



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202111092 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

余优璋, 杨威, 潘鸿辉, 等. 锰氧化物负载聚苯胺选择性氧化硫化物的效能及机理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(3): 857-866. [YU Youzhang, YANG Wei, PAN Honghui, et al. Efficiency and mechanism of sulfide selective oxidation by manganese oxides supported polyaniline[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(3): 857-866.]

## 锰氧化物负载聚苯胺选择性氧化硫化物的效能及机理

余优璋, 杨威, 潘鸿辉, 王博, 张延荣<sup>✉</sup>

华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430074

**摘要** 目前关于含硫废水处理技术的研究已取得有效进展, 但难以在去除含硫污染物的同时实现硫资源的回收利用。为此, 通过化学浸渍法制得了锰氧化物负载聚苯胺( $Mn_xO_y$ -PANI) 催化剂。XRD、FTIR、XPS 和 SEM 表征结果表明,  $Mn_xO_y$  已成功负载于 PANI 载体。以空气为氧化剂, 探究了该催化剂对含硫废水(以  $Na_2S$  为模拟污染物) 的选择性氧化性能。结果表明:  $Mn_xO_y$ -PANI 催化剂表现出优异的  $Na_2S$  选择氧化性; 当催化剂用量为  $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $Na_2S$  初始质量浓度为  $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 240 min 内  $S^{2-}$  可被完全氧化为单质硫( $S_0$ )。  $Mn_xO_y$ -PANI 反应后的 XPS、XRD、Raman 表征结果证明,  $S_0$  在催化剂上稳定存在。此外, 考察了催化剂投加量、 $Na_2S$  初始浓度、反应温度、初始 pH 和不同反应气氛对催化氧化  $Na_2S$  的影响。循环实验结果表明,  $Mn_xO_y$ -PANI 具有较好的稳定性。最后, 提出了选择性氧化的可能反应机理, 为含硫废水的治理和回收提供参考。

**关键词** 锰氧化物; 聚苯胺; 选择性氧化; 单质硫

化工生产及皮革制造等相关行业生产废水中所含的硫化物( $S^{2-}$ ) 具有高毒性、腐蚀性和臭味, 可对人类健康造成危害<sup>[1-7]</sup>。目前  $S^{2-}$  常用的去除方法包括酸化吸收法、化学絮凝法和化学氧化法<sup>[8]</sup>。其中, 酸化吸收法设备易腐蚀且操作复杂; 化学絮凝法药剂成本高且二次污泥产量大。化学氧化法有过渡金属催化氧化、过氧化氢、次氯酸钠、高锰酸钾、臭氧氧化等。其中以锰盐为催化剂, 催化空气氧化法成本最低, 且具有条件温和、去除率高等优点<sup>[5]</sup>。但均相锰盐在处理含硫废水的过程中会产生大量沉淀, 且重金属锰离子对水体会造成二次污染。

近年来, 众多学者致力于开发高效的金属氧化物等非均相催化剂用于含硫废水的处理<sup>[6-13]</sup>。郭二亮等<sup>[10]</sup> 采用等体积浸渍法制得  $MnO_2$  负载  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化材料, 该材料对初始质量浓度为  $1\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的模拟废水中的  $Na_2S$  去除率可达 98%。NHI 等<sup>[11]</sup> 制备了 Mn-Co-Cr-聚乙烯棒, 用于催化氧化初始质量浓度为  $1\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $Na_2S$  模拟废水, 在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下, 3 h 内  $Na_2S$  去除率可达 90%。以上反应体系均已取得较好的含硫废水处理效果, 但难以实现单质硫( $S_0$ ) 的有效回收利用。目前, 将富氮材料应用于硫化物选择性氧化的研究工作已取得有效进展<sup>[14-22]</sup>。SUN 等<sup>[14]</sup> 通过在碳中掺杂高浓度的氮原子, 制备了无金属催化剂(NMC), 该 NMC 在低温下对  $H_2S$  的氧化展现出较高的催化活性和选择性; 进一步的研究表明, 吡啶氮原子对  $H_2S$  氧化的催化活性起到了关键作用。YANG 等<sup>[15]</sup> 通过

收稿日期: 2021-11-16; 录用日期: 2021-12-22

基金项目: 国家重点研发项目(SQ2020YFC190064)

第一作者: 余优璋(1998—), 女, 硕士研究生, [natasha999@163.com](mailto:natasha999@163.com); <sup>✉</sup>通信作者: 张延荣(1967—), 女, 博士, 教授, [yanrong\\_zhang@hust.edu.cn](mailto:yanrong_zhang@hust.edu.cn)

直接热处理商用聚苯胺 (PANI) 获得了富氮碳, 用于在相对较低的温度 (180 °C) 下连续选择性氧化  $\text{H}_2\text{S}$ , 可实现 99% 的催化转化率和 95% 的选择性。据文献调研, 目前还未见关于将锰氧化物负载于富氮材料表面且将其用于水溶性硫化物催化氧化的报道。

基于此, 本研究以 PANI 为载体, 以高锰酸钾 ( $\text{KMnO}_4$ ) 为前驱体, 通过化学浸渍法制得了锰氧化物复合聚苯胺材料 ( $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$ ), 并以空气为氧化剂, 在常温、常压下将该材料应用于  $\text{S}^{2-}$  的催化氧化。评价了该催化剂对  $\text{S}^{2-}$  的选择性氧化性能, 并探究了反应体系中可能的反应机理, 以为含硫废水的处理及有效利用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂和仪器

1) 实验试剂。高锰酸钾 ( $\text{KMnO}_4$ )、聚苯胺 (PANI)、硫化钠 ( $\text{Na}_2\text{S}$ )、碘 ( $\text{I}_2$ )、淀粉 ( $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ )、碘化钾 (KI)、碘酸钾 ( $\text{KIO}_3$ )、硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )、盐酸 (HCl, 99%)、氯仿 ( $\text{CHCl}_3$ )、乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )、甲醛 ( $\text{CH}_2\text{O}$ )、亚硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、醋酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )、磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )、磷酸氢二钾 ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )、碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 均购于国药控股集团化学试剂有限公司。

2) 实验仪器。纯水仪 (PCDX, 武汉品冠仪器公司), 烘箱 (DZG-6020, 天津华北实验有限公司), 恒温磁力搅拌水浴锅 (ZNCL-S, 科尔仪器设备有限公司), 紫外分光光度计 (UV-2600, Shimadzu, Japan), 离子色谱 (Dionex, ICS-1100), 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES, Optima 8300, PerkinElmer, U.S.)。

