

α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 催化剂的合成及其在尿素废水处理中的应用研究

孙玉娟, 申曙光*, 王 颖

(太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要:采用水热法分别在酸性和碱性条件下合成了 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 催化剂, 利用 XRD、N₂-BET、Raman、H₂-TPR 对合成样品进行表征。将合成的 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 催化剂用于催化废水中尿素水解, 在不同水解温度、水解时间和催化剂质量浓度下比较了 2 种催化剂的催化活性。结果表明, δ -MnO₂ 催化剂具有较高的催化活性。以 δ -MnO₂ 为催化剂, 得到了尿素水解的最佳工艺条件: 水解温度为 165℃, 水解时间为 60 min, 催化剂质量浓度为 50 g/L。在最佳水解工艺条件下, 尿素的降解率可达 99.9% 以上, 此时水解液中剩余尿素的质量浓度仅为 7.2 mg/L, 达到了 10 mg/L 以下的排放标准。

关键词: 尿素废水; 催化水解; α -MnO₂ 催化剂; δ -MnO₂ 催化剂

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)10-0097-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.023

Synthesis of α -MnO₂ and δ -MnO₂ catalysts and their applications in treatment of urea containing wastewater

SUN Yu-juan, SHEN Shu-guang*, WANG Ying

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The α -MnO₂ and δ -MnO₂ catalysts are synthesized under acidic and alkaline conditions respectively by hydrothermal method. The synthesized samples are characterized by XRD, N₂-BET, Raman and H₂-TPR. These two catalysts are respectively used for catalytic hydrolysis of urea in wastewater. The catalytic activities of α -MnO₂ and δ -MnO₂ catalysts are compared under different hydrolysis temperatures, hydrolysis time and catalyst dosage, respectively. The results illustrate that the catalytic activity of δ -MnO₂ catalyst is higher than that of α -MnO₂ catalyst. With δ -MnO₂ as catalyst, the optimum process conditions for hydrolysis of urea are obtained that the temperature is 165℃, hydrolysis time is 60 min and catalyst dosage is 50 g·L⁻¹. At the optimum conditions, the degradation rate of urea can exceed 99.9%, and the remaining urea concentration in the hydrolysis solution is 7.2 mg·L⁻¹, which meets the 10 mg·L⁻¹ emission standard.

Key words: urea containing wastewater; catalytic hydrolysis; α -MnO₂ catalyst; δ -MnO₂ catalyst

尿素既是农业上使用最广泛的氮肥, 也是一种重要的化工原料, 需求量越来越大。然而, 在尿素生产的过程中会产生大量的尿素废水, 理论上每生产 1 t 尿素就会产生 0.3 t 废水^[1]。尿素废水中大约含有 2%~9% NH₃、0.8%~6% CO₂ 和 0.3%~1.5% 尿素。处理不达标的尿素废水直接排放不仅污染环境, 还会造成尿素资源的浪费。目前尿素生产企业排放的废水中尿素质量浓度必须低于 10 mg/L^[2]。

工业上普遍采用的尿素废水处理方法为热力水解法, 该法需要高温高压的反应条件, 成本高, 耗能大^[1]。还有些研究者采用脲酶水解法、生物水解法和电化学水解法等处理尿素废水^[3-5]。催化水解法处理尿素废水具有水解时间短, 温度低, 能耗小等优点, 但目前国内外关于催化水解法处理尿素废水的研究却很少。Schell^[6]以钒的化合物为催化剂在烧瓶中处理尿素废水, 虽然该催化剂具有一定的催化

效果, 但处理后的尿素废水不能达到排放标准, 且其所使用的催化剂有毒, 会造成环境的二次污染。由此可见, 固体催化剂的选择是催化水解法的核心, 如果能找到一种合适的固体催化剂用于降解废水中尿素, 催化水解法将成为一种很有前途的尿素废水处理方法。

在热力水解的基础上, 笔者以水热法合成的 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 为催化剂, 在高压反应釜中催化降解废水中尿素, 分别在不同水解温度、水解时间和催化剂用量下比较了 2 种催化剂的催化活性, 得到了最佳水解工艺。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

高锰酸钾、硫酸锰、氢氧化钾、尿素、二乙酰一肟、硫代氨基脲等, 均为分析纯; 浓硫酸, 质量分数

收稿日期: 2017-04-01

基金项目: 山西省专利推广实施资助专项(20161004)

