

# 纳米 $\text{MnO}_2$ /活性炭复合材料的制备及催化降解苯酚性能研究

陈金庆, 王业胜, 吕宏凌\*, 赵瑞玉, 杨向平

(中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580)

**摘要:**采用一步共沉淀方法制备纳米  $\text{MnO}_2$ /AC 复合材料, 并经 FT-IR、滴定分析及扫描电镜 SEM 对其进行了表征, 该复合催化剂由纳米  $\text{MnO}_2$  包覆活性炭组成, 呈多层孔状,  $\text{MnO}_2$  球型度较高, 呈球粒状多层堆砌, 粒径为  $(22 \pm 5)$  nm, 为高量子活性纳米颗粒,  $\text{MnO}_2$  的质量分数为 28.6%。纳米  $\text{MnO}_2$ /AC 材料复合了活性炭强物理吸附性和纳米  $\text{MnO}_2$  高化学催化活性, 降解石油化工苯酚废水效果明显。同时, 考察了废水 pH、催化剂质量浓度和苯酚质量浓度对苯酚降解率和平衡吸附容量的影响, 结果表明: 由于物理吸附和化学催化过程的协同作用, 在废水 pH 小于 4, 样品投入量大于  $2.0 \text{ g/L}$ , 苯酚质量浓度低于  $125 \text{ mg/L}$  时, 苯酚降解率均达 90% 以上, 吸附容量为  $22.6 \sim 88.7 \text{ mg/g}$ 。处理后废水中苯酚质量浓度低于  $0.5 \text{ mg/L}$ , 达到污水排入城镇下水道水质标准。

**关键词:** 纳米  $\text{MnO}_2$ ; 活性炭; 一步共沉淀; 苯酚废水; 化学催化

**中图分类号:** X703.1; X705

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)08-0150-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.08.034

## Synthesis of nano- $\text{MnO}_2$ /activated carbon composite materials and their catalytic degradation performance against phenol

CHEN Jin-qing, WANG Ye-sheng, LV Hong-ling\*, ZHAO Rui-yu, YANG Xiang-ping

(College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** Nano manganese dioxide/activated carbon composite materials are prepared through single step co-precipitation method by using  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , and activated carbon as materials, and then are characterized by FT-IR, back titration analysis and scanning electron microscopy. The composite materials are of a multilayer porous structure on the base of activated carbon fully coated by Nano- $\text{MnO}_2$ . The nano manganese dioxide present high quantum activity with spherical nanoparticles. Their particle size and mass content in composite materials are  $22 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  and 28.6 wt%, respectively. The composite nano catalysts combine strong physical adsorption ability of activated carbons with high chemical catalytic activity of Nano- $\text{MnO}_2$ , and are efficiently applied to degrade phenol in petrochemical wastewater. The effects of pH value, catalyst dosage and initial phenol concentrations on the degradation efficiency of phenol and equilibrium adsorption capacity are investigated. The results indicate that due to the synergistic effect of physical adsorption and chemical catalytic process, the degradation efficiency of phenol can exceed 90% and the adsorption capacity is  $22.6 \sim 88.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  when the composite catalyst is used to treat with wastewater of pH value less than 4.0, and catalyst dosage is more than  $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  and phenol initial concentrations is below  $125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . The phenol concentration in treated wastewater is less than  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , which reaches wastewater quality standards for discharging to municipal sewers.

**Key words:** nano manganese dioxides; activated carbon; single step co-precipitation; phenol containing wastewater; chemical catalysis

苯酚是一种重要化工原料和药物中间体, 作为一种原型质毒物, 能凝固蛋白质, 对一切生命体都有毒性<sup>[1]</sup>。石化炼油、炼焦、造纸、涂料、煤气、木材防腐及医药等企业均产生大量含酚废水。废水中酚易挥发, 可由皮肤吸收致神经系统损伤, 长期接触含酚废水或挥发性酚可致慢性累积性中毒, 酚已被美国国家环保总署(EPA)列为 129 种优先控制的污染物之一<sup>[2]</sup>, 含酚废水也是我国水污染中重点治理的有害废水之一。

含酚废水的治理方法主要有物理法、化学法和生物法<sup>[3-4]</sup>。目前, 工业上多采用价格低廉、比表面积大、孔结构丰富的活性炭(AC)处理含酚废水, 由于活性炭再生困难及物理吸附机理的限制, 导致大量资源浪费。通过活性炭表面官能团改性, 如氧化性改性、还原性改性或表面活性剂改性等, 提高其对苯酚的吸附效能一直是其工业应用的研究热点<sup>[5-6]</sup>。近年来, 过渡金属氧化物治理有机废水的技术日益受到重视, 但过渡金属高昂价格和复杂制