### 1.2 $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$ 催化剂的制备

采用化学浸渍法, 以  $\text{KMnO}_4$  为前驱体, 向 1 000 mL 浓度为  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{KMnO}_4$  溶液中缓慢加入 1.0 g 聚苯胺, 常温下搅拌 24 h 使其充分反应。将反应后溶液固液分离, 对所得材料进行洗涤, 置于 60 °C 烘箱内干燥 24 h, 即得到锰氧化物复合聚苯胺材料  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$ 。

### 1.3 $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$ 催化剂的表征

通过  $\text{N}_2$  物理吸附脱附仪表征材料比表面积和孔容; 使用傅立叶红外分析仪 (FTIR) 表征材料表面含有的官能团; 使用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 对材料进行形貌分析; 使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对材料表面锰物种的化学价态进行分析; 使用 X 射线衍射技术 (XRD) 表征材料的物相和晶体结构。

### 1.4 $\text{Na}_2\text{S}$ 去除实验及分析方法

分别配制质量浓度为 50、100、150、200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液, 通过 NaOH 溶液调节溶液 pH 为 10.4, 向其中加入一定量催化剂, 反应于恒温磁力搅拌水浴锅中进行。在一定的时间间隔内, 取 10 mL 反应溶液, 经 20  $\mu\text{m}$  滤头过滤后进行分析测定。

采用国标 HJ/T60-2 000 测定反应溶液中  $\text{S}^{2-}$  质量浓度, 按式 (1) 计算  $\text{S}^{2-}$  的去除率。通过离子色谱测定反应后溶液中  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度。离子色谱测定条件: 淋洗液为  $4.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  碳酸钠和  $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  碳酸氢钠, 流速为  $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 进样量为 20  $\mu\text{L}$ 。 $\text{S}_0$  的测定方法: 通过氯仿萃取, 并旋转蒸发体系中氯仿, 用氯仿反复萃取反应体系中产生的单质硫, 旋转蒸发去除氯仿后加入无水乙醇, 稀释后为待测溶液。向其中加入 pH=7.6 的磷酸盐缓冲溶液、 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  亚硫酸钠溶液、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  甲醛溶液、 $15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  醋酸溶液,  $\text{KIO}_3\text{-KI}$  混合标准溶液 ( $1.67\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KIO}_3$ ,  $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ ,  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ )。混合溶液中单质硫通过紫外分光光度计进行测定, 检测波长为 350 nm。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\eta$  为  $\text{S}^{2-}$  的去除率, %;  $C_0$  为含硫废水中  $\text{S}^{2-}$  初始质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_t$  为含硫废水中反应  $t$  时

刻  $S^{2-}$  的质量浓度,  $mg \cdot L^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $Mn_xO_y$ -PANI 催化剂的表征

图 1(a) 为 PANI 和  $Mn_xO_y$ -PANI 的 XRD 图。在  $15.1^\circ$ 、 $20.0^\circ$ 、 $25.2^\circ$  处的特征峰分别对应 PANI 的 (010)、(100)、(011) 平面衍射。这些峰可以归因于聚苯胺的聚合物链平行或垂直的周期性<sup>[23]</sup>。然而,  $Mn_xO_y$ -PANI 图谱中并未出现锰氧化物的特征衍射峰。这一结果可归因于  $Mn_xO_y$ -PANI 中锰氧化物的低结晶度和无定形结构<sup>[24]</sup>。催化剂的红外图谱如图 1(b) 所示。 $1575$ 、 $1460$ 、 $1290$ 、 $815$   $cm^{-1}$  处出现的特征峰分别对应 PANI 的 C=C 伸缩振动峰、C—N 伸缩振动峰、C—H 弯曲振动峰以及 C—H 在平面内外的振动峰<sup>[24]</sup>。而在  $Mn_xO_y$ -PANI 红外图谱中,  $709$   $cm^{-1}$  和  $517$   $cm^{-1}$  处出现对应  $MnO_2$  中 Mn—O 的特征峰,  $644$   $cm^{-1}$  处出现对应  $Mn_2O_3$  中 Mn—O 的特征峰<sup>[25-26]</sup>。这表明, 生成的锰氧化物为  $MnO_2$  和  $Mn_2O_3$ 。图 1(c) 为催化剂的 XPS 图谱。PANI 图谱中只出现了 C1s、N1s、O1s 的结合能峰; 而  $Mn_xO_y$ -PANI 的图谱中出现了明显的 Mn2p 结合能峰。如图 1(d) 所示, 对  $Mn_xO_y$ -PANI 的 Mn2p<sub>3/2</sub> 峰进行分峰拟合, 在  $646.6$  eV 和  $642.9$  eV 处的峰归属于 Mn(IV),  $641.4$  eV 处的峰归属于 Mn(III)<sup>[27]</sup>。这与红外表征结果一致。XRD、FTIR、XPS 表征结果共同证明, 锰氧化物以  $MnO_2$  和  $Mn_2O_3$  的形式成功负载于 PANI 载体上。

由图 2(a)、图 2(b) 中可观察到 PANI 堆积团簇呈珊瑚状, 而图 2(c)、图 2(d) 中  $Mn_xO_y$ -PANI 的表面结构更为粗糙。这说明锰氧化物包覆在 PANI 表面。由图 2(e) 可以看出, PANI 和  $Mn_xO_y$ -PANI 吸