作者简介: 孙玉娟(1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境化工, sunyj1990@sina.com; 申曙光(1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事能源化工与环境化工的研究, 通讯联系人, sgshen@sina.com。

≥98.0%;磷酸质量分数≥85.0%。精密 pH 试纸;恒温磁力搅拌器,DF-101S 型,河南省予华仪器有限公司生产;可见分光光度计,722N 型,上海精密科学仪器有限公司生产。

1.2 催化剂制备

α - MnO_2 的合成:分别移取 40 mL 浓度为 0.2 mol/L 高锰酸钾溶液和 0.3 mol/L 的硫酸锰溶液至水热反应釜中(高锰酸钾溶液和硫酸锰溶液混合均匀时 pH 为 1.5),在 140℃ 下反应 8 h,待反应完成后取出样品,过滤,洗涤至中性,110℃ 干燥 24 h 后,置于干燥器中备用。

δ - MnO_2 的合成:分别移取 40 mL 浓度为 0.2 mol/L 高锰酸钾溶液和 0.3 mol/L 的硫酸锰溶液至水热反应釜中,用 KOH 溶液调节 pH 至 9.3,在 140℃ 下反应 8 h,待反应完成后取出样品,过滤,洗涤至中性,110℃ 干燥 24 h 后,置于干燥器中备用。

1.3 催化剂表征

样品晶型采用日本岛津公司生产的 Labx XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行分析;样品比表面积和孔径分布采用北京金埃谱公司生产的 F-Sorb 3400 比表面积及孔径分析仪进行测定;样品的 Raman 测试采用 Perkin-Elmer 公司生产的 GX 傅里叶拉曼光谱仪进行;样品的 H_2 -TPR 采用自建程序升温还原分析仪进行测定。

1.4 尿素水解

本实验中,用质量浓度为 8.0 g/L 的模拟尿素废水,废水量为 10 mL,分别在不同水解温度、水解时间和催化剂质量浓度下催化降解模拟尿素废水。采用二乙酰一肟法测定水解液中剩余尿素的浓度^[7],计算出尿素降解率:

$$\text{尿素降解率} = (1 - \text{水解液中剩余尿素质量浓度} / \text{模拟废水中尿素质量浓度}) \times 100\% \quad (1)$$

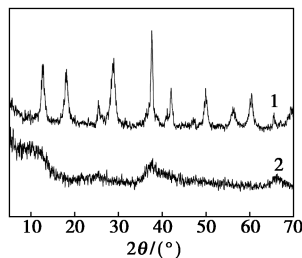
2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 催化剂的 XRD 分析

分别在酸性和碱性条件下合成的催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,在酸性溶液中制备的催化剂在 2θ 为 12.6、18.2、28.8、37.5、41.9、49.8、56.4、60.2、69.7° 处分别表现出了对应 α - MnO_2 的 (110)、(200)、(310)、(211)、(301)、(411)、(600)、(521) 和 (541) 晶面的特征衍射峰,完全符合 α - MnO_2 的结构(JCPDS 44-0141)。在碱性溶液中合成的催化剂在 2θ 为 12.2、24.8、37.0° 处

分别出现了对应 δ - MnO_2 的 (001)、(002) 和 (111) 晶面的特征衍射峰,完全符合 δ - MnO_2 的结构(JCPDS 80-1098)^[8]。 δ - MnO_2 的特征衍射峰较 α - MnO_2 的特征衍射峰强度明显减弱,半峰宽宽化,表明 δ - MnO_2 的结晶度较低。该实验结果表明,制备材料的结构和晶型随着 K^+ 离子浓度的变化而不同。当合成条件为酸性时,溶液中 K^+ 离子浓度相对较低,得到的材料为 α - MnO_2 ;但当合成条件为碱性时,溶液中 K^+ 离子浓度很大,合成的材料为 δ - MnO_2 。这是因为 K^+ 离子的半径大小与 α - MnO_2 的 2×2 隧道结构的尺寸大小相匹配,适量的 K^+ 离子能够插入 α - MnO_2 隧道结构中,并起到稳定其隧道结构的作用;然而,当合成溶液中 K^+ 离子的浓度过大时,过多的 K^+ 离子则会导致 2×2 隧道结构破坏,带负电的金属氧化锰层与溶液中的 K^+ 离子通过静电引力形成层状结构的 δ - MnO_2 ^[9]。



