

# PVDF@Mn(SA)臭氧催化分离膜的制备及高效去除四环素的研究

庞雪微<sup>1</sup>, 李丽丽<sup>2</sup>, 赵焕新<sup>1,3\*</sup>, 于慧鑫<sup>1,3</sup>, 吴丹<sup>1,3</sup>

(1. 沈阳化工大学 环境与安全工程学院, 沈阳 110142;

2. 朝阳市生态环境事务服务中心, 朝阳 122000;

3. 沈阳市化工污染防治重点实验室, 沈阳 110142)

**摘要:** 针对水中四环素(TC)难以高效去除的问题,本研究以咖啡渣衍生的 N 掺杂生物炭为载体,构建单原子 Mn[Mn(SA)]催化剂,并负载于 PVDF 膜制备一体化臭氧催化分离膜[PVDF@Mn(SA)],用于处理水中 TC。实验结果表明,PVDF@10%Mn(SA)膜在操作压力为 0.1 MPa 和 O<sub>3</sub> 流量为 0.1 L/min 条件下,20 min 内对 TC(20 mg/L)的去除率接近 100%,效率远高于单独臭氧催化氧化(34.1%)与膜分离(12.2%)去除率之和,表现出显著的协同效应。该膜在含腐植酸(HA)水样中连续运行 120 min 后,通量仅衰减 5.5%,抗污染性能优异。机理研究表明,非自由基途径(<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 和电子转移)与自由基( $\cdot$ OH 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>)途径共同对去除 TC 起作用。该膜在自来水/地表水中仍能保持 88%以上的 TC 去除率,且循环 5 次后性能稳定(去除率>90%)。本研究为抗生素废水处理提供了高效、低成本的催化膜技术,兼具良好的实际应用潜力。

**关键词:** PVDF 催化分离膜; 臭氧氧化; 单原子 Mn; 四环素

**中图分类号:** X52; TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)05-0073-13

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.008

中国是世界上最大的抗生素生产国和消费国之一,年产量约 21 万吨<sup>[1]</sup>。四环素(TC)作为使用最广泛的抗生素之一,因价格低廉、使用方便且副作用相对较小而广泛应用于水产养殖和畜牧业。然而,TC 性质稳定,且对水生生物有显著的毒性作用<sup>[2]</sup>。通常,沉淀、絮凝等传统技术不能有效去除 TC<sup>[3]</sup>。因此,开发一种对水中 TC 有效的控制技术尤为重要。

膜分离技术因高效的分离特性而在水处理中得

到广泛应用<sup>[4]</sup>。然而,传统的膜分离技术仅依靠物理筛分并不能彻底降解污染物。并且,对分子尺寸小于膜孔径的小分子有机污染物处理能力有限。高级氧化技术(AOPs)在处理难降解有机污染物领域得到广泛研究<sup>[5]</sup>。其中臭氧催化氧化技术因氧化性强、易于操作和无化学残留物等优势成为一种广泛使用的 AOPs<sup>[6]</sup>。其利用催化剂加速将臭氧分解为高活性物质如 $\cdot$ OH,从而提高有机污染物的降解

收稿日期: 2025-04-28; 修改稿收到日期: 2025-07-01

基金项目: 兴辽英才计划青年拔尖人才项目(XLYC2403153); 2025 辽宁省应用基础研究计划项目(2025JH2/101330012); 2024 年沈阳市社会治理科技专项(24-213-3-02); 沈阳化工大学科技重点项目(2023DB001)

第一作者简介: 庞雪微(1999-),女,辽宁锦州人,硕士研究生,主要研究方向为高级氧化。\* 通讯作者, E-mail: zhaohuanxin@syuct.edu.cn

引用本文: 庞雪微,李丽丽,赵焕新,等. PVDF@Mn(SA)臭氧催化分离膜的制备及高效去除四环素的研究[J]. 膜科学与技术,2025,45(5):73-85.

Citation: Pang X W, Li L L, Zhao H X, et al. Preparation of PVDF@Mn(SA) ozone-catalyzed separation membranes and efficient removal of tetracycline[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(5): 73-85.

能力。Li 等<sup>[7]</sup>研究发现在双氯芬酸的降解实验中,臭氧催化氧化的总有机碳(TOC)去除率比单纯臭氧氧化高出两倍。臭氧催化氧化虽能有效降解有机污染物,但仍面临气-液-固界面的传质速率有限和催化剂回收困难等问题<sup>[8]</sup>。将臭氧催化氧化与膜分离技术耦合能够有效解决上述问题。膜过滤过程能够促进传质,膜基底作为催化剂载体解决了粉体催化剂的回收问题。Bai 等<sup>[9]</sup>以  $MgAl_2O_4$  为功能层制备了臭氧催化陶瓷膜处理布洛芬。Yechezkel 等<sup>[10]</sup>制备了  $MnO_2$  改性聚二甲基硅氧烷臭氧催化膜原位修复地下水。然而,功能层的臭氧催化效率不足会影响臭氧催化膜的性能,制约其应用。

单原子(SA)催化剂(SACs)因具有超高的原子利用率、充分暴露的活性位点等优势,已经在催化领域被广泛研究<sup>[11]</sup>。Mn 已经被证实是一种能够高效催化臭氧氧化的过渡金属元素。因此,以单原子 Mn[Mn(SA)] 构建臭氧催化氧化膜能够显著提升臭氧催化效率,进而提高水处理性能。然而,SACs 的活性受负载量和配位环境影响。因此,选择合适的方式将 Mn(SA) 负载于分离膜上,对催化分离膜的性能至关重要。杂原子掺杂的碳材料,因杂原子可固定在碳材料的缺陷位点上作为稳定金属原子的中心,调节金属原子的电子结构实现其高负载量,可作为构建 SACs 的良好载体<sup>[12]</sup>。N 掺杂碳不仅能增加碳材料的活性位点还能加速电荷转移<sup>[13]</sup>,进一步提高臭氧催化氧化的效率。在众多碳材料中,生物炭具有丰富的羟基(-OH),可以通过氢键促进金属原子的分散并有效抑制金属颗粒聚集<sup>[14]</sup>。此外,生物炭储量丰富、价格低廉、制备简单。

综上,本研究以咖啡渣衍生的 N 掺杂生物炭为载体,合成了 Mn(SA) 催化剂,并将其作为功能活性组分负载于 PVDF 分离膜,制备了 PVDF@Mn(SA) 臭氧催化分离膜。优化了臭氧催化分离膜的最佳制备条件,以 TC 为目标污染物评价了催化膜对抗生素的处理性能,提出并验证了 TC 去除机理。本研究为抗生素废水处理提供了可行策略。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

四水氯化锰( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ )、氢氧化钠(NaOH)、无水硫酸钠( $Na_2SO_4$ )、叔丁醇(TBA)、对苯醌(*p*-BQ)、硫酸( $H_2SO_4$ )、碳酸钾( $K_2CO_3$ )、硫代硫酸钠( $Na_2S_2O_3$ )和碳酸氢钠( $NaHCO_3$ )购自天津