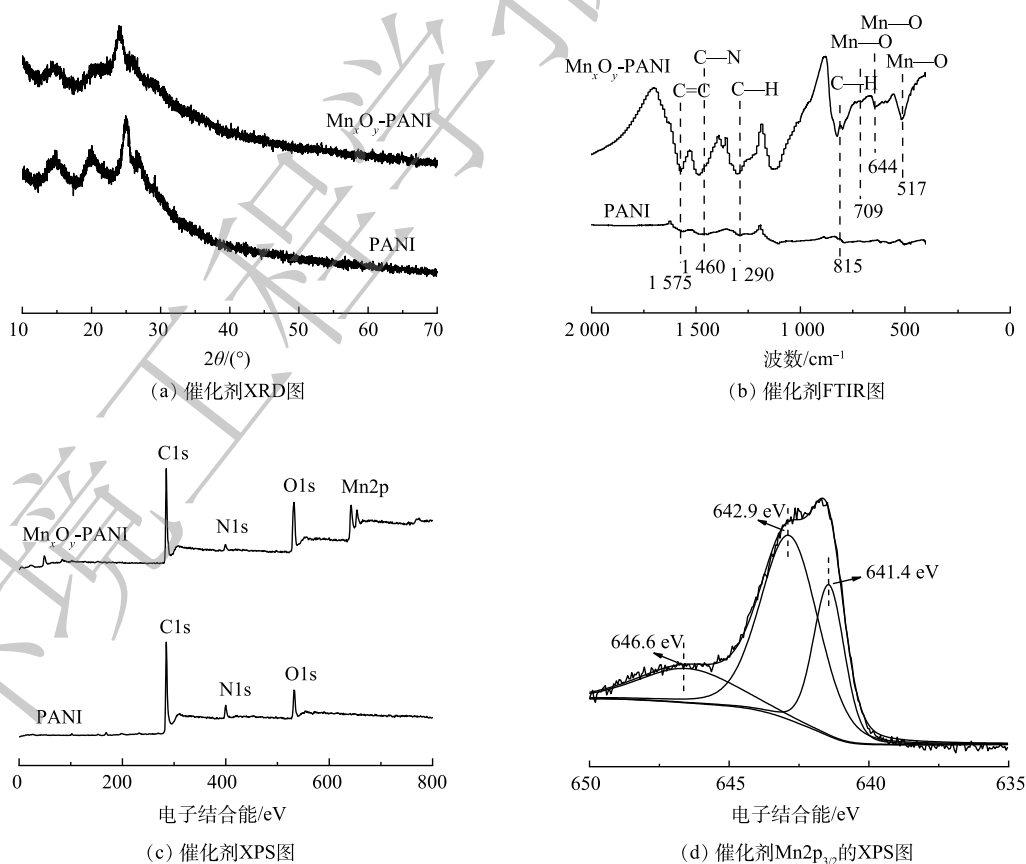


图 1 PANI 和  $Mn_xO_y$ -PANI 的 XRD、FTIR 和 XPS 图

Fig. 1 XRD pattern, FTIR and XPS spectra of PANI and  $Mn_xO_y$ -PANI

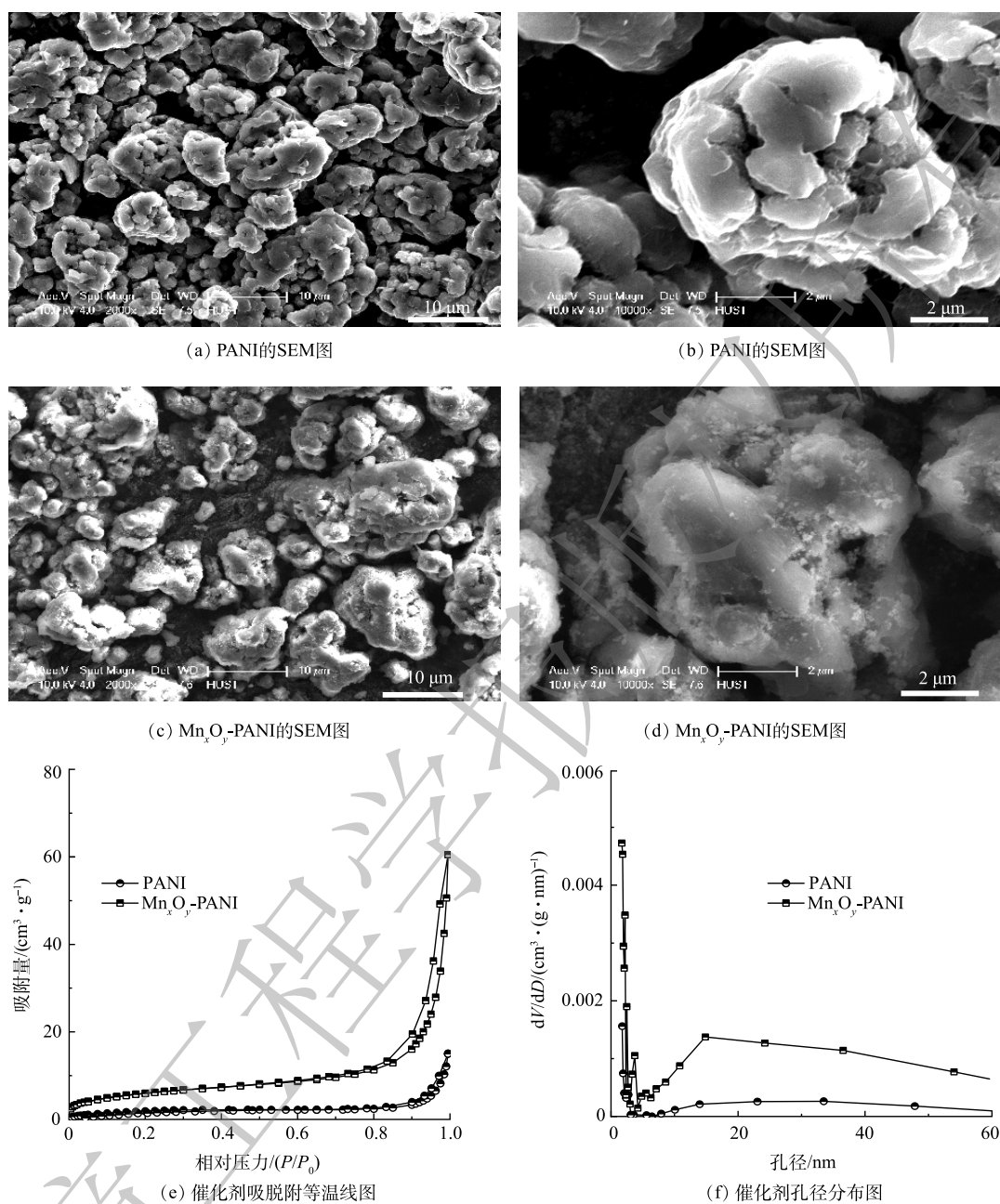


图2 PANI和 $Mn_xO_y$ -PANI的SEM和 $N_2$ 物理吸附脱附图

Fig. 2 SEM images,  $N_2$  adsorption-desorption characterization results of PANI and  $Mn_xO_y$ -PANI  
 吸附脱附等温曲线为典型II型等温线。表明其为介孔材料,这一结果可以由其孔径分布图(图2(f))进一步证实。样品比表面积和孔径数据如表1所示。 $Mn_xO_y$ -PANI的比表面积( $22\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )远大于PANI( $8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )。这可归因于聚苯胺载体上高孔隙率锰氧化物的形成<sup>[27]</sup>。 $Mn_xO_y$ -PANI比表面积的大幅增加能为其吸附和氧化提供更多反应活性位点。