1— α - MnO_2 ;2— δ - MnO_2

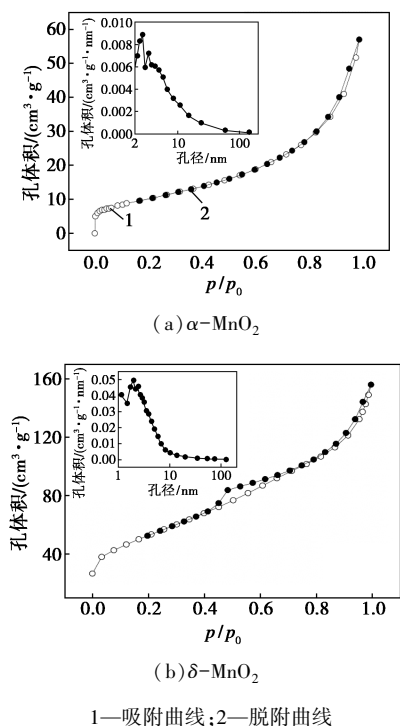
图 1 催化剂的 XRD 图谱

2.1.2 催化剂的 N_2 -BET 分析

2 种催化剂的 N_2 吸附、脱附等温线和孔径分布如图 2 所示,催化剂的比表面积、平均孔径和孔体积如表 1 所示。由图 2 可以看出, α - MnO_2 的吸脱附等温线属于 IV 型,在相对压力为 0.9~1 范围内出现了 H3 型滞后环,说明该催化剂为介孔材料。 δ - MnO_2 也具有 IV 型吸脱附等温线,在相对压力为 0.4~0.6 范围内出现了明显的 H3 型滞后环,说明 δ - MnO_2 为介孔材料^[10]。从表 1 中可以看出, δ - MnO_2 和 α - MnO_2 催化剂的比表面积分别为 189.41 m^2/g 和 37.36 m^2/g , δ - MnO_2 的比表面积远大于 α - MnO_2 。这是因为高锰酸钾在碱性条件下氧化能力弱,使得形成的层状结构的 δ - MnO_2 颗粒小、均匀,层层堆积形成了介孔,从而使其孔径较小,比表面积较大。

表 1 催化剂的比表面积、平均孔径和孔体积

催化剂	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm	孔体积/ $(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
α - MnO_2	37.358	9.440	0.088
δ - MnO_2	189.409	5.094	0.241

图2 催化剂的 N_2 吸附、脱附及孔径分布曲线

2.1.3 催化剂的Raman分析

2种催化剂的拉曼光谱图如图3所示。从图3中可以看出, α - MnO_2 催化剂在波数为 176 、 579 cm^{-1} 和 634 cm^{-1} 处有拉曼峰出现, δ - MnO_2 催化剂在波数为 176 、 577 cm^{-1} 和 634 cm^{-1} 处有拉曼峰出现。在 176 cm^{-1} 处的拉曼峰归属于 MnO_2 晶格中 Mn—O—Mn 的弯曲振动,在 577 (或 579) cm^{-1} 和 641 cm^{-1} 处的拉曼峰可以归属为 $[\text{MnO}_6]$ 八面体中 Mn—O 晶格的伸缩振动^[11]。根据拉曼峰的宽度可以看出, δ - MnO_2 催化剂的 Mn—O 晶格振动峰较 α - MnO_2 的晶格振动峰宽,进一步证实了 δ - MnO_2 结晶度较低。

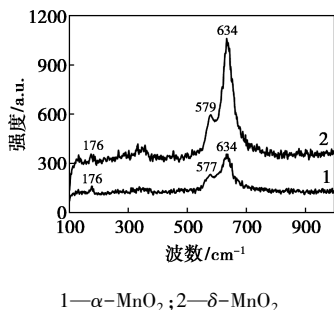
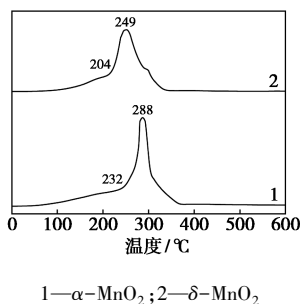


图3 催化剂的拉曼光谱图

2.1.4 催化剂的还原性能

2种催化剂的 H_2 -TPR曲线如图4所示。由图4可以看出, α - MnO_2 在 232°C 有1个肩峰,在 288°C 有1个明显的氢气还原峰,而 δ - MnO_2 的2个