大茂化学试剂厂;双氰胺( $C_2H_4N_4$ )、*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、*L*-组氨酸(*L*-histidine)购自上海麦克林生化有限公司;无水磷酸二氢钠( $NaH_2PO_4$ )、聚偏氟乙烯(PVDF)、甲基苯基亚砷(PMSO)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO)和 2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)购自国药集团化学试剂公司;氯化钠(NaCl)购自成都科龙化学试剂厂;碘化钾(KI)购自天津科美欧化学试剂有限公司;TC 购自北京百拓科技有限公司;咖啡豆购自沈阳本地,咖啡渣由球磨机进一步磨成粉末。

### 1.2 催化膜的制备

#### 1) Mn(SA)的制备

首先将  $C_2H_4N_4$  与  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  按 25 : 1 的质量比分散在去离子水中搅拌 12 h。将所得样品干燥后放入石英舟中,于 550 °C、5 °C/min 下碳化 2 h,最终得到棕色粉末。同时将咖啡渣与  $K_2CO_3$  按 1 : 1 的质量比分散在去离子水中搅拌 10 h。干燥后,所得产物以 4 °C/min 的升温速率在 400 °C 氮气( $N_2$ )条件下碳化 2 h,最终得到生物炭载体(CG)。随后,将棕色粉末与 CG 按 3 : 1 的质量比充分混合研磨 30 min。然后将所得前驱体以 10 °C/min 的升温速率在 700 °C  $N_2$  条件下碳化 2 h,得到 Mn(SA)。

#### 2) PVDF@*x*Mn(SA)催化膜的制备

将 1.6 g PVDF 与一定比例的 Mn(SA) 分散在一定量的 NMP 中搅拌 6~8 h 直至分散均匀。然后使用真空泵抽去多余气泡形成铸膜液。将铸膜液倒在玻璃板上,并使用 300 μm 浇注刀均匀涂抹,30 s 后浸入 20 °C 去离子水中凝固 24 h,得到催化膜。根据加入 Mn(SA) 的质量分数分别命名为 PVDF 和 PVDF@*x*Mn(SA) (*x* = 5%、10%、15%, 质量分数)。用 CG 替换 Mn(SA),按相同步骤制备 PVDF@CG 催化膜。

### 1.3 膜的表征

使用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LV, 日本)和高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM, JEM-ARM200F, 日本)观察催化膜的形貌,X 射线能量色散光谱(EDS)分析催化膜表面的元素组成。采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, 德国)分析催化膜的晶体结构。采用傅里叶变换红外光谱(FTIR, Bruker, 德国)测定催化膜表面的官能团。采用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi, 中国)分析催化膜中元素的化学

状态。

### 1.4 催化膜处理 TC 废水的性能研究

图1为实验装置示意图。将制备的PVDF@Mn(SA)催化膜固定在膜组件中,臭氧发生器产生的 $O_3$ 以0.1 L/min的速率通过曝气头进入500 mL的TC溶液(20 mg/L)中,将溶解 $O_3$ 的TC溶液在0.1 MPa的操作压力下通过催化膜。过滤前,用去离子水预压催化膜30 min,直到膜通量稳定。过滤处理TC过程中,在一定时间间隔时取1 mL滤出液,加入50  $\mu$ L的 $Na_2S_2O_3$ (0.1 mol/L)快速淬灭反应,然后通过高效液相色谱(HPLC)用C18柱(5  $\mu$ m,150 mm $\times$ 4.6 mm)检测TC的浓度。采用总有机碳分析仪(TOC,日本岛津TOC-VCPH)测

定污染物溶液的TOC。未反应的 $O_3$ 气体在装有5% KI溶液的洗气瓶中捕获,水中 $O_3$ 浓度通过碘量法测量。所有实验均进行3次,取平均值。膜通量的计算如式(1)。反应速率常数( $k_{obs}$ )通过式(2)的伪一阶动力学模型得出。

$$J = V / (At) \quad (1)$$

式中: $J$ 为膜的瞬时通量,L/( $m^2 \cdot h$ ); $V$ 为单位时间内滤出液体的体积,L; $A$ 为膜的有效过滤面积, $m^2$ ; $t$ 为透过时间,h。

$$-\ln(C/C_0) = k_{obs}t \quad (2)$$

式中: $C$ 和 $C_0$ 分别为反应时间为 $t$ 时刻和初始状态时反应物的质量浓度,mg/L; $k_{obs}$ 为反应速率常数, $min^{-1}$ ; $t$ 为反应时间,min。

