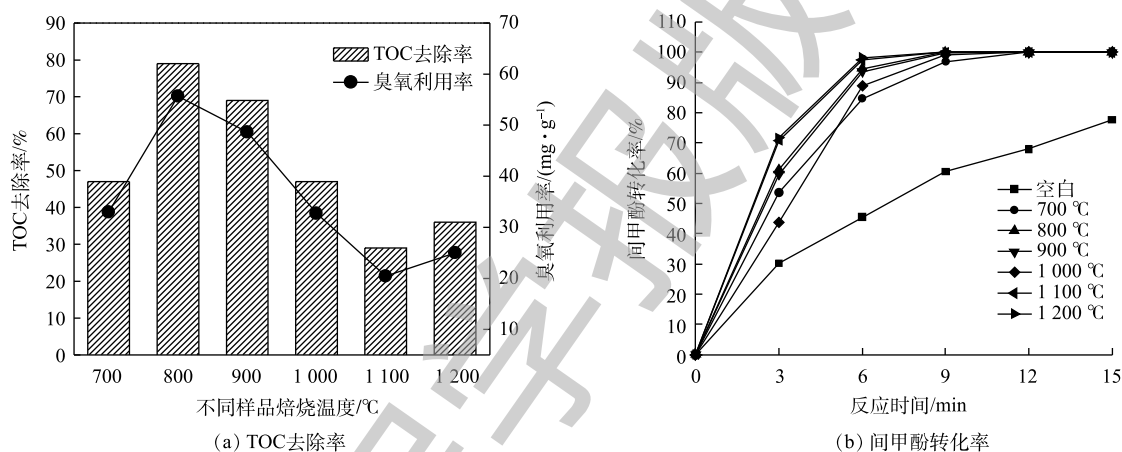
图 4 不同焙烧温度样品 O_3 预处理前后的 H_2 -TPR 图

Fig. 4 H_2 -TPR before and after O_3 pretreatment of samples at different calcination temperatures

2.5 焙烧温度对催化臭氧氧化间甲酚的影响

通过对样品的一系列表征发现, 焙烧温度对催化剂的表面结构和性质具有显著的影响。为探究焙烧温度对催化剂催化臭氧氧化活性的影响, 以间甲酚为底物, 使用催化臭氧氧化方法对催化

效果进行了评价,结果如图5所示。由图5可知,所合成的样品具有明显的催化活性,且随焙烧温度的升高,催化剂活性呈现出先升高后降低的趋势。其中单独臭氧反应TOC去除率为15%,臭氧利用率在10%左右。在焙烧温度为800℃时,TOC的去除率达到了79%,同时臭氧的利用率与TOC的去除率变化趋势相一致。即使对TOC去除率最低的样品也优于单独臭氧反应体系所对应的去除率。结合图1可知,当焙烧温度为800℃时,认为样品为 ZrO_2 、 $Ca(OH)_2$ 和 $CaZrO_3$ 的复合材料,可能是三者的共同作用导致材料具有较高的催化活性。当焙烧温度升高到1100℃时, $CaZrO_3$ 晶型占比升高, $Ca(OH)_2$ 晶型消失。通过催化臭氧氧化间甲酚结果可知其TOC的去除率有所下降,说明 ZrO_2 和 $CaZrO_3$ 的复合材料不利于催化臭氧氧化反应。在1200℃下焙烧的样品相较于1100℃焙烧样品TOC去除率有所上升,可能样品中 ZrO_2 含量的降低有利于臭氧反应。在催化臭氧氧化反应过程中,间甲酚转化率结果如图5(b)所示。由图5(b)可知,相较于单独的臭氧反应,加入样品均有利于间甲酚的催化氧化,效果最佳的为在1100℃和1200℃下焙烧的样品,这说明 $CaZrO_3$ 在间甲酚转化方面表现优异。在800℃和900℃下焙烧出的复合材料对间甲酚的转化率仅次于以上2种条件下所制备的样品,说明Ca-Zr复合材料对间甲酚的转化表现出较好的性能。