氢气还原峰分别向低温移至 204°C 和 249°C 。催化剂还原峰对应的温度越低,其可还原能力越强,氧化物种的流动性越好。因此 δ - MnO_2 中氧化物种的流动性要优于 α - MnO_2 。2种催化剂被还原后的产物均为绿色,表明最终的还原产物都为 MnO ,其2个氢气还原峰是 MnO_2 首先被还原为 Mn_3O_4 ,然后还原为 MnO 的过程中转化形成的^[12]。通常催化剂的结晶度越低,颗粒越小,越容易还原。与 α - MnO_2 相比, δ - MnO_2 的结晶度较低,粒径较小,这是导致其还原峰向低温移动的原因。其次,由于 δ - MnO_2 层间 K^+ 的存在改变了 Mn—O 键之间的电子云密度,降低了 Mn—O 键的键能,从而提高了其还原性能^[13]。

图4 催化剂的 H_2 -TPR曲线

2.2 催化剂活性评价

分别在不同水解温度、水解时间和催化剂质量浓度下比较 α - MnO_2 和 δ - MnO_2 催化剂的催化活性。

2.2.1 水解温度对催化剂活性的影响

水解温度对催化剂活性的影响如图5所示。

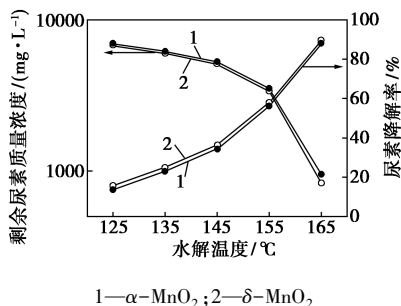


图5 水解温度对催化剂活性的影响

从图5可以看出,随着水解温度的升高,2种催化剂的尿素降解率均逐渐增加,这主要是由于尿素水解反应为强吸热反应,升高温度不仅能够提高反应速率,还能使水解反应的化学平衡向正方向移动。在相同的水解温度下, δ - MnO_2 催化剂的尿素降解率较高。通常催化剂的比表面积越大,催化活性越好。 δ - MnO_2 催化剂的比表面积远大于 α - MnO_2 催化剂的比表面积,这是造成其催化活性较高的原因

之一。其次, $\delta\text{-MnO}_2$ 催化剂具有较强还原性, 其氧物质具有相对较高的流动性, 这也是其催化活性较高的原因。

2.2.2 催化剂质量浓度对催化剂活性的影响

催化剂质量浓度对催化剂活性的影响如图 6 所示。

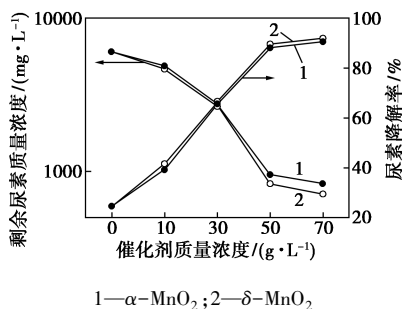


图 6 催化剂质量浓度对催化剂活性的影响

从图 6 可以看出, 随着催化剂质量浓度的增加, 催化剂的尿素降解率都先逐渐增大, 而后增加缓慢。这是因为反应初期, 随着催化剂质量浓度的增加, 有助于溶液中尿素分子与催化剂的活性位点充分接触, 从而使尿素降解率增加。由于催化废水中尿素降解是非均相催化水解反应, 因此当催化剂质量浓度增加到一定值时, 外扩散作用将变成影响尿素降解的主要因素, 此时再增加催化剂用量, 尿素降解率变化不大。在相同的催化剂质量浓度下, $\delta\text{-MnO}_2$ 催化剂的催化活性较 $\alpha\text{-MnO}_2$ 催化剂的催化活性高, 原因是 $\delta\text{-MnO}_2$ 催化剂具有较大的比表面积和较强的还原性, 使得其催化活性较高。

2.2.3 水解时间对催化剂活性的影响

水解时间对催化剂活性的影响如图 7 所示。

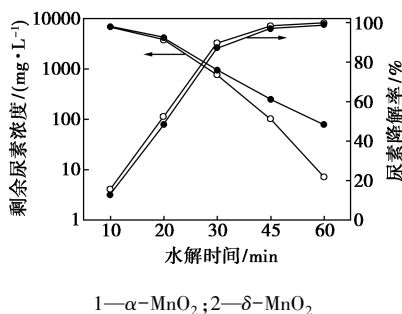


图 7 水解时间对催化剂活性的影响

从图 7 可以看出, 随着水解时间的延长, 2 种催化剂的尿素降解率均先快速上升, 而后趋于缓慢。在相同的水解时间下, $\delta\text{-MnO}_2$ 催化剂的催化活性大于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 催化剂的催化活性, 这是由于 $\delta\text{-MnO}_2$ 催化剂的比表面积较大, 氧物质的流动性较强, 使得其具有较高的催化活性。以 $\delta\text{-MnO}_2$ 为催化剂, 当