## 2.2 $Mn_xO_y$ -PANI 催化剂去除 $Na_2S$

如图3所示,在仅有空气而没有催化剂的条件下, $Na_2S$ 几乎没有被去除。加入单一PANI后,在240 min内 $Na_2S$ 的去除率为40%。

表1 PANI和 $Mn_xO_y$ -PANI的比表面积和孔径

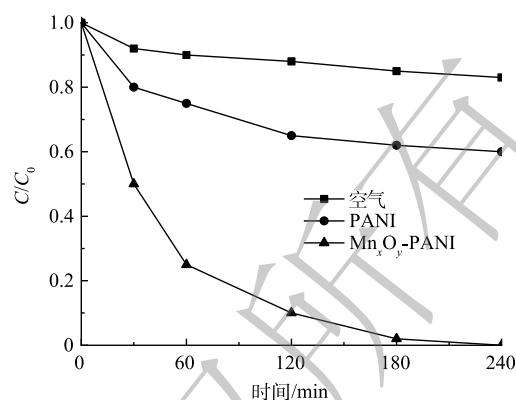
Table 1 Surface area and pore size of PANI and  $Mn_xO_y$ -PANI

样品	比表面积( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	总孔容( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	孔径/nm
PANI	7	0.023 210	23.581 9
$Mn_xO_y$ -PANI	22	0.093 676	19.805 1

以  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  为催化剂, 以空气为氧化剂时,  $\text{Na}_2\text{S}$  的去除速率显著提升, 在 240 min 内  $\text{Na}_2\text{S}$  可被完全去除。这表明  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  具有较好的催化氧化性能。

### 2.3 不同反应条件对 $\text{Na}_2\text{S}$ 去除的影响

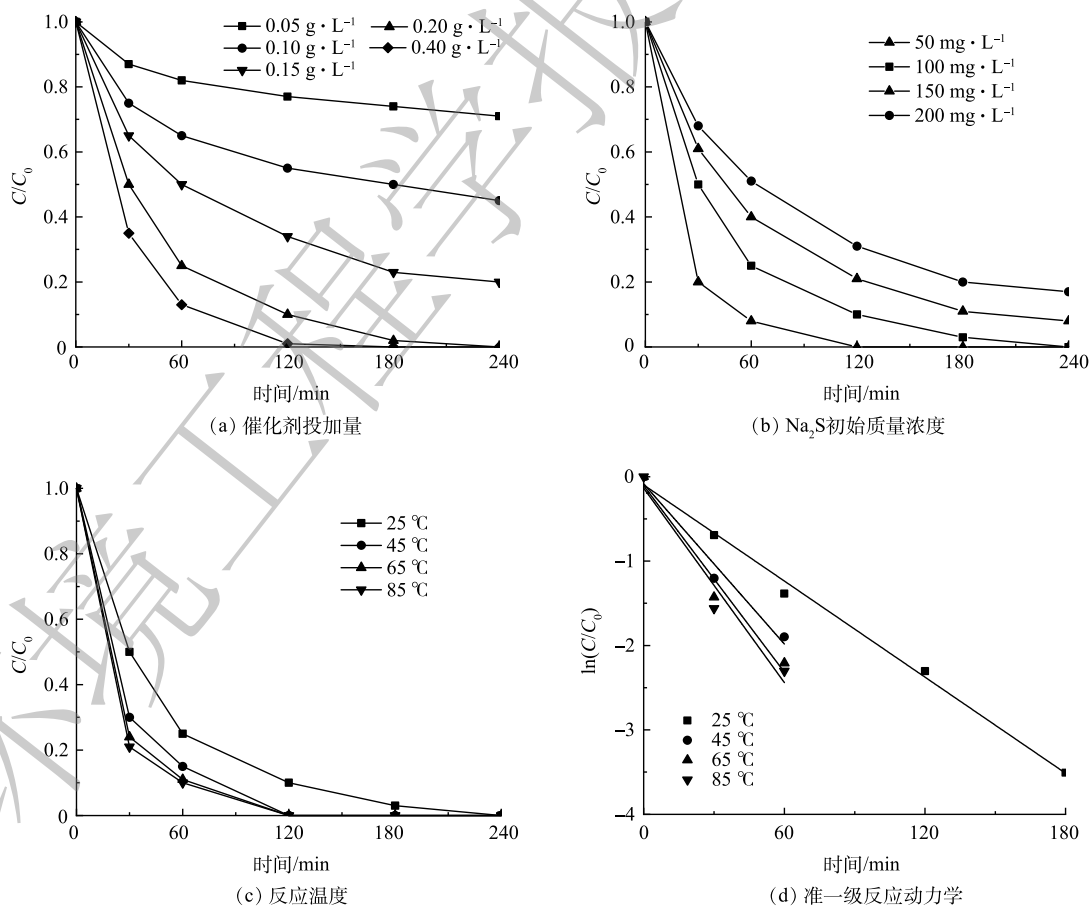
如图 4(a) 所示, 当催化剂投加量为  $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{Na}_2\text{S}$  的氧化去除率仅为 23%; 增大投加量至  $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{Na}_2\text{S}$  的去除率显著提升至 50% 和 78%; 继续增大投加量至  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{Na}_2\text{S}$  可被完全氧化。这主要归因于催化剂活性位点的增多。进一步增大催化剂投加量至  $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{Na}_2\text{S}$  的去除率则提升不大, 因此, 后续实验催化投加量采用  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 $\text{Na}_2\text{S}$  初始质量浓度对  $\text{Na}_2\text{S}$  去除率的影响如图 4(b) 所示。随着初始浓度的增加,  $\text{Na}_2\text{S}$  的去除率逐渐降低。这可能是由于催化剂上的反应活性位点不足。但即使  $\text{Na}_2\text{S}$  质量浓度高达  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  仍保持较好的催化氧化性能, 反应 240 min 内可去除 80%  $\text{Na}_2\text{S}$ 。当初始质量浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 反应 240 min 内  $\text{Na}_2\text{S}$  可被完全去除, 因此, 后续实验的  $\text{Na}_2\text{S}$  初始质量浓度设为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



注: 催化剂投加量  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Na}_2\text{S}$  质量浓度  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=10.4$

图 3  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  对  $\text{Na}_2\text{S}$  的去除

Fig. 3 Removal efficiency of  $\text{Na}_2\text{S}$  by  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$