注: 间甲酚 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 催化剂 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 废水体积 200 mL ; 臭氧流量 $160\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 臭氧浓度 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应时间 30 min 。

图5 不同焙烧温度对间甲酚废水TOC去除率和转化率的影响

Fig. 5 Effects of different calcination temperatures on TOC removal and conversion rate of *m*-cresol wastewater

2.6 高分辨透射电镜 (TEM)

由于在800℃焙烧出的样品催化臭氧氧化活性最佳,为进一步确定该材料的表面形貌,使用高分辨透射电镜(HRTEM)对该条件下的样品进行表征,结果见图6。由图6(a)和6(b)可知,所制备复合材料样品由许多不规则的纳米颗粒组成。通过对选定的区域进行观察,发现了纳米颗粒的晶格图像(图6(c)和图6(d)),经过分析计算,样品具有0.29 nm的特征晶格间距,这说明样品的高暴露晶面为 $CaZrO_3$ 的(121)晶面。

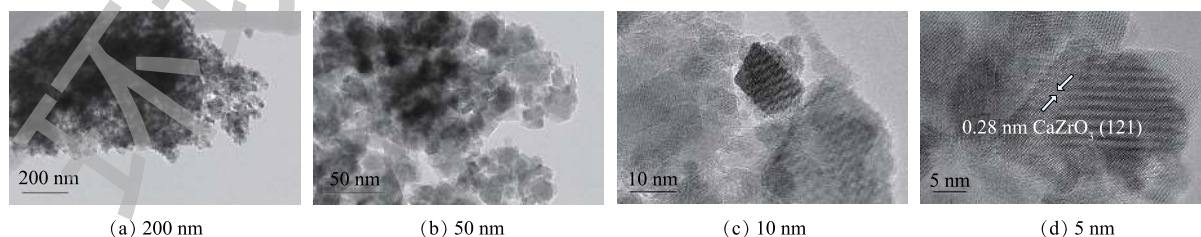


图6 800℃焙烧样品高分辨透射电镜(TEM)图

Fig. 6 High resolution transmission electron microscope (TEM) image of sample calcined at 800 °C

2.7 X 射线光电子能谱分析 (XPS)

为了进一步探究所制备样品表面的元素状态, 对其进行 XPS 表征, 结果见图 7。将 Zr3d 图谱解卷积成 2 个峰, 其结合能分别为 183.7 eV 和 181.4 eV, 其分别对应 Zr3d_{3/2} 和 Zr3d_{5/2}, 这是由 CaZrO₃ 中的阳离子 Zr⁴⁺引起的。将 Ca2p 图谱解卷积成 2 个峰, 其结合能分别为 350.0 eV 和 346.5 eV, 其分别对应 Ca2p_{1/2} 和 Ca2p_{3/2}。这些峰是由于 Ca²⁺氧化态所导致的^[30]。样品 O1s 图谱分别在结合能为 529.4 eV 和 531.1 eV 处出现峰值, 分别归因于表面晶格氧 (O_L)、表面吸附氧 (O_A) 或表面羟基 (OH) 物种^[15, 31]。晶格氧和表面羟基在氧化反应中起重要作用。晶格氧失去电子, 被氧化成 O₂ 并形成氧空穴, 在富氧状态下, 氧空穴导电被还原成晶格氧, 两者之间的循环转变确保了催化活性^[32]。另一方面, 可能是由于表面羟基基团在起重要作用。