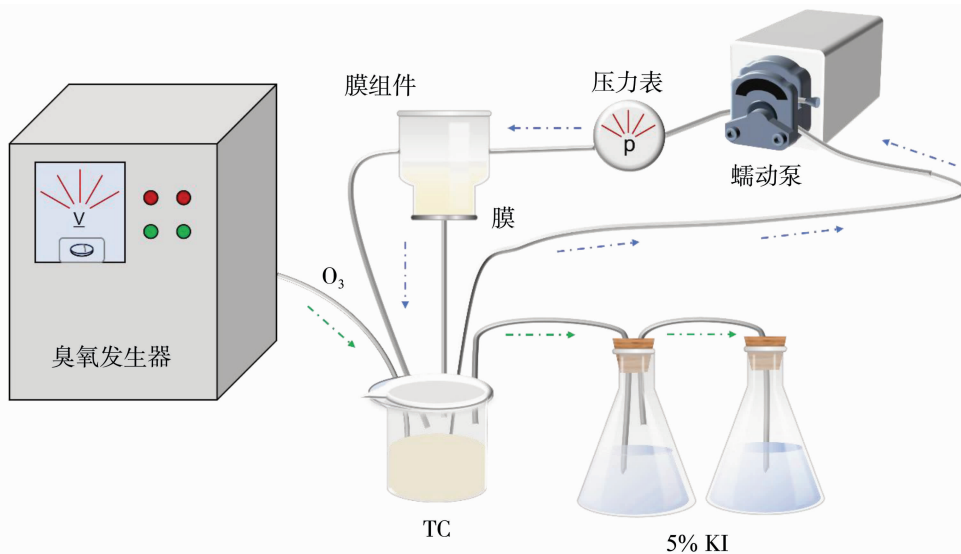


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

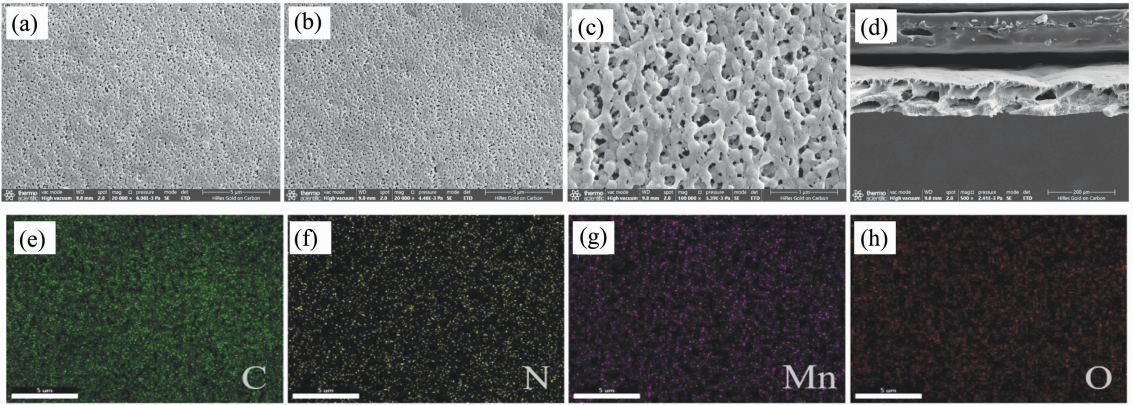
## 2 结果与讨论

### 2.1 催化膜表征结果分析

利用SEM对膜表面和截面的结构和形貌进行了表征。图2(a)和2(b)分别显示了纯PVDF膜和PVDF@10%Mn(SA)催化膜的放大20 000倍的表面,图2(c)为PVDF@10%Mn(SA)催化膜的放大100 000倍的表面。可以看到,Mn(SA)引入后,膜表面形貌并没有发生明显变化。PVDF@10%Mn(SA)催化膜截面呈均匀分布的指状孔隙结构,如图2(d)所示。该结构可以促进污染物通过孔通道快速转移到活性位点,从而提高传质效率<sup>[15]</sup>。此外,利用EDS对催化膜表面元素分布进行分析。如图2(e)~2(h)所示,C、N、O和Mn元素均匀地分散在

PVDF@10%Mn(SA)催化膜的表面。HAADF-STEM用于观察Mn的原子分散,如图3所示,Mn以单个原子的大小分散在N掺杂生物炭载体中,没有观察到明显的聚集体,这表明Mn是以单个原子而非颗粒形式存在的。

如图4(a)所示,纯PVDF膜和PVDF@10%Mn(SA)膜的衍射峰大致相同。在18.5°、20.5°和26.6°观察到的衍射峰,分别对应于 $\alpha$ 相PVDF的(100)、(020)和(021)面<sup>[16]</sup>;在21.4°处观察到的衍射峰对应于 $\beta$ 相PVDF的(110)面<sup>[17]</sup>。在PVDF@10%Mn(SA)催化膜图谱中观察到26.6°处的衍射峰显著增强,归因于Mn(SA)中石墨碳的(002)晶面( $2\theta=26.6^\circ$ )的特征衍射峰<sup>[18]</sup>。此外,没有检测到与Mn基金属或金属氧化物相关的衍射峰。



(a)、(b) PVDF 膜和 PVDF@10%Mn(SA)膜的表面 SEM 图像；(c) PVDF@10%Mn(SA)膜的表面高倍数 SEM 图像；(d) PVDF@10%Mn(SA)膜横截面 SEM 图像；(e)~(h) PVDF@10%Mn(SA)膜表面 C、N、Mn、O 的 EDS 分布

图 2 膜的表面和横截面 SEM 图像[(a)~(d)]；C、N、Mn 和 O 的 EDS 分布[(e)~(h)]

Fig. 2 SEM images of the surface sectional and cross sectional of membranes[(a)~(d)]；

EDS elemental mappings of C, N, Mn and O [(e)~(h)]

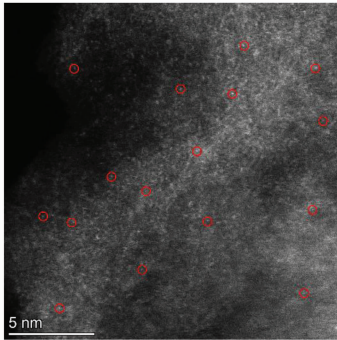


图 3 PVDF@10%Mn(SA)膜的 HAADF-STEM 图

Fig. 3 HAADF-STEM images of PVDF@10%Mn(SA) membrane

FTIR 是分析表面官能团的有效方法。如图 4(b)所示, PVDF 膜与 PVDF@10%Mn(SA)催化膜的 FTIR 光谱具有相似的吸收峰。在  $1401\text{ cm}^{-1}$  和  $874\text{ cm}^{-1}$  处观察到属于烷烃的 C-H 拉伸振动峰, 在  $1173\text{ cm}^{-1}$  和  $838\text{ cm}^{-1}$  处观察到属于烷基卤化物的 C-F 拉伸振动峰, 在  $1073\text{ cm}^{-1}$  处观察到聚合物主链的 C-C 拉伸振动峰, 皆为 PVDF 的典型峰<sup>[19]</sup>。此外,  $2926\sim 3056\text{ cm}^{-1}$  处的弱峰属于 O-H 拉伸振动<sup>[20]</sup>。PVDF@10%Mn(SA)催化膜的红外光谱中未发现明显的 Mn 基化合物特征峰。

为了表征催化膜中的元素化学状态, 进行了 XPS 分析。图 4(c)、4(d)显示了催化膜的 XPS 全谱。与纯 PVDF 膜相比, 在 PVDF@xMn(SA)催化膜上观察到了 Mn 和 N 的特征峰, 说明 Mn(SA)成功掺杂 PVDF。XRD 和 FTIR 均没有在 PVDF@xMn(SA)催化膜中检测到 Mn 金属颗粒和 Mn 基

化合物的特征峰。然而, EDS 结果与 XPS 结果都证明了 Mn 元素存在于 PVDF@xMn(SA)催化膜中, 说明 Mn 只能以单原子的形式存在于催化膜中。此外, HAADF-STEM 直接观察到了单原子 Mn。这些表征结果共同表明 Mn(SA)成功负载于 PVDF 膜。

## 2.2 催化膜性能的考察

### 2.2.1 纯水通量

图 5(a)为 PVDF 膜与三种不同 Mn(SA)掺杂量的 PVDF@xMn(SA)催化膜的纯水通量-压力关系图。随着 Mn(SA)的掺杂量逐渐增加, 催化膜纯水通量逐渐下降。与 PVDF 膜相比, Mn(SA)掺杂量为 5%、10%、15% 的 PVDF@xMn(SA)催化膜的纯水通量分别下降了 5.61%、9.18%、13.27%。这是因为掺杂的 Mn(SA)越多, 对膜孔造成的堵塞就会越严重, 从而使膜阻力增加, 导致膜纯水通量的下降。此外, 随着驱动压力的增加, 可观察到膜通量呈现出上升的趋势。膜通量增加, 水力停留时间相应缩短, 可能会对污染物去除造成负面影响。同时, 驱动压力的增加也会增加能耗, 因此, 本研究选用驱动压力 0.1 MPa 进行后续实验和分析。

### 2.2.2 对 TC 的去除能力

为了研究 PVDF@xMn(SA)催化膜的处理性能, 以 TC 为目标污染物进行测试。如图 5(b)~5(d), 单纯 PVDF 膜和单纯催化分离膜对 TC 去除的贡献皆可忽略不计, 其中单纯催化分离膜对 TC 的去除率略高于单纯 PVDF 膜, 归因于催化分离膜的活性组分功能层加强了对 TC 的吸附。单纯 O<sub>3</sub> 存