收稿日期: 2017-02-09

作者简介: 陈金庆(1977-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为分离技术、功能材料和系统工程等, jqchen@upc.edu.cn; 吕宏凌(1980-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向为功能高分子及膜分离, 通讯联系人, honglinglv@upc.edu.cn。

备方法限制了其工业应用<sup>[7]</sup>。笔者利用水热共沉淀法将过渡金属氧化物 MnO<sub>2</sub> 与活性炭复合,整合活性炭物理吸附和 MnO<sub>2</sub> 化学催化性能,制备无定型纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料,并用傅里叶红外 FT-IR、滴定分析和扫描电镜 SEM 表征其组成和微观形貌,考察了废水 pH、复合催化剂质量浓度、苯酚质量浓度对其降解苯酚性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂与仪器

高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>),AR,四川西陇化工公司生产;活性炭(AC),AR,200目,天津登科化学试剂公司生产;硫代硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O),PT,天津光复精细化工研究所生产;硫酸、氢氧化钠、草酸钠等,均为市售分析纯试剂;二次蒸馏水由实验室自制(WGA-28, Yamato Scientific)。

pHS-29A型pH计,上海雷磁生产;DDB320多功能电子蠕动泵,上海之信生产;NEXUS FT-IR红外光谱仪,美国尼高力生产;S-4800场发射扫描电子显微镜,日本Hitachi生产;752Pro型紫外-可见分光光度计,上海棱光生产。

### 1.2 纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料制备

采用原位共沉淀法制备纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料。具体实验过程:于0℃冰水浴烧瓶中加入200目活性炭和200 mL蒸馏水,超声分散10 min后,加入0.05 mol/L KMnO<sub>4</sub> 溶液,搅拌5 min,由电子蠕动泵滴加0.05 mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液,滴定速度为0.3 mL/min,再升温至70℃搅拌反应2.0 h,离心分离、过滤出黑色固体,用二次蒸馏水洗涤至中性,70℃真空干燥。

### 1.3 纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 分析与表征

样品经KBr压片后用NEXUS FT-IR红外光谱仪分析其组成;样品形貌和尺寸用Hitachi S-4800型冷场发射扫描电镜表征;复合材料中MnO<sub>2</sub>质量分数由Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-KMnO<sub>4</sub>在70℃恒温返滴定法测定,MnO<sub>2</sub>质量分数的计算式为<sup>[8]</sup>:

$$w(\text{MnO}_2)\% = [(c_1 V_1 - 2.5c_2 V_2) \times M_{\text{MnO}_2}] / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_0$ 为复合样品质量,g; $c_1$ 、 $c_2$ 分别为Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和KMnO<sub>4</sub>标准液浓度,mol/L; $V_1$ 、 $V_2$ 分别为Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>溶液体积和KMnO<sub>4</sub>标准液滴定体积,L; $M$ 为MnO<sub>2</sub>摩尔质量,86.9 g/mol。

### 1.4 纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料催化性能

纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料具有强吸附性能和催

化活性,取150 mL苯酚质量浓度 $c_0$ 的废水,加入质量 $w_0$ 复合材料,恒温搅拌,降解一定时间 $t$ 后,取上层溶液,经0.45 μm膜过滤,由紫外分光光度计于波长270 nm下测定吸光度,根据苯酚吸光度标准曲线确定其质量浓度。苯酚吸附降解率( $R$ )和吸附容量( $q_t$ )的计算式分别为:

$$R = [(c_0 - c_t) / c_0] \times 100\% \quad (2)$$

$$q_t = [(c_0 - c_t) \times V / w_0] \times 1000 \quad (3)$$

式中: $R$ 为 $t$ 时刻苯酚降解率; $c_0$ 、 $c_t$ 分别为起始和 $t$ 时刻废液苯酚质量浓度,mg/L; $q_t$ 为 $t$ 时刻的苯酚吸附容量,mg/g; $V$ 为苯酚废液体积,0.15 L; $w_0$ 为纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 样品质量,g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料表征