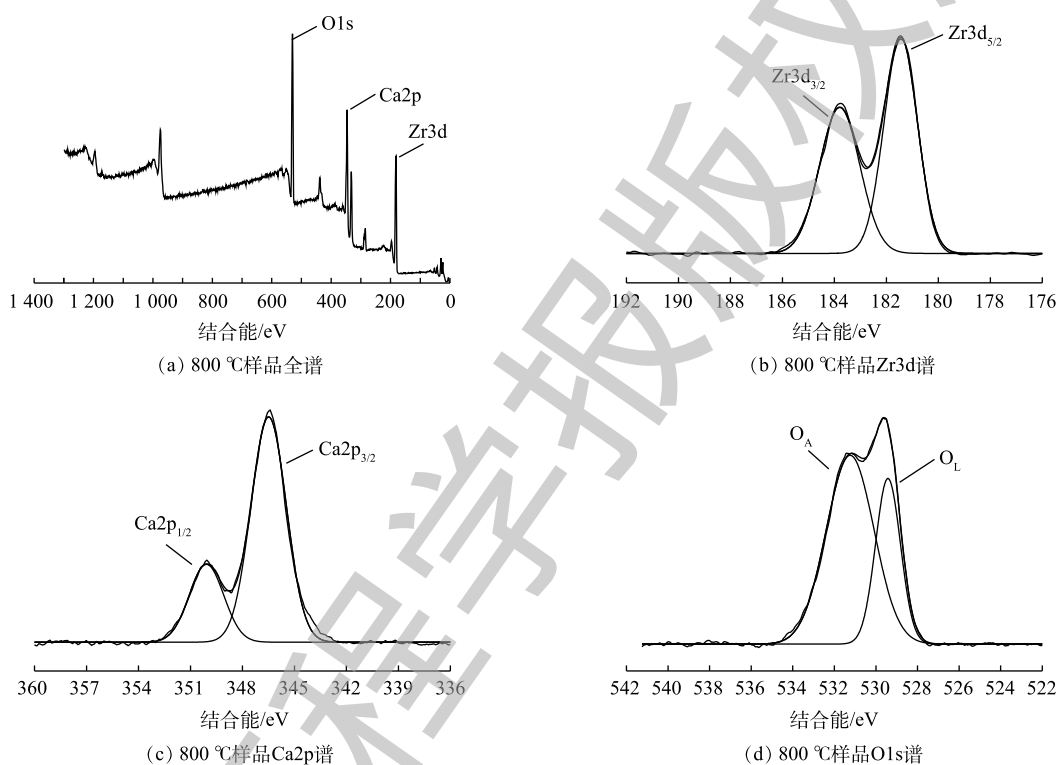


图 7 800 °C 焙烧样品 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 图谱

Fig. 7 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of sample calcined at 800 °C

3 结论

1) 合成复合材料的 XRD 分析结果表明: 当焙烧温度 $\leq 1\ 000$ °C 时, 为 Ca(OH)₂、CaZrO₃ 和 ZrO₂ 的复合材料; 当焙烧温度 $\geq 1\ 100$ °C 时, 为 ZrO₂ 和 CaZrO₃ 的复合材料。通过形貌 (SEM) 分析, 制备出的样品随着焙烧温度的上升, 颗粒粒径随之改变, 呈现出先增大后变小的趋势, 并且逐渐出现均匀的现象。与物相分析结果相吻合, 焙烧温度对样品的制备有着较大影响。热重分析证实了这一点, 焙烧温度应在 800 °C 以上, CaZrO₃ 晶型占比逐渐升高。H₂-TPR 结果表明 O₃ 对催化剂结构产生影响较小。

2) 以间甲酚的催化臭氧氧化降解反应作为探针反应, 对合成出的催化剂性能进行评价。结果表明, 所制备催化剂显示出较好的催化活性, 焙烧温度在 800 °C 时, 所得样品 TOC 的去效果最优, 去除率达到 79% 以上。

3) 对 800 °C 焙烧的样品进行 TEM 分析, 结果显示, 样品由纳米颗粒组成, 其晶格间距为 0.29 nm,

即高暴露晶面为 $\text{CaZrO}_3(121)$ 晶面。对样品进行 XPS 表征, 分析其表面的化学组成, 结果显示, 在催化臭氧氧化过程中, 晶格氧与表面羟基物种起到重要的作用。