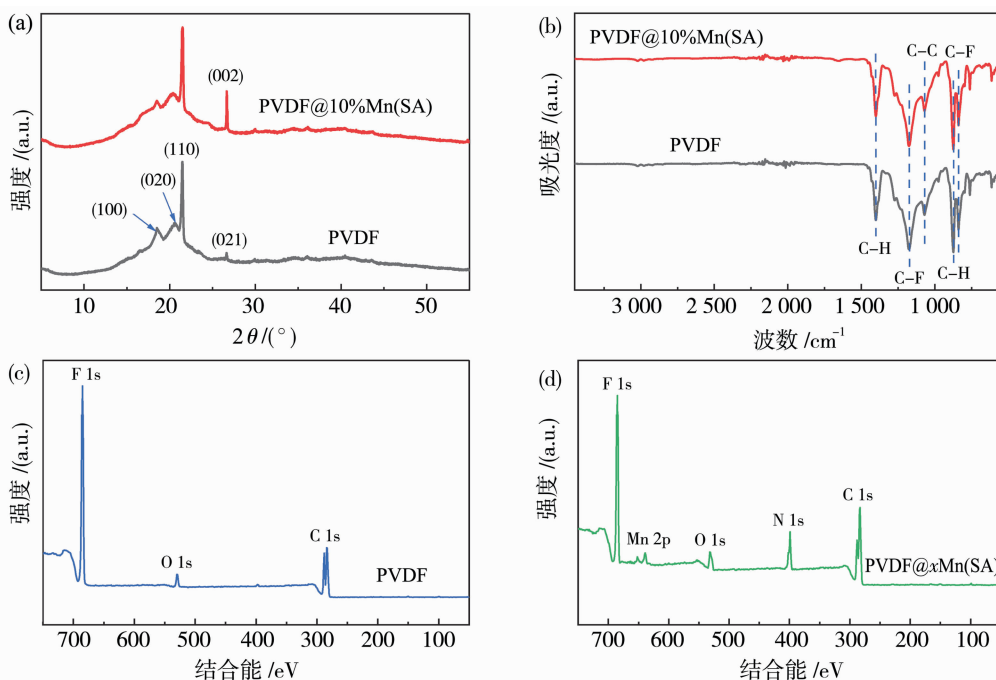


图 4 XRD 图谱(a);FTIR 光谱(b);纯 PVDF 膜与催化膜的 XPS 全谱[(c)~(d)]

Fig. 4 XRD spectra (a); FTIR spectra (b); full XPS spectra of pure PVDF and catalytic membrane[(c)~(d)]

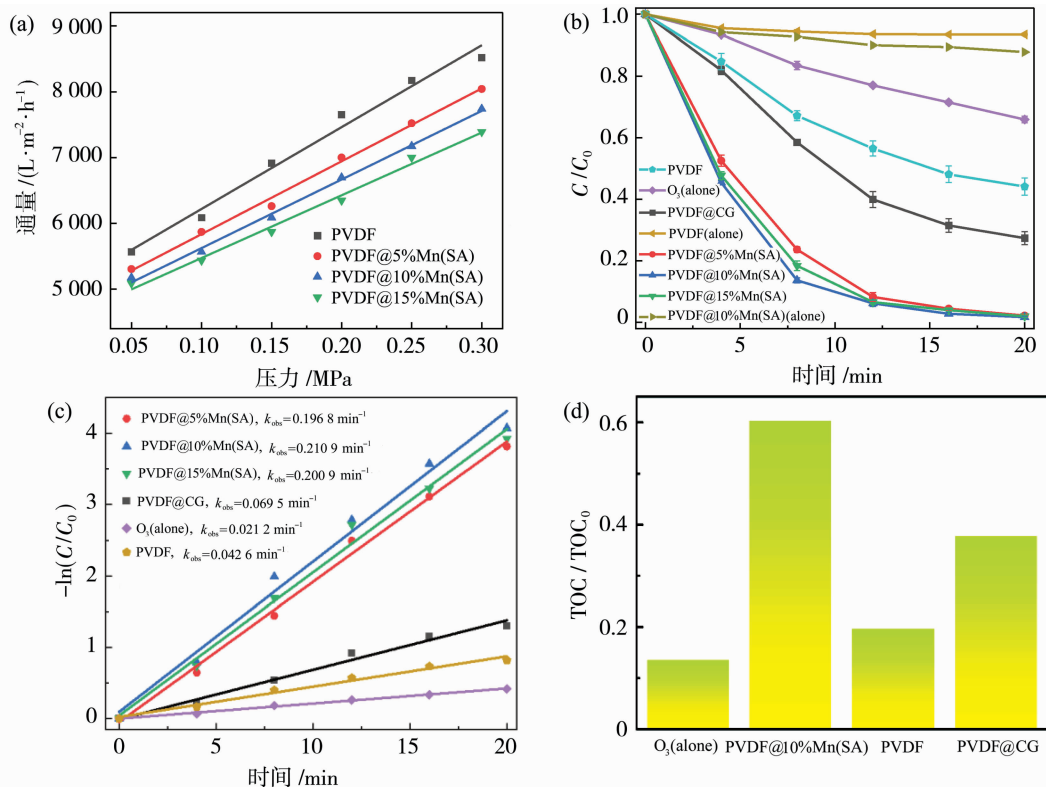


图 5 PVDF@xMn(SA)膜的纯水通量(a);不同催化膜对 TC 的去除率和动力学常数[(b)、(c)];TOC 去除率 (臭氧流量=0.1 L/min,压力=0.1 MPa,臭氧剂量=7.3 mg/L,温度=20 °C,[TC<sub>0</sub>]=20 mg/L,pH=7)(d)

Fig. 5 Pure water flux of PVDF@xMn(SA) membrane (a); TC removal rates and the kinetic constants for TC removal with different catalytic membranes [(b),(c)]; TOC removal rates ([O<sub>3</sub> flow rate]=0.1 L/min; [pressure]=0.1 MPa; [O<sub>3</sub> dose]=7.3 mg/L; [temp]=20 °C; [TC<sub>0</sub>]=20 mg/L; [pH]=7) (d)

在情况下仅能去除 34.1% 的 TC, 在 PVDF 膜过滤时通入 O<sub>3</sub> 去除了 55.9% 的 TC, 归因于 O<sub>3</sub> 氧化与膜分离的协同作用。PVDF@CG 膜进一步提升 TC 的去除率至 72.7%, 这可能归因于生物炭表面具有一定数量的官能团催化臭氧从而提高了 TC 的去除率。修饰了 Mn(SA) 的催化膜处理能力大幅提升, 可在相同时间 (20 min) 内约 100% 去除 TC, TOC 去除率高达 60.2%, 相应的  $k_{\text{obs}}$  为  $0.2109 \text{ min}^{-1}$ 。这是由于 Mn(SA) 高效催化臭氧产生更多的活性氧物种 (ROS), 有助于 TC 的降解。其中 PVDF@10%Mn(SA) 催化膜的 TC 去除效果最好。这是由于当 Mn(SA) 掺杂量较少时催化膜的活性位点不足, 而掺杂量较多时会导致产生的过量的 ROS 淬灭。本研究选用 PVDF@10%Mn(SA) 催化膜进行后续实验。