反应时间为 60 min 时, 尿素降解率高达 99.9% 以上, 此时水解液中剩余尿素质量浓度仅为 7.2 mg/L, 达到了 10 mg/L 的排放标准; 但在相同的水解条件下, $\alpha\text{-MnO}_2$ 催化剂水解后的尿素废水质量浓度仍为 78.4 mg/L, 不能达到排放标准。而无催化剂时尿素降解率仅为 73.3%, 此时水解液中剩余尿素质量浓度高达 2136 mg/L, 远远无法达到排放标准。说明 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2$ 催化剂都具有一定的催化活性, 但 $\delta\text{-MnO}_2$ 催化剂的催化活性较高。因此, 若将此催化剂以填料的形式装填在尿素工厂解吸塔中, 改善现有处理尿素废水的工艺, 能使处理后的尿素废水在达到排放标准的基础上实现节能减排。

3 结论

采用水热法分别在酸性和碱性条件下合成了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\delta\text{-MnO}_2$ 催化剂, 考察了 2 种催化剂催化降解废水中尿素的性能, 并对催化剂进行一系列表征。结果表明, 2 种催化剂的催化活性大小顺序为 $\delta\text{-MnO}_2 > \alpha\text{-MnO}_2$, 且催化活性与比表面积的大小和还原性强弱有较大关系, 催化剂的比表面积越大, 还原性越强, 催化活性越高。以 $\delta\text{-MnO}_2$ 为催化剂, 在水解温度为 165℃, 水解时间为 60 min, 催化剂质量浓度为 50 g/L 的条件下, 尿素的降解率达 99.9% 以上, 水解液中剩余尿素的质量浓度为 7.2 mg/L, 达到了 10 mg/L 的排放标准。

参考文献

- [1] Rahimpour M R, Mottaghi H R. Simultaneous removal of urea, ammonia, and carbon dioxide from industrial wastewater using a thermal hydrolyzer-separator loop [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(22): 10037-10046.
- [2] Urbańczyk E, Sowa M, Simka W. Urea removal from aqueous solutions—a review [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2016, 46(10): 1011-1029.
- [3] Liu X, Sun S, Tang Y, et al. Preparation and kinetic modeling of cross-linked chitosan microspheres immobilized Zn(II) for urea adsorption [J]. *Analytical Letters*, 2012, 45(12): 1632-1644.
- [4] Simka W, Piotrowski J, Robak A, et al. Electrochemical treatment of aqueous solutions containing urea [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(7): 1137-1143.
- [5] Daneshfar A, Matsuura T, Emadzadeh D, et al. Urease-carrying electrospun polyacrylonitrile mat for urea hydrolysis [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2015, 87: 37-45.
- [6] Schell L P. Catalytic method for hydrolyzing urea: US, 4220635 [P]. 1980-09-02.

能力的复合光催化剂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$, 并且研究和分析了复合光催化剂中 $\text{TiO}_2-\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 两相比例对光催化和光电流的影响。

1 实验

1.1 样品制备

取 25 mL 钛酸四正丁酯、1.5 mL 去离子水、1.5 mL 质量分数为 40% 的氢氟酸溶液混合放入 60 mL 水热反应釜中, 180°C 的环境下反应 24 h, 即可制备出 Ti 源 TiO_2 粉末。分别取 0、10、20、30 mg 的五水合硝酸铋与 50 mg 上述 TiO_2 粉末溶于 4 mol/L 的稀硝酸溶液 (5 mL) 中, 磁力搅拌 20 min 后, 形成均匀的悬浮液, 再逐滴加入 40 mL 浓度为 1.55 mol/L 的氢氧化钠溶液, 需要说明的是, 虽然这里用了氢氧化钠, 但是用弱碱反应也能够进行, 相关的结果将在以后的工作中报道。之后将悬浮液转移到容积为 60 mL 的水热反应釜中, 填充度 80% 左右。直接在 200°C 的烘箱中保温 24 h 后自然冷却到室温, 所得到的粉体用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 60°C 烘干收集, 分别标记为 TB0、TB1、TB2 和 TB3。