参考文献

- [1] GAO P, TIAN X, NIE Y, et al. Promoted peroxymonosulfate activation into singlet oxygen over perovskite for ofloxacin degradation by controlling the oxygen defect concentration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 828-839.
- [2] CHEN D, LIU F, ZONG L, et al. Integrated adsorptive technique for efficient recovery of *m*-cresol and *m*-toluidine from actual acidic and salty wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 312: 192-199.
- [3] JIANG Y, CAI X, WU D, et al. Biodegradation of phenol and *m*-cresol by mutated *Candida tropicalis*[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(4): 621-626.
- [4] LIU P, HE S, WEI H, et al. Characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of *m*-cresol[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(1): 130-136.
- [5] WANG Y, WEI H, ZHAO Y, et al. The optimization, kinetics and mechanism of *m*-cresol degradation via catalytic wet peroxide oxidation with sludge-derived carbon catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 326: 36-46.
- [6] YANG Y, ZHANG H, YAN Y. The preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ catalysts by metal-organic chemical vapour deposition method for catalytic wet peroxide oxidation of *m*-cresol[J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(3): 1-15.
- [7] 于晨阳, 毛缜. 蜡状芽孢杆菌菌株SMC的间甲酚降解特性及动力学[J]. *化工进展*, 2015, 34(5): 1453-1458.
- [8] KENNEDY L J, VIJAYA J J, SEKARAN G, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of *m*-cresol onto micro- and mesoporous carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(1): 134-143.
- [9] LV A, HU C, NIE Y, et al. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt-doped Fe_3O_4 suspensions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 117-118: 246-252.
- [10] 刘伟军, 段平洲, 胡翔, 等. 活性炭纤维三维电极电催化降解水中间甲酚: 效能及影响因素研究[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(1): 164-169.
- [11] YANG Y, ZHANG H, YAN Y. Preparation of novel iron-loaded microfibers entrapped carbon-nanotube composites for catalytic wet peroxide oxidation of *m*-cresol in a fixed bed reactor[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 212: 405-415.
- [12] ZHUANG H F, HAN H J, HOU B L, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of biologically pretreated Lurgi coal gasification wastewater using sewage sludge based activated carbon supported manganese and ferric oxides as catalysts[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 166: 178-186.
- [13] ZHANG F, HAN H, HOU B, et al. Ozonation of aqueous phenol catalyzed by biochar produced from sludge obtained in the treatment of coking wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 224: 376-386.

- [14] NAWROCKI J, KASPRZYK-HORDERN B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(1/2): 27-42.
- [15] 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.
- [16] GRABOWSKA E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 186: 97-126.
- [17] CARBAJO M, BELTRÁN F J, GIMENO O, et al. Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 74(3/4): 203-210.
- [18] ORGE C A, ÓRFÃO J J M, PEREIRA M, et al. Lanthanum-based perovskites as catalysts for the ozonation of selected organic compounds[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 140-141: 426-432.
- [19] GONG S, XIE Z, LI W, et al. Highly active and humidity resistive perovskite LaFeO_3 based catalysts for efficient ozone decomposition[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 241: 578-587.
- [20] ZHANG Y, XIA Y, LI Q, et al. Synchronously degradation benzotriazole and elimination bromate by perovskite oxides catalytic ozonation: Performance and reaction mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 197: 261-270.
- [21] RIVAS F J, CARBAJO M, BELTRÁN F J, et al. Perovskite catalytic ozonation of pyruvic acid in water: Operating conditions influence and kinetics[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62(1): 93-103.
- [22] EVANGELINE B, AZEEM P A, PRASADA RAO R, et al. Structural and luminescent features of cerium doped CaZrO_3 blue nanophosphors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 705: 618-623.
- [23] JI Y M, JIANG D Y, WU Z H, et al. Combustion synthesis and photoluminescence of Ce^{3+} -activated MHfO_3 (M=Ba, Sr, or Ca)[J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(9): 1521-1526.
- [24] ANDRÉ R S, ZANETTI S M, VARELA J A, et al. Synthesis by a chemical method and characterization of CaZrO_3 powders: Potential application as humidity sensors[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(10): 16627-16634.
- [25] POLLET M, MARINEL S, DESGARDIN G. CaZrO_3 , a Ni-co-sinterable dielectric material for base metal-multilayer ceramic capacitor applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(1): 119-127.
- [26] RAI D P, SANDEEP, SHANKAR A, et al. Electronic and optical properties of cubic SrHfO_3 at different pressures: A first principles study[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 186: 620-626.
- [27] KALINKIN A M, NEVEDOMSKII V N, KALINKINA E V, et al. Milling assisted synthesis of calcium zirconate CaZrO_3 [J]. *Solid State Sciences*, 2014, 34: 91-96.
- [28] JAHN C, SCHAFFÖNER S, CHRISTIAN O, et al. Investigation of calcium zirconate formation by sintering zirconium