## 2.3 不同参数对 TC 去除的影响

### 2.3.1 O<sub>3</sub> 流量

如图 6(a)、6(b) 所示, 随着 O<sub>3</sub> 流量逐渐增加, TC 的去除率由 98.3% 增加到 99.5%, 呈现出上升趋势。然而, 当 O<sub>3</sub> 流量从 0.3 L/min 增加到 0.4 L/min 时, TC 的去除率由 99.4% 增加到 99.5%, 没有显著增加。原因可能是催化功能层能够提供的活性中心数量是一定的, 致使过量的臭氧未被有效利用。综合考虑 TC 的去处效果和实际运行成本, 本研究选择 0.1 L/min 为 O<sub>3</sub> 的最佳流量。

### 2.3.2 TC 初始浓度

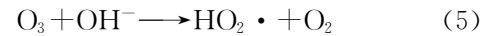
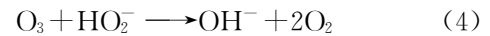
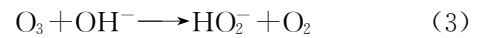
如图 6(c)、6(d) 所示, 当 TC 浓度逐渐增加时去除率逐渐下降。当初始质量浓度由 10 mg/L 增加到 40 mg/L 时, 去除率从 98.7% 下降到 95.2%, 相应的  $k_{\text{obs}}$  从  $0.2121 \text{ min}^{-1}$  下降到  $0.1534 \text{ min}^{-1}$ 。推测原因为溶液中的 O<sub>3</sub> 已达饱和, 增加 TC 的初始浓度会导致 ROS 不足从而对降解造成负面影响。尽管 TC 的初始浓度相对较高 (40 mg/L) 时, 该催化膜对其去除率仍保持在了 95% 以上, 说明了 PVDF@10%Mn(SA) 催化膜的高效性。

### 2.3.3 驱动压力

如图 6(e)、6(f) 所示, 在不同驱动压力下 PVDF@10%Mn(SA) 催化膜皆能几乎完全去除 TC。可以观察到当驱动压力不断提高, 去除率变化可忽略的情况下,  $k_{\text{obs}}$  呈现了逐渐下降的趋势。原因为当压力增加时膜通量会相应增大, TC 在 PVDF@10%Mn(SA) 催化膜上的停留时间相应变短导致降解变慢, 故  $k_{\text{obs}}$  减小。

### 2.3.4 初始 pH

如图 6(g)、6(h) 所示, TC 的去除在酸性较强条件下是不利的, 这种情况可以解释为: O<sub>3</sub> 在水中可分解为 OH<sup>-</sup> [式(2)、式(3)], 同时与 OH<sup>-</sup> 反应产生 ·OH [式(4)、式(5)]。在酸性条件下, H<sup>+</sup> 与 O<sub>3</sub> 争夺 OH<sup>-</sup>, 使 ·OH 的生成量减小<sup>[21]</sup>, 导致 TC 的去除率减小。TC 的去除在中性和弱碱性 (pH 为 7、9、11) 条件下较为优异, 其中 pH 为 9 时去除效果最好。这种结果可解释为: 在碱性条件下, O<sub>3</sub> 可自分解形成 ·OH, 且这种自分解会随着 pH 的增加而增加<sup>[22]</sup>, 因此 TC 的去除率也随之提高, 然而, 在碱性较强的环境中, OH<sup>-</sup> 过多影响传质, 导致 O<sub>3</sub> 分解受限<sup>[23]</sup>, 使去除效果逐渐变弱。



## 2.4 膜的抗污染性及稳定性

### 2.4.1 抗污染性能

通过考查催化膜连续过滤 120 min 含有较大分子腐植酸 (HA) 水样的膜通量来评估催化膜的抗污染性能。如图 7(a) 所示, 过滤纯水的催化膜在 120 min 后膜通量下降了 20.8%, 过滤含有 HA 水样的催化膜的膜通量下降了 76.5%, 膜污染比较严重。相比之下过滤通入了 O<sub>3</sub> 的 HA 水样的催化膜的膜通量仅下降了 26.3%, 略低于过滤纯水的膜。体现了该催化膜良好的抗污染性能。

### 2.4.2 稳定性

通过使用 PVDF@10%Mn(SA) 催化膜连续处理 5 个 500 mL 的 TC 水样对其稳定性进行了评估。如图 7(b) 所示, 连续 5 个循环后降解率略有下降, 从近 100% 下降到 91.7%。下降的原因可能是中间产物堆叠在催化膜表面堵塞膜孔, 导致部分活性位点不能发挥作用。此外, 对比了使用前后的 PVDF@10%Mn(SA) 催化膜的 XRD 图谱, 如图 7(c) 所示, 观察到几乎没有变化。5 个循环后降解率仍超过 90%, 证明该催化膜的循环稳定性较优异。