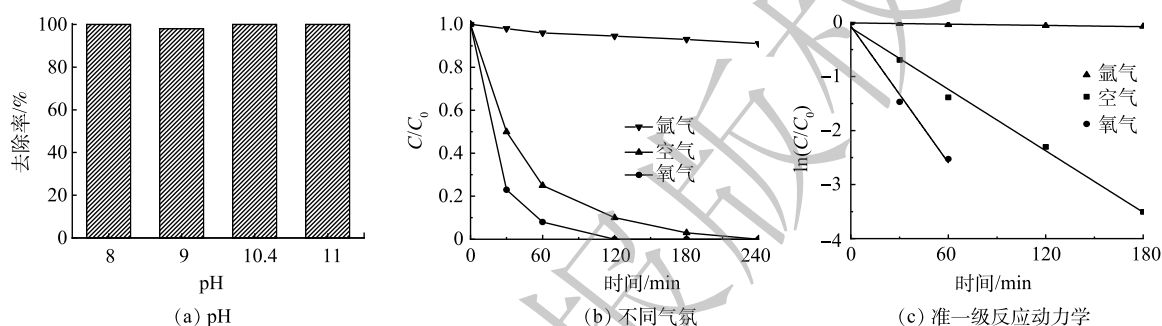


注: 催化剂投加量  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Na}_2\text{S}$  质量浓度  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=10.4$ 。

图 4 催化剂投加量、 $\text{Na}_2\text{S}$  初始浓度、反应温度对  $\text{Na}_2\text{S}$  去除率的影响

Fig. 4 Influence of catalyst dosage,  $\text{Na}_2\text{S}$  initial concentration and reaction temperature on  $\text{Na}_2\text{S}$  removal

不同反应温度对  $\text{Na}_2\text{S}$  去除率的影响及准一级动力学拟合速率如图 4(c)、图 4(d) 所示。当反应温度为 25、45 和 65  $^{\circ}\text{C}$  时, 反应速率分别为 0.019 0、0.031 6、0.036 7  $\text{min}^{-1}$ 。当继续升高温度至 85  $^{\circ}\text{C}$  时, 反应速率的提升并不明显。这表明, 此时反应已达到平衡, 温度不再继续影响反应去除速率<sup>[10]</sup>。因此, 后续实验均在室温 25  $^{\circ}\text{C}$  下进行。在 25  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  初始质量浓度为 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 催化剂投加量为 0.2  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 考察了初始 pH 对  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  催化氧化性能的影响。由图 5(a) 可见, 随着 pH 的升高, 反应 240 min 内  $\text{Na}_2\text{S}$  均可被完全去除。这表明  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  具有良好的适用性。在反应体系自然 pH(10.4) 下探究了不同反应气氛对  $\text{Na}_2\text{S}$  去除的影响。如图 5(b) 和图 5(c) 所示, 在氧气饱和条件下,  $\text{Na}_2\text{S}$  氧化速率为 3.87  $\text{min}^{-1}$ , 是空气的 91 倍 (0.042 1  $\text{min}^{-1}$ )。这说明氧气在反应体系中扮演着重要角色。向反应体系中通入足够的氩气排除氧气, 240 min 内  $\text{Na}_2\text{S}$  的去除率不超过 10%。这一结果进一步证实氧气在氧化中的关键作用。



注: 催化剂投加量  $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Na}_2\text{S}$  质量浓度  $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=10.4$ 。

图 5 pH 和反应气氛对  $\text{Na}_2\text{S}$  去除率的影响

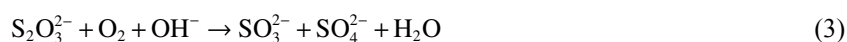
Fig. 5 Influence of pH and reaction atmosphere on  $\text{Na}_2\text{S}$  removal

#### 2.4 $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$ 循环利用性

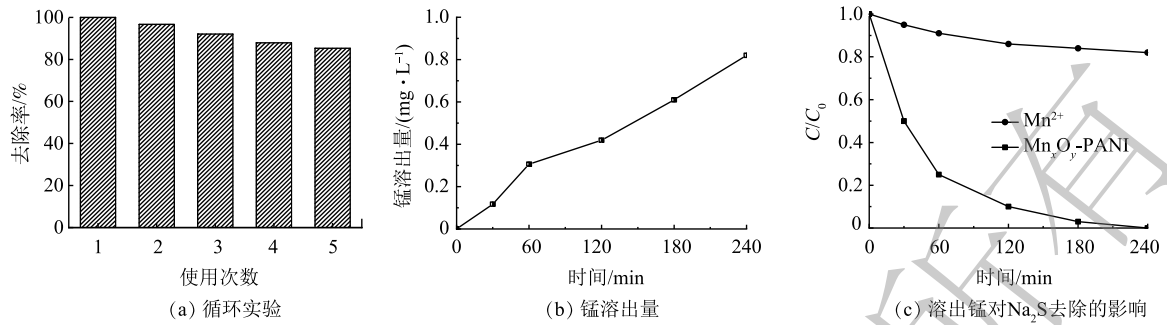
将反应后的催化剂在 60  $^{\circ}\text{C}$  下干燥后再重复利用, 以考察  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  的循环利用性。由图 6 可以看出, 催化剂连续重复使用 5 次后, 反应 240 min 内  $\text{Na}_2\text{S}$  的去除率仍可达 85%。这表明该催化剂具有良好的循环稳定性。 $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  催化氧化  $\text{Na}_2\text{S}$  反应过程中锰的溶出量变化如图 6(a) 所示。240 min 时溶液中锰离子含量为 0.82  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 未超过《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 中总锰最高允许排放质量浓度 1.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因此, 可认为不会对水体造成二次污染。采用同等锰含量的硫酸锰在相同条件下催化氧化  $\text{Na}_2\text{S}$ , 结果如图 6(b) 所示。反应 240 min 内  $\text{Na}_2\text{S}$  的去除率为 18%, 表明溶出的锰对  $\text{Na}_2\text{S}$  去除贡献并不大。

#### 2.5 $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$ 催化剂的选择性氧化

据文献报道<sup>[5,8,11]</sup>, 含硫废水处理体系中可能的含硫产物包括硫酸根 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、亚硫酸根 ( $\text{SO}_3^{2-}$ )、硫代硫酸根 ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) 以及单质硫 ( $\text{S}_0$ )。具体反应机制如式 (2)~式 (6) 所示。