- dioxide with calcium hydroxide[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(10): 11274-11281.
- [29] BRIK M G, MA C G, KRASNENKO V. First-principles calculations of the structural and electronic properties of the cubic CaZrO_3 (001) surfaces[J]. *Surface Science*, 2013, 608: 146-153.
- [30] CHEN J, WU S, ZHANG F, et al. Calcination temperature dependence of synthesis process and hydrogen sensing properties of In-doped CaZrO_3 [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 172: 87-97.
- [31] ZHAO H, DONG Y M, JIANG P P, et al. An $\alpha\text{-MnO}_2$ nanotube used as a novel catalyst in ozonation: Performance and the mechanism[J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(4): 1743-1750.
- [32] 刘莹, 何宏平, 吴德礼, 等. 非均相催化臭氧氧化反应机制[J]. *化学进展*, 2016, 28(7): 1112-1120.
(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Degradation of *m*-cresol wastewater by catalytic ozonation with highly dispersed nano-calcium-zirconium composites

HAN Peiwei¹, LIU Weijun², ZHAO Ying³, JIN Haibo¹, WEI Huangzhao³, SUN Chenglin³, MA Lei¹, DING Fuchen^{1,*}

1. Beijing Key Laboratory of Fuel Cleanliness and Efficient Catalytic Reduction Technology, College of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102600, China

2. Shanxi Jinhuan Keyuan Environmental Resources Technology Co. Ltd., Taiyuan 030024, China

3. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

*Corresponding author, E-mail: dingfuchen@bipt.edu.cn

Abstract A series of Ca-Zr composites were prepared by co-precipitation method. The effects of calcination temperatures on the structure and chemical properties of the materials were explored. X-ray diffraction, scanning electron microscopy and high resolution transmission electron microscopy were used to characterize the phase changes and particle morphology of the prepared samples. The performance of this catalyst was analyzed with catalytic ozonation of *m*-cresol. The results showed that when the calcination temperature was above 1 000 °C, the crystal form of the catalyst sample was mainly orthorhombic CaZrO_3 , and the particles were more uniformly dispersed with the increase of calcination temperature. In the experiments of *m*-cresol degradation by catalytic ozone oxidation, at the calcination temperature of 800 °C, TOC removal rate could reach up to 79%. The sample calcined at 800 °C was composed of nanoparticles with a lattice spacing of 0.29 nm, indicating that the highly exposed crystal plane of the sample was the (121) plane of CaZrO_3 . The XPS results confirmed that the lattice oxygen and surface hydroxyl groups may play important role in the high activity of the sample. This high-efficiency nano Ca-Zr composite material lays a good foundation for catalytic ozone oxidation treatment of wastewater.

Keywords Ca-Zr composites; calcination temperature; catalytic ozonation; TOC removal rate