## 2.5 PVDF@10%Mn(SA) 催化膜处理 TC 机制

### 2.5.1 ROS 的确定

通过淬灭实验、电子顺磁共振 (EPR) 测试和电化学实验, 对 PVDF@10%Mn(SA) 催化膜处理 TC

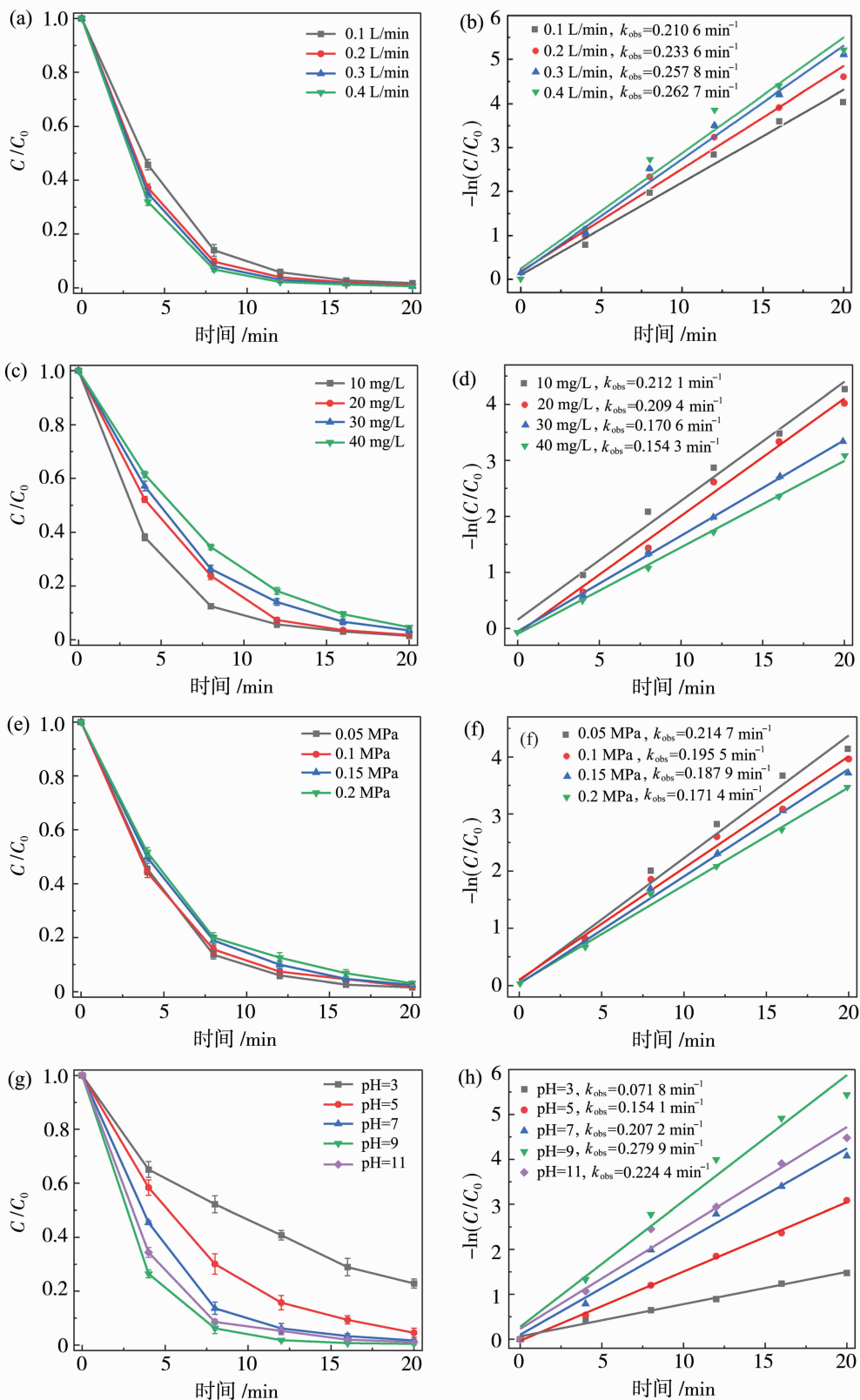


图 6 不同条件对 TC 降解的影响及相应的  $k_{obs}$ :  $O_3$  流量 [(a)、(b)]; TC 初始浓度 [(c)、(d)]; 压力 [(e)、(f)]; pH [(g)、(h)]

Fig. 6 Effect of different conditions on TC removal and corresponding  $k_{obs}$ :  $O_3$  flow rate [(a), (b)]; TC initial concentration [(c), (d)]; pressure [(e), (f)]; pH [(g), (h)]

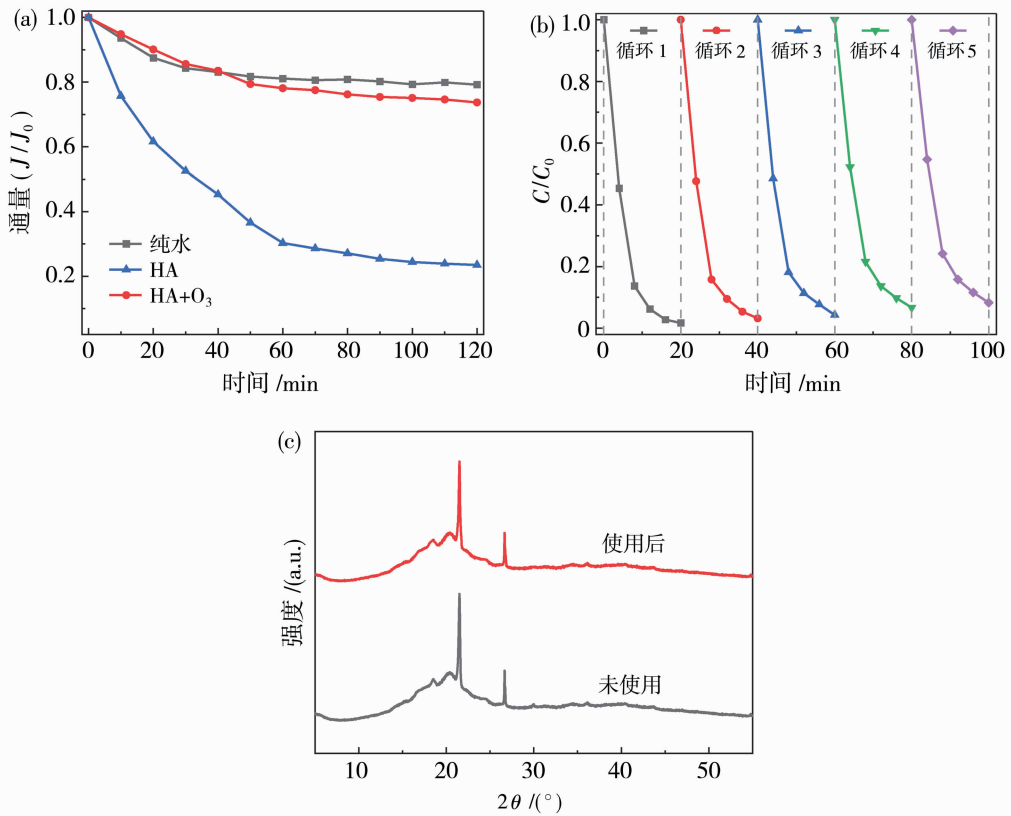


图 7 PVDF@10%Mn(SA)膜的抗污染性能测试(a)和循环稳定性测试(b);PVDF@10%Mn(SA)膜使用前后的 XRD 图(c)  
 Fig. 7 Anti-pollution test (a) and cycling test (b) for PVDF@10%Mn(SA) membrane; XRD of pristine and used PVDF@10%Mn(SA) membrane (c)

过程中的 ROS 进行了分析。PMSO 可以与高价金属物种反应生成甲基苯砷(PMSO<sub>2</sub>),故用于验证高价金属物种的存在<sup>[24]</sup>。添加 PMSO 后,观察到对 TC 的去除几乎没有影响,同时 HPLC 并未检测到 PMSO<sub>2</sub> 的存在。这些结果表明催化膜处理 TC 过程中不存在高价金属物种。使用 TBA、L-histidine 和 *p*-BQ 分别作为 ·OH、<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的淬灭剂<sup>[25]</sup>。如图 8(a)所示,随着 TBA、L-histidine 和 *p*-BQ 的添加,TC 的去除率皆有所下降。EPR 谱图使用 DMPO 或 TEMP 作为自旋捕获剂捕获 ·OH、<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup><sup>[26]</sup>。如图 8(b)~8(d)所示,DMPO-·OH、DMPO-O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 TEMP-<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 加合物的显著特征信号峰被识别到。这些结果表明,·OH、<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 皆存在于 PVDF@10%Mn(SA)催化膜处理 TC 过程中。

进行了一系列电化学测试来验证电子转移途径对 TC 去除的贡献。如图 8(e)所示,采用线性扫描伏安法(LSV)来演示电流密度变化,判断电子迁移。发现随着 O<sub>3</sub> 的添加,电流密度明显增强;添加 TC