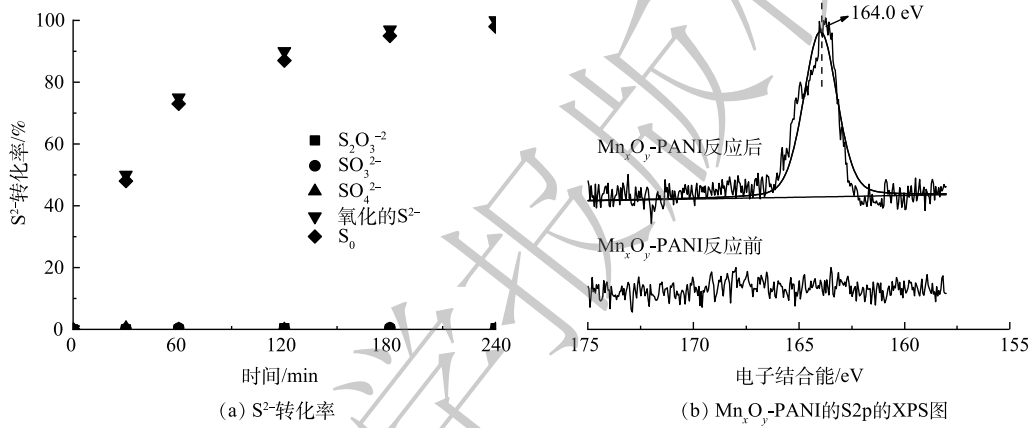
对反应后可能存在的各类含硫物种进行了测定, 结果如图 7(a) 所示。反应过程中并未检测到  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ , 而  $\text{S}^{2-}$  浓度随着时间的延长不断下降,  $\text{S}_0$  含量逐渐增多, 且反应 240 min 内  $\text{S}^{2-}$  几



注：催化剂投加量 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ；锰溶出量 $0.82\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $\text{Na}_2\text{S}$ 质量浓度 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $\text{pH}=10.4$ 。

图6  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  对  $\text{Na}_2\text{S}$  去除的循环实验、锰溶出量图和溶出锰对  $\text{Na}_2\text{S}$  去除的影响

Fig. 6 Reusability of  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  on  $\text{Na}_2\text{S}$  removal and influence of manganese leaching on  $\text{Na}_2\text{S}$  removal



注：催化剂投加量 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $\text{Na}_2\text{S}$ 质量浓度 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $\text{pH}=10.4$ 。

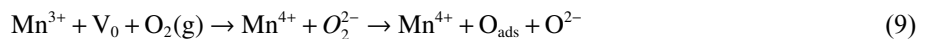
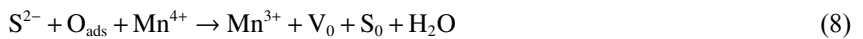
图7  $\text{S}^{2-}$  转化率和反应前后  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  的  $\text{S}2\text{p}$  轨道的 XPS 图

Fig. 7 Transformation rate of  $\text{S}^{2-}$  and XPS spectra of  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$

乎完全转化为  $\text{S}_0$ 。图7(b)为  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  反应前后  $\text{S}2\text{p}$  的 XPS 图谱。反应前催化剂图谱中未出现任何含硫物种信号峰，而反应后催化剂图谱中在  $164.0\text{ eV}$  处出现明显对应  $\text{S}_0$  的信号峰<sup>[28]</sup>，且并未出现对应其他含硫物种的信号峰，这证明  $\text{S}^{2-}$  最终已完全氧化为  $\text{S}_0$ 。反应生成的  $\text{S}_0$  可通过氯仿萃取与催化剂分离，将氯仿旋馏蒸发后可得到  $\text{S}_0$ 。

### 2.6 反应过程机制

催化剂上的缺电子金属离子有利于结合溶液中的富电子离子<sup>[29]</sup>，负载锰氧化物后的  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  对  $\text{S}^{2-}$  的吸附能力增强。反应物  $\text{S}^{2-}$  被吸附在活性位点上后，被催化剂上的  $\text{Mn}^{4+}$  和吸附的氧气氧化为  $\text{S}_0$ ， $\text{Mn}^{4+}$  转化为  $\text{Mn}^{3+}$ ，催化剂表面的氧空位又将  $\text{Mn}^{3+}$  重新氧化为  $\text{Mn}^{4+}$ ，从而实现  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  持续催化氧化  $\text{Na}_2\text{S}$ ，具体过程如式(7)~式(9)所示。 $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  反应前后  $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$  的 XPS 图谱如图8所示。在  $646.6\text{ eV}$  和  $642.9\text{ eV}$  处的峰归属于  $\text{Mn(IV)}$ ， $641.4\text{ eV}$  处的峰归属于  $\text{Mn(III)}$ 。反应前  $\text{Mn(IV)}$  和  $\text{Mn(III)}$  含量分别为  $75\%$  和  $25\%$ ，反应后  $\text{Mn(IV)}$  和  $\text{Mn(III)}$  含量分别为  $52\%$  和  $48\%$ ，这表明部分  $\text{Mn}^{4+}$  转化为  $\text{Mn}^{3+}$ 。



在这个过程中, 催化剂  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  上氮的含量也十分关键, 其主要作用表现在以下2个方面。1) 如图9(a)、图9(b)所示, PANI的N 1s的XPS图谱中在399.6 eV和401.6 eV处分别出现了对应吡咯氮和四价氮的信号峰<sup>[15]</sup>。此外,  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$ 的谱图中在398.2 eV处出现了对应吡啶氮的信号峰<sup>[15]</sup>。氧分子扩散到催化剂孔中更容易被缺陷位点的吡啶氮原子吸附<sup>[14]</sup>, 吡啶氮含量的增加使得  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  催化剂对氧分子吸附能力增强, 从而使催化氧化  $\text{S}^{2-}$  反应更易发生。2) 有研究<sup>[30]</sup>表明, 在碱性较强的情况下,  $\text{S}^{2-}$  氧化生成的  $\text{S}_0$  之间会通过相互作用生成以稳定的链状或者环状结构存在的聚硫化物 ( $\alpha\text{-S}_8$  分子); 在碱性较弱的情况下,  $\text{S}^{2-}$  氧化生成的  $\text{S}_0$  高度分散, 会被进一步氧化成更高价态的含硫化合物; 在酸性条件下,  $\text{S}^{2-}$  易转换成  $\text{H}_2\text{S}$  分子, 通常难以被  $\text{O}_2$  或其他氧化剂氧化至  $\text{S}_0$  或更高价态的含硫化合物。  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  催化氧化  $\text{S}^{2-}$  反应在通常碱性溶液中进行, 催化剂上的碱性含氮基团使得反应活性位点的局部碱性进一步增加。因此, 在  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  催化氧化  $\text{S}^{2-}$  的最终产物以  $\text{S}_0$  的形式稳定的存在于催化剂的孔隙中。图9(c)为  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  催化剂反应前后的XRD图谱。催化剂反应后的XRD图谱中出现了对应  $\alpha\text{-S}_8$  的特征衍射峰(JCPDS: 83-2284), 这表明反应后生成了  $\alpha\text{-S}_8$  分子<sup>[31]</sup>。  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  反应前后的拉曼图谱如图9(d)所示。反应后的图谱中在  $411\text{ cm}^{-1}$  和  $516\text{ cm}^{-1}$  处出现对应  $\text{S}_0$  的信号峰<sup>[32]</sup>, 这表明催化剂上  $\text{S}_0$  的存在。XRD、Raman 表征结果共同证明:  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  催化