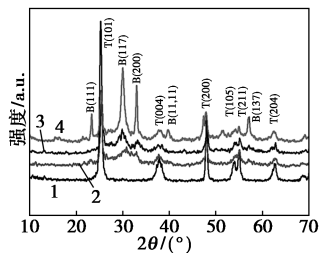
1.2 性能表征

用 Rigaku TTR 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测量水热合成样品的相组成; JEOL JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品表面形貌; JEOL-2010 观察样品的透射形貌。样品的光电化学表征用 CHI660E 电化学工作站, 在 1 个三电极电化学电解池中测试, Pt 作对电极, Ag/AbCl (饱和 KCl) 电极作为参比电极, 0.5 mol/L H_2SO_4 作为电解液, 扫描速度为 5 mV/s。可见光催化反应活性的表征为取 50 mg 制备的粉体, 分散于 50 mL 质量浓度为 5 mg/L 的罗丹明染料溶液中。将放有催化剂和罗丹明 B 染料的混合溶液置于黑暗环境中搅拌 30 min, 建立催化剂表面吸附与解吸的平衡, 然后取 4 mL 溶液用于表征达到吸附平衡后的初始染料浓

度, 测试后再倒回反应溶液中。打开 20 W 日光灯 (400~900 nm) 照射上述混合溶液, 每隔一定时间取 4 mL 溶液在 SOLID 3700 紫外可见分光光度计上测试紫外可见吸收谱, 确定溶液中染料的浓度随光照时间的变化, 并且以吸附平衡后的染料浓度作为初始浓度来归一化染料浓度随光照时间的变化, 测试完后溶液再倒回反应溶液中。

2 结果与讨论

TiO_2 与 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 质量比分别为 5:0、5:1、5:2、5:3 (标记为 TB0、TB1、TB2、TB3) 水热合成的纳米粉体 XRD 物相图如图 1 所示。不同质量比的 XRD 图谱都存在着 TiO_2 的峰, 同时随着 Bi 源质量分数的增多, TiO_2 对应的衍射峰逐渐减弱, 同时出现了其他物相的峰, 通过对比标准图谱 (35-0795) 表明, 这种新物相是 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 。这种物相的变化在 SEM 和 HRTEM 中也有表现。



1—TB0; 2—TB1; 3—TB2; 4—TB3

图 1 水热法合成不同物料配比的纳米粉体的 XRD 图谱

不同样品的微观形貌和结构图如图 2 所示。低 Bi 源时样品的形貌主要为颗粒状的 TiO_2 , TEM 图表明, TiO_2 的颗粒为片状, 如图 2(e) 所示。随着 Bi 源质量分数的增大, 形貌逐渐出现棒状结构。当 Ti 与 Bi 的质量比超过 5:2 时出现明显的纳米棒, 这种纳米棒的高分辨透射电镜表征呈现明显层状晶格条纹, 其条纹间距与文献所报道的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的 C 方向

(上接第 100 页)

- [7] 郑婕, 丁洪强. 二乙酰一肟法测定游泳池水中尿素的改进[J]. 环境与健康杂志, 2000, 17(4): 233-233.
- [8] Yang Y, Huang J, Wang S, *et al.* Catalytic removal of gaseous unintentional POPs on manganese oxide octahedral molecular sieves[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142: 568-578.
- [9] Yin B, Zhang S, Jiang H, *et al.* Phase-controlled synthesis of poly-morphic MnO_2 structures for electrochemical energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(10): 5722-5729.
- [10] Zhao B, Ran R, Wu X, *et al.* Phase structures, morphologies, and NO catalytic oxidation activities of single-phase MnO_2 catalysts[J]. Ap-

plied Catalysis A: General, 2016, 514: 24-34.

- [11] Widjaja E, Sampanthar J T. The detection of laser-induced structural change of MnO_2 using in situ Raman spectroscopy combined with self-modeling curve resolution technique[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 585(2): 241-245.
- [12] Xie Y, Yu Y, Gong X, *et al.* Effect of the crystal plane figure on the catalytic performance of MnO_2 for the total oxidation of propane[J]. Cryst Eng Comm, 2015, 17(15): 3005-3014.
- [13] Hou J, Liu L, Li Y, *et al.* Tuning the K⁺ concentration in the tunnel of OMS-2 nanorods leads to a significant enhancement of the catalytic activity for benzene oxidation[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(23): 13730-13736. ■