#### 2.1.1 纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料红外分析

样品 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料及200目活性炭(AC)的红外吸收光谱如图1所示。活性炭表面吸附游离水,在3440 cm<sup>-1</sup>附近呈现自由水羟基伸缩振动宽吸收峰;在2935、2866 cm<sup>-1</sup>处分别产生C—H非对称伸缩振动和对称伸缩振动特征峰,1641 cm<sup>-1</sup>是活性炭中C=C伸缩振动特征峰,1120 cm<sup>-1</sup>和556 cm<sup>-1</sup>处分别对应C—OH伸缩振动和C—C=O面内弯曲振动特征吸收峰<sup>[9]</sup>,以上均为活性炭特征吸收峰。MnO<sub>2</sub>/AC复合材料经真空干燥后完全脱去自由水,3440 cm<sup>-1</sup>附近的羟基宽振动吸收峰减弱至消失,在1636、1462 cm<sup>-1</sup>和1101 cm<sup>-1</sup>等处出现Mn原子与—OH结合的弯曲振动特征吸收峰,1385 cm<sup>-1</sup>和586 cm<sup>-1</sup>处产生Mn—O键或锰氧八面体[MnO<sub>6</sub>]中的Mn—O—Mn键强伸缩振动吸收峰<sup>[10]</sup>,原有的活性炭特征吸收峰被弱化或消失,表明水热共沉淀法合成的复合材料中存在大量MnO<sub>2</sub>,此外,锰原子表面结合大量的—OH,已有研究表明,此羟基自由基是MnO<sub>2</sub>具有强催化氧化性能的主要因素<sup>[11]</sup>。该复合材料经Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-KMnO<sub>4</sub>返滴定3次,测定MnO<sub>2</sub>负载量平均值为28.6%。

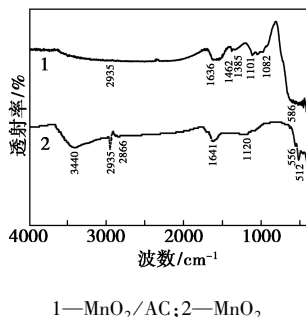


图1 活性炭及纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料红外谱图

### 2.1.2 纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料的微观形貌

纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料微观形貌 SEM 图如图 2 所示。

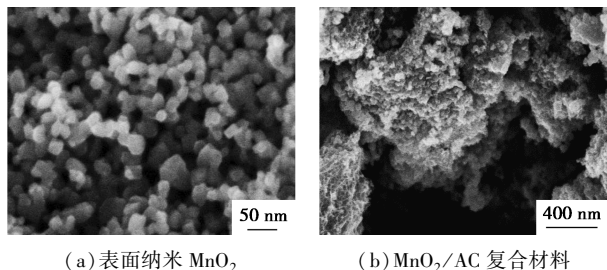


图 2 纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料微观形貌 SEM 图

由图 2 可以看出,纳米 MnO<sub>2</sub> 颗粒完全包覆于活性炭表面,呈自然多层堆砌生长,粒间无团聚,这主要是由水热反应中活性炭表面定向吸附纳米 MnO<sub>2</sub> 晶核成核-生长的动力学机理决定<sup>[12]</sup>。经优化控制条件,纳米 MnO<sub>2</sub> 晶核在活性炭表面高度分散,呈球状自然堆砌包覆,球型度高,纳米直径为 (22±5) nm,为高量子活性的纳米 MnO<sub>2</sub>,可提供大的比表面积和强催化活性。由图 2(b) 可以看出, MnO<sub>2</sub> 包覆率较高,基本达到 95%,说明水热合成中活性炭表面强吸附性主导了纳米 MnO<sub>2</sub> 的定向成核过程,使其表面负载了具有量子催化活性的纳米 MnO<sub>2</sub>,与自身强物理吸附性协同,可催化降解石油化工中难治理的苯酚废水。

## 2.2 纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料催化性能

### 2.2.1 pH 对复合材料苯酚催化性能的影响

温度为 25℃,由 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 NaOH 调节废水 pH,150 mL 质量浓度为 100 mg/L 苯酚废水,复合材料质量为 0.3 g,搅拌 4.0 h 达降解平衡态后的苯酚降解率(R)和吸附容量(q<sub>e</sub>)如图 3 所示。

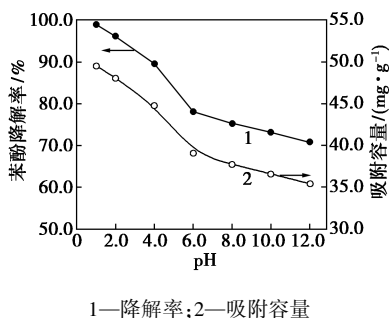


图 3 废水 pH 对苯酚降解率和吸附容量影响

废水 pH 对苯酚降解性能影响显著,pH<6 时,复合催化剂降解苯酚主要呈纳米 MnO<sub>2</sub> 化学催化特征,尤其当 pH 低于纳米 MnO<sub>2</sub> 零电点 (pH<sub>ZPC</sub> = 2.4) 时<sup>[13]</sup>,化学催化活性强,苯酚降解率达 99% 以上,吸