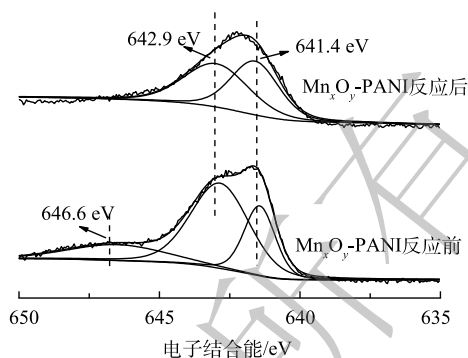


图8  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  反应前后的  $\text{Mn}2p_{3/2}$  的 XPS 图

Fig. 8 XPS spectra of fresh and used  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$

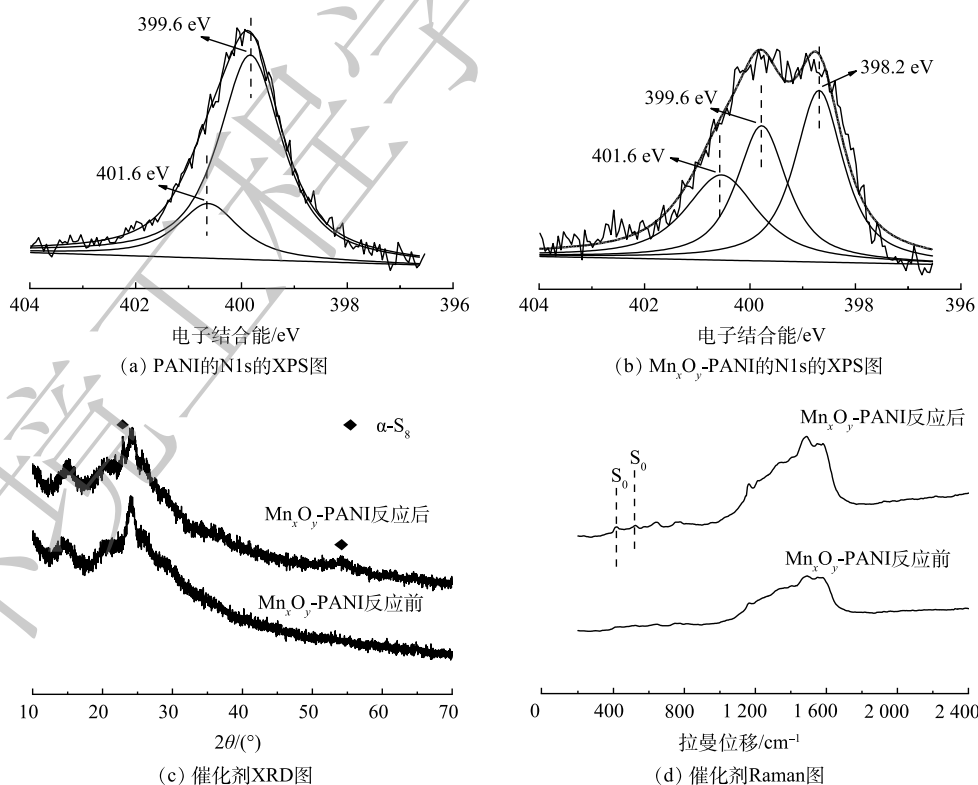


图9 PANI 和  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  的 XPS 图、 $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$  反应前后的 XRD、Raman 图

Fig. 9 XPS spectra of PANI and  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$ , XRD patterns and Raman spectra of fresh and used  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-PANI}$



氧化  $S^{2-}$  的最终产物  $S_0$  已在催化剂上稳定存在。

### 3 结论

1) 以聚苯胺 (PANI) 为载体, 以高锰酸钾为前驱体, 通过化学浸渍法制备了  $Mn_xO_y$ -PANI 催化剂; XRD、FTIR、XPS 和 SEM 表征结果表明, 锰氧化物已成功负载到 PANI 表面。

2) 在常温、常压下, 以空气为氧化剂,  $Mn_xO_y$ -PANI 催化剂投加量为  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 催化氧化初始质量浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{S}$  模拟废水, 在反应 240 min 内,  $\text{Na}_2\text{S}$  的去除率达到 100%。同时, 该催化剂具有较好的循环稳定性, 连续循环 5 次后,  $\text{Na}_2\text{S}$  去除率未见明显下降。

3)  $Mn_xO_y$ -PANI 对  $\text{Na}_2\text{S}$  的氧化表现出较高的催化活性和选择性。这得益于催化剂上的  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  氧化还原对和表面含氮基团。催化剂表面的含氮基团一方面能够增强对氧气的吸附能力, 协同  $Mn^{4+}$  氧化  $S^{2-}$ ; 另一方面起可增强反应活性位点局部碱性, 催化氧化  $S^{2-}$  并生成难以被进一步氧化的聚硫化物, 最后以  $S_0$  的形式稳定存在于系统中。