后,电流密度进一步增强,表明形成了 TC 到 O<sub>3</sub> 和 PVDF@10%Mn(SA)催化膜的电流。图 8(f)的电化学阻抗(EIS)奈奎斯特图显示,与 PVDF 膜相比,催化膜具有更低的阻抗值,表明催化膜表面发生更快的电荷转移。由此证实催化膜处理 TC 过程中涉及电子转移途径。综上,PVDF@10%Mn(SA)催化膜处理 TC 过程中,·OH、<sup>1</sup>O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和电子转移途径共同促进 TC 的去除。

### 2.5.2 可能的活化 O<sub>3</sub> 机理

基于上述结论并结合自由基淬灭实验和 EPR 结果,表明 PVDF@10%Mn(SA)催化膜在处理 TC 过程中自由基和非自由基途径都促进了 TC 的去除。可能的活化机制如图 9 所示。

O<sub>3</sub> 分子被吸附到吡啶 N 表面,形成电子转移中间体,该中间体随后会分解释放 ROS。石墨 N 不仅可以促进氧的解离从而形成<sup>1</sup>O<sub>2</sub><sup>[27]</sup>,其高电负性还可作为活性位点,促进 TC 与 O<sub>3</sub> 之间的快速电子转移,吸附的 TC 可被视为电子供体,从而促进电子通过共轭 π 网络快速转移到 O<sub>3</sub> 分子中形成自由

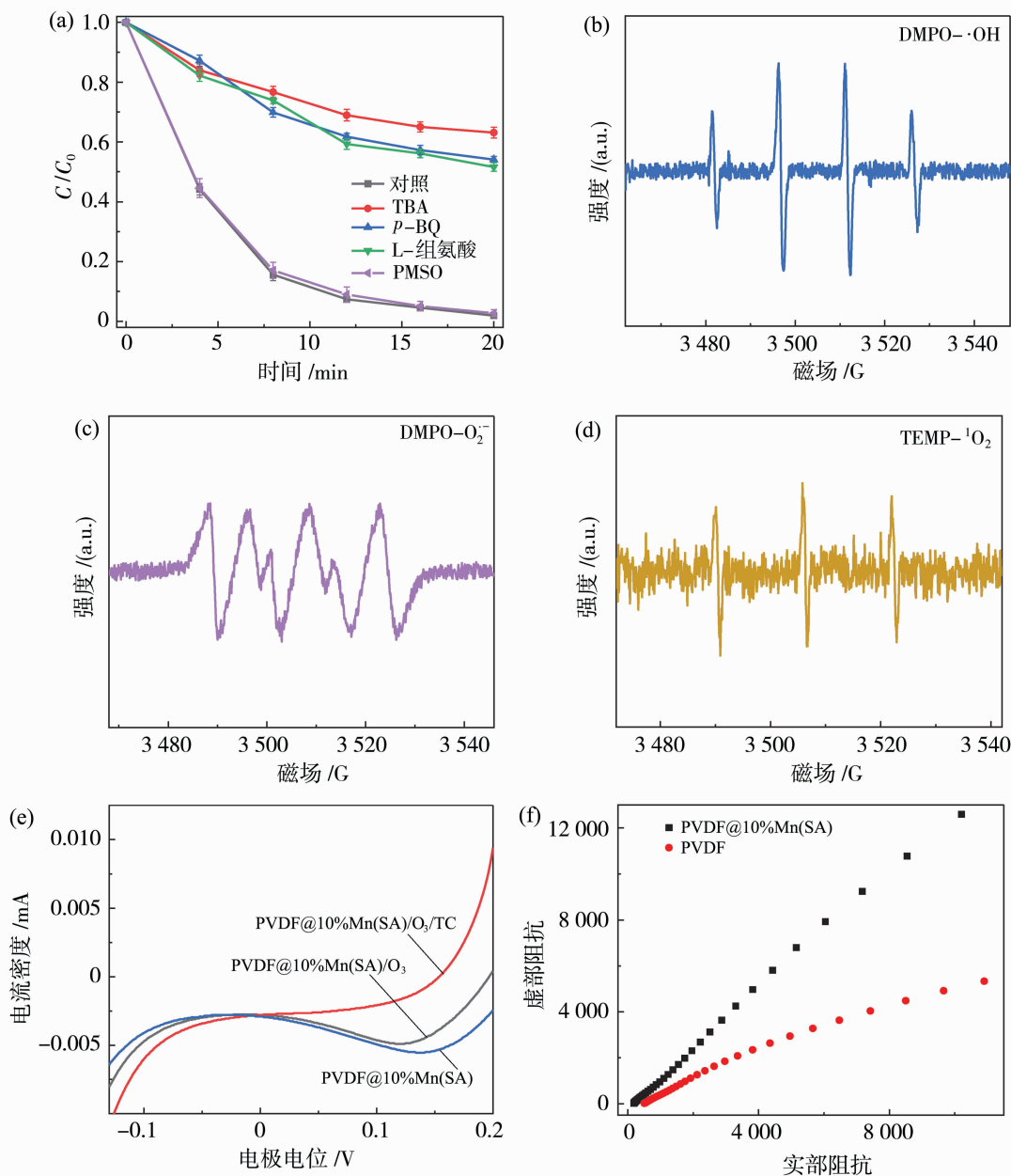


图 8 PVDF@10%Mn(SA)催化膜处理 TC 过程中的淬灭实验(a);DMPO- $\cdot OH$  的 EPR 光谱(b);  
DMPO- $O_2^-$  的 EPR 光谱(c);TEMP- $^1O_2$  的 EPR 光谱(d);催化膜的 LSV(e)及 EIS Nyquist 图谱(f)

Fig. 8 Quenching experiment during TC treatment by PVDF@10%Mn(SA) catalyzed membrane (a);EPR spectrum of  
DMPO- $\cdot OH$  (b);EPR spectrum of DMPO- $O_2^-$  (c); EPR spectrum of TEMP- $^1O_2$  (d);

linear sweep voltammetry (LSV) (e) and EIS Nyquist plots (f) of catalytic membrane

基。同时 Mn 位点的氧化还原循环可以活化  $O_3$  以产生  $O_2^-$  和  $\cdot OH$ ,保证了系统中的催化反应连续有效的进行。

PVDF@10%Mn(SA)催化膜处理 TC 过程中产生的 ROS 改变了 TC 的结构并将其分解为更小的分子。未被膜表面截留的小分子进入膜孔, Mn(SA)继续参与催化氧化。TC 在膜表面和膜孔

内均被氧化降解,这有效地减轻了污染物的积累,从而缓解了膜污染。

此外,比较了未使用和使用过的 PVDF@10%Mn(SA)催化膜的 XPS 精细谱。如图 10 所示,与未使用的催化膜相比,N 元素分析结果中吡啶 N 占比从 54.4%降低到 37.1%,吡咯 N 占比从 35.7%增加到 46.4%,石墨 N 占比从 9.9%增加到