附容量为 49.5 mg/g。随 pH 增加,苯酚降解率和吸附容量均迅速下降,pH = 6 时,苯酚降解率为 78.2%,吸附容量为 39.1 mg/g。当溶液呈碱性时,复合材料对苯酚降解主要呈活性炭的物理吸附特征,此时降解性能受溶液 pH 影响较小,苯酚降解率在 70.8% ~ 75.3% 之间,这是由于 pH>8 时,纳米 MnO<sub>2</sub> 表面·OH 自由基减少,化学催化活性受到抑制。笔者合成的 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料整合了活性炭物理吸附和纳米 MnO<sub>2</sub> 化学催化活性,在 pH 宽范围内均体现了对苯酚的强降解性能,拓展了复合催化剂治理石化苯酚废水的应用领域。

### 2.2.2 复合材料质量浓度对其苯酚催化性能影响

25℃下,复合材料质量浓度对苯酚降解性能的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着复合材料质量浓度的增加,苯酚降解率迅速提高,平衡吸附量快速下降。当复合材料质量浓度为 2.0 g/L 时,苯酚降解率达 96.2%,吸附容量为 48.1 mg/g。但复合材料用量低于 0.67 g/L,苯酚降解率迅速下降至 46.8%。这是复合材料物理吸附和化学催化过程协同作用的结果。Chirkst 等<sup>[14]</sup>指出,纳米 MnO<sub>2</sub> 化学催化是 Mn(IV) 与苯酚亲核中心间形成活前驱性物氧化苯酚,自身还原为 Mn(II) 再被活性羟基氧化。由于活性炭强物理吸附特性,使得 Mn(II) 长期占据固体活性位,难以接受羟基自由基的吸附氧化,导致复合材料质量浓度低时苯酚降解率快速下降。当复合材料质量浓度增加,能提供足够多的活性中心位,充分协同发挥活性炭的强物理吸附性和纳米 MnO<sub>2</sub> 的化学催化活性。

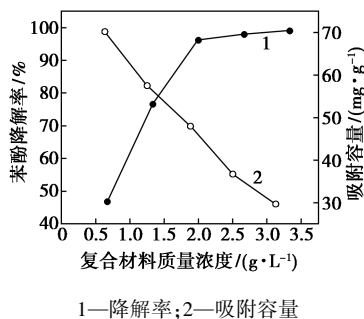


图 4 纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料质量浓度对苯酚降解性能影响 (pH=2.0, c<sub>0</sub> = 100 mg/L)

### 2.2.3 苯酚质量浓度对复合材料催化性能的影响

优选废水 pH 为 2.0,催化剂质量浓度为 2.0 g/L,25℃时,苯酚废水质量浓度对纳米 MnO<sub>2</sub>/AC 复合材料降解性能的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,当苯酚质量浓度从 50 mg/L 增至 200 mg/L 时,苯酚降解率降低缓慢,由 98.5% 降至 88.7%;吸附

容量明显增加,由 24.6 mg/g 增至 88.7 mg/g。这主要受复合材料中  $\text{MnO}_2$  产生羟基自由基催化氧化苯酚机理的影响,苯酚氧化过程包括开环、亲电取代苯环氢、电子转移和脱氢等过程<sup>[15]</sup>,电子转移与脱氢速度较快,亲电取代是苯酚氧化的限速步骤,活性炭强物理吸附性促进了苯酚的亲电取代,使该复合催化剂可应用于较高质量浓度苯酚废水治理。最终,当苯酚质量浓度为 50 mg/L,可将废水中苯酚质量浓度降解至 0.5 mg/L,达到污水排入城镇下水道水质标准,减轻污水厂治理难度。由于石化苯酚废水质量浓度多低于 200 mg/L,纳米  $\text{MnO}_2$ /AC 复合催化剂可应用于石化过程苯酚废水的高效治理。

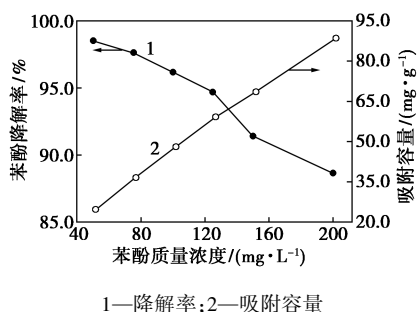


图5 苯酚起始质量浓度对苯酚降解性能影响  
( $\text{pH}=2.0, c_0=2.0 \text{ g/L}$ )