### 参考文献

- [1] 卢信, 冯紫艳, 商景阁, 等. 不同有机基质诱发的水体黑臭及主要致臭物(VOSCs)产生机制研究[J]. 环境科学, 2012, 33(9): 3152-3159.
- [2] 王兵, 王丹, 李永涛, 等. 基于单质硫回收的高含硫废水氧化[J]. 环境工程学报, 2015, 9(11): 5408-5414.
- [3] 杨德敏, 袁建梅, 谢崇文, 等. 气田高浓度含硫废水的化学氧化处理[J]. 环境工程学报, 2014, 8(11): 4757-4761.
- [4] 龚文莉. 浅析制革工业废水处理的技术现状[J]. 广东化工, 2012, 39(2): 136-141.
- [5] 魏世林. 制革废水中的硫化物对环境的污染及其治理方法[J]. 中国皮革, 2003, 32(1): 3-5.
- [6] DINH V N, DINH B N, THI M T, et al. The oxidation of sulfur-containing compounds using heterogeneous catalysts of transition metal oxides deposited on the polymeric matrix[J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 45(5): 2316-2321.
- [7] 苏帝翰, 王春华, 周加境, 等. 氧化锰/AT复合吸附材料去除废水中硫化物的研[J]. 中国皮革, 2013, 42(23): 24-28.
- [8] 林奇, 樊欣蕊, 邹丽蓉. 含硫废水处理技术的研究进展[J]. 油气田环境保护, 2020, 30(5): 27-30.
- [9] 罗瑶, 李珊, 谭文峰, 等. 水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素[J]. 环境科学, 2016, 37(4): 1539-1545.
- [10] 郭二亮, 崔雯瑶, 吴迪, 等.  $MnO_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的制备及催化空气氧化处理制革含硫废水[J]. 中国皮革, 2019, 48(2): 36-42.
- [11] NHI B D, MARATOVICH A R, GARIPOVN A A, et al. Investigation of factors influencing sodium sulfide oxidation in the presence of polymeric heterogeneous catalysts of transition metal oxides[J]. Journal of Sulfur Chemistry, 2013, 35(1): 74-85.
- [12] LIAO X, HU Z, MA L, et al. Cu location onto spherical  $\text{SiO}_2@Mn$  make a profound difference for catalytic oxidative removal  $\text{Na}_2\text{S}$  in waste water with air as an oxidant at ambient conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 280-294.
- [13] 王瑀婷. 制革污水处理方法研究进展[J]. 当代化工研究, 2017, 5(1): 58-59.
- [14] SUN F, LIU J, CHEN H, et al. Nitrogen-rich mesoporous carbons: Highly efficient, regenerable metal-free catalysts for low-temperature oxidation of  $\text{H}_2\text{S}$ [J]. ACS Catalysis, 2013, 3(5): 862-870.
- [15] YANG C, YE H F, BYUN J, et al. N-rich carbon catalysts with economic feasibility for the selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(19): 12621-12630.
- [16] LI S Y, GU Q Q, CAO N, et al. Defect enriched N-doped carbon nanoflakes as robust carbocatalysts for  $\text{H}_2\text{S}$  selective oxidation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(18): 8892-8902.
- [17] XIONG W, WANG Z N, HE S L, et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes as a highly active metal-free catalyst for nitrobenzene hydrogenation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 260: 118105.
- [18] CHEN Q J, WANG Z, LONG D H, et al. Role of pore structure of activated carbon fibers in the catalytic oxidation of  $\text{H}_2\text{S}$ [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(7): 3152-3159.
- [19] LIU Y F, DUONG-VIET C, LUO J J, et al. One-pot synthesis of a nitrogen-doped carbon composite by electrospinning as a metal-free catalyst for oxidation of  $\text{H}_2\text{S}$  to sulfur[J]. Chemcatchem, 2015, 7(18): 2957-2964.
- [20] ZANG Z X, WANG J T, LI W C, et al. Millimeter-sized mesoporous carbon spheres for highly efficient catalytic oxidation of hydrogen sulfide at room temperature[J]. Carbon, 2016, 96: 608-615.
- [21] BA H, LIU Y F, LAI T P, et al. A highly N-doped carbon phase "dressing" of macroscopic supports for catalytic applications[J]. Chemical Communications, 2015, 51(76): 14393-14396.
- [22] DUONG-VIET C, BA H, EL-BERRICHI Z, et al. Silicon carbide foam

- as a porous support platform for catalytic applications[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(5): 4285-4299.
- [23] WANG S M, SHANG J Y, WANG Q G, et al. Enhanced electrochemical performance by strongly anchoring highly crystalline polyaniline on multiwalled carbon nanotubes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(50): 43939-43949.
- [24] LIU J N, JIA Q H, LONG J L, et al. Amorphous NiO as co-catalyst for enhanced visible-light-driven hydrogen generation over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 222: 35-43.
- [25] FENG L, YUAN G, XIAO L, et al. Biochar Modified by nano-manganese dioxide as adsorbent and oxidant for oxytetracycline[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 107(2): 269-275.
- [26] WANG J W, YUAN Y F, ZHNG D, et al. Constructing metal-organic framework-derived Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multishelled hollow nanospheres for high-performance cathode of aqueous zinc-ion batteries[J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(43): 435401.
- [27] DINH V C, PO-CHANG W, LO-I C, CHIA-HUNG H, et al. Active MnO<sub>2</sub>/biochar composite for efficient As(III) removal: Insight into the mechanisms of redox transformation and adsorption[J]. *Water Research*, 2021, 188: 116495.
- [28] ZHENG X, L Y, ZHNG Y, et al. Highly efficient porous Fe<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> with three-dimensional hierarchical nanoflower morphology for H<sub>2</sub>S-Selective oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(7): 3968-3983.
- [29] NHI B D, MARATOVICH A R, GARIPOVNA A A, et al. Investigation of factors influencing sodium sulfide oxidation in the presence of polymeric heterogeneous catalysts of transition metal oxides[J]. *Journal of Sulfur Chemistry*, 2014, 35(1): 74-85.
- [30] 左宋林, 刘斌. 活性炭深度脱除硫化氢的研究进展[J]. *林业工程学报*, 2021, 6: 1-12.
- [31] GAO T, SHI Y, LIU F, et al. Oxidation process of dissolvable sulfide by synthesized todorokite in aqueous systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 290: 106-116.
- [32] LI M Y, FU K, WANG Z X, et al. Enhanced adsorption of polysulfides on carbon nanotubes/boron nitride fibers for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2020, 26(72): 17567-17573.

(责任编辑: 曲娜)

## Efficiency and mechanism of sulfide selective oxidation by manganese oxides supported polyaniline

YU Youzhang, YANG Wei, PAN Honghui, WANG Bo, ZHANG Yanrong\*

School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

\*Corresponding author, E-mail: yanrong\_zhang@hust.edu.cn

**Abstract** An effective progress has been made for sulfide wastewater treatment technology development, but the recovery of sulfur resources is hard to be achieved while alleviating environmental pollution. Here a manganese oxides supported polyaniline material(Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-PANI) was prepared by a chemical impregnation method. XRD, FTIR, XPS and SEM results indicated that manganese oxides were successfully loaded on the polyaniline substrate. When air was taken as the oxidant, effect of catalyst on sulfide wastewater (Na<sub>2</sub>S as simulated contaminant) selective oxidation was investigated. The results demonstrated that Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-PANI catalyst had an excellent catalytic activity and selectivity on Na<sub>2</sub>S oxidation. When the catalyst dosage was 0.2 g·L<sup>-1</sup> and the initial Na<sub>2</sub>S concentration was 100 mg·L<sup>-1</sup>, S<sup>2-</sup> could be completely oxidized to element sulfur(S<sub>0</sub>) within 240 minutes. S<sub>0</sub> existence on catalyst was confirmed by XPS, XRD and Raman detection of used Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-PANI. Besides, the influences of catalyst dosage, reaction temperature, initial Na<sub>2</sub>S concentration, initial pH and different reaction atmospheres on the catalytic oxidation of Na<sub>2</sub>S were studied. Cycling experiments suggested that Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-PANI had a superior stability. Finally, the possible mechanism of selective oxidation was proposed, providing a new insight into the treatment and recovery technology of sulfide wastewater.

**Keywords** manganese oxides; polyaniline; selective oxidation; elemental sulfur