### 3 结论

由单一锰源  $\text{KMnO}_4$ , 并采用一步共沉淀法制备双功能型多层孔状纳米  $\text{MnO}_2$ /AC 复合催化剂。其中纳米  $\text{MnO}_2$  的粒径为  $(22 \pm 5) \text{ nm}$ , 呈球型多层堆砌状, 为高量子活性颗粒,  $\text{MnO}_2$  质量分数为 28.6%。该复合材料具备活性炭强物理吸附性和纳米  $\text{MnO}_2$  强量子催化活性, 应用于综合治理工业苯酚废水, 协同发挥物理吸附和化学催化活性, 可使苯酚降解率达 95% 以上, 吸附容量为 24.6 ~ 88.7 mg/g。最终, 降解平衡时, 苯酚质量浓度低于 0.5 mg/L, 达到污水排入城镇下水道水质标准, 可实现工业苯酚污水处理后的直接排放或回用。一步共沉淀法简单, 纳米  $\text{MnO}_2$  量子活性高且质量分数大, 为工业活性炭多功能改性提供方法指导, 可实现石油化工苯酚废水综合治理, 促进炼油炼焦业平衡协调发展。

### 参考文献

[1] Martinkova L, Chmatal M. The integration of cyanide hydratase and tyrosinase catalysts enables effective degradation of cyanide and phenol in coking wastewaters[J]. Water Research, 2016, 102(10):

90-95.

- [2] Zhang M L, Zhi L, Li H Zh, et al. Process integration of halogenation and oxidation for recovery and removal of phenols from high strength phenolic wastewater[J]. Chem Eng J, 2013, 229(8): 99-104.
- [3] 张帆, 刘媛, 贺盛福, 等. 处理含酚废水的研究进展[J]. 现代化工, 2015, 35(1): 67-72.
- [4] Liu J, Ou H S, Wei Ch H, et al. Novel multistep physical/chemical and biological integrated system for coking wastewater treatment: Technical and economic feasibility[J]. J Water Pro Eng, 2016, 10(4): 98-103.
- [5] Thue P S, Adebayo M A, Lima E C, et al. Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution[J]. J Mol Liq, 2016, 223(11): 1067-1080.
- [6] Zhang D F, Huo P L, Liu Wei. Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon[J]. Chin J Chem Eng, 2016, 24(4): 446-452.
- [7] Jiang S Sh, Zhang H P, Yan Y, et al. Preparation and characterization of porous Fe-Cu mixed oxides modified ZSM-5 coating/PSSF for continuous degradation of phenol wastewater[J]. Micropor Mesopor Mat, 2017, 240(3): 108-116.
- [8] 陈金庆, 吕宏凌, 刘忠杰, 等. 一种由废旧干电池回收高纯度二氧化锰的方法及用途: CN, 201610445907.8[P]. 2016-07-08.
- [9] Messele S A, Soares O S G P, Orfao J J M, et al. Effect of activated carbon surface chemistry on the activity of ZVI/AC catalysts for Fenton-like oxidation of phenol[J]. Catal Today, Part A, 2015, 240(2): 73-79.
- [10] Luo Sh L, D L, Sun B Zh, et al. Manganese oxide octahedral molecular sieve(OMS-2) as an effective catalyst for degradation of organic dyes in aqueous solutions in the presence of peroxy mono-sulfate[J]. Appl Catal B-Environ, 2015, 164(4): 92-99.
- [11] Wang M X, Pang P, Koopal L K, et al. One-step synthesis of  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  nanoparticles using ascorbic acid and their scavenging properties to Pb(II), Zn(II) and methylene blue[J]. Mater Chem Phys, 2014, 148(3): 1149-1156.
- [12] Cheng G, Yu L, Lin T, et al. A facile one-pot hydrothermal synthesis of  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  nanopincers and their catalytic degradation of methylene blue[J]. J Solid State Chem, 2014, 217(9): 57-63.
- [13] Chen T H, Huang X M, Pan M, et al. Treatment of coking wastewater by using manganese and magnesium ores[J]. J Hazard Mater, 2009, 168(2/3): 843-847.
- [14] Chirkst D E, Cheremisina O V, Sulimova M A, et al. Kinetics of oxidation of phenol with manganese dioxide[J]. Russ J Gen Chem, 2011, 81(4): 704-709.
- [15] Saputra E, Muhammad S, Sun H Q, et al. Manganese oxides different oxidation states heterogeneous activation phenol degradation aqueous solutions[J]. Appl Catal B-Environ, 2013, 142-143(10): 729-735. ■