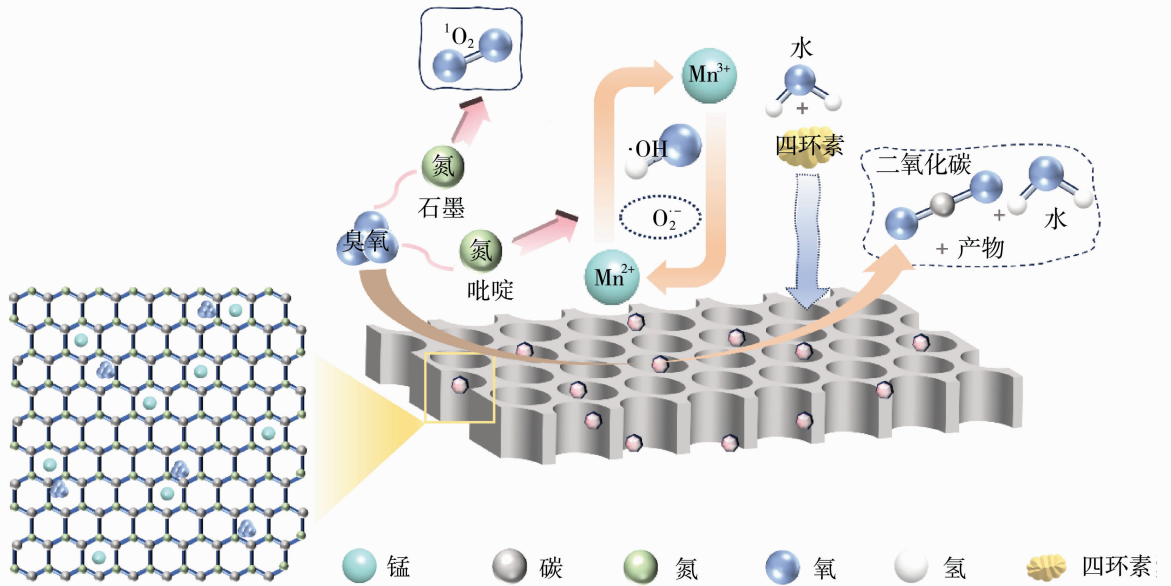


图 9 PVDF@10%Mn(SA)催化膜处理 TC 可能的活化机制

Fig. 9 The possible activation mechanism of PVDF@10%Mn(SA) catalyzed membrane treatment of TC

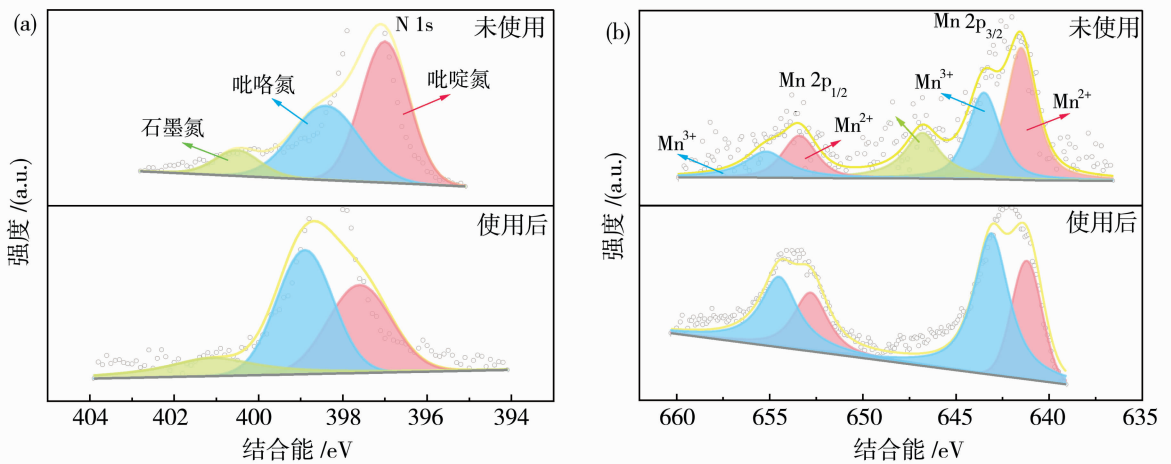


图 10 PVDF@10%Mn(SA)使用前后的 XPS 光谱: N 1s(a); Mn 2p(b)

Fig. 10 N 1s (a) and Mn 2p (b) spectra of pristine and used PVDF@10%Mn(SA) catalysts

16.5%。说明  $O_3$  活化过程中重构了 N 物种的结构。与未使用的催化膜相比,使用过的催化膜表现出 Mn 2p 向更高结合能的移动,说明了部分 Mn(II)被氧化成了 Mn(III)。此外,Mn(II)占比从 58.7%降低到 45.3%,Mn(III)占比从 41.3%增加到 54.7%。说明 N 物种和 Mn 物种在  $O_3$  活化过程中发挥了重要作用。

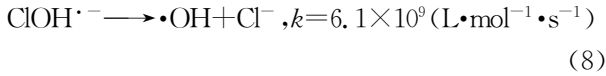
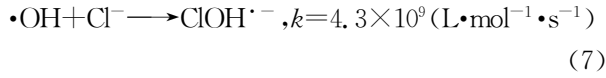
## 2.6 催化膜的实际应用

### 2.6.1 无机阴离子和 HA 对 TC 去除的影响

在实际的污水处理过程中,存在大量的无机阴离子(如  $Cl^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $H_2PO_4^-$ )和天然有机物(如 HA),对污染物的去除产生不利影响。如图 11(a)

所示,当添加  $Cl^-$  时,对 TC 的去除几乎没有影响。这种现象可能是因为  $\cdot OH$  可以与  $Cl^-$  反应生成亚氯自由基( $ClOH\cdot^-$ )<sup>[28]</sup>,  $ClOH\cdot^-$  可衰变产生  $\cdot OH$ ,继续氧化 TC[式(7)、式(8)]。当  $HCO_3^-$  加入时,对 TC 的去除产生轻微抑制的影响。这种现象是因为  $HCO_3^-$  与  $\cdot OH$  反应生成  $CO_3^{\cdot-}$ ,而  $CO_3^{\cdot-}$  的氧化能力较弱,故 TC 去除受到轻微抑制<sup>[29]</sup>。 $H_2PO_4^-$  加入时,TC 的去除进一步被抑制,这种现象可能因为  $H_2PO_4^-$  对催化膜的活性位点表现出很强的亲和力,消耗产生的氧化性较强的  $\cdot OH$ ,同时生成氧化性较弱的  $H_2PO_4\cdot$ <sup>[30]</sup>,从而抑制 TC 去除。当存在 HA 时,TC 的去除受到抑

制。推测原因为 HA 在催化膜表面会抑制 O<sub>3</sub> 的吸附同时可作为 ·OH 的清除剂,且 HA 可能会堵塞膜孔,导致 TC 的去除被抑制。



### 2.6.2 TC 在不同水体中的降解

为了进一步证实 PVDF@10%Mn(SA)催化膜在天然水体中的应用前景,研究了自来水和地表水中 PVDF@10%Mn(SA)催化膜对 TC 的去除趋势。如图 11(b)所示,相比于去离子水,自来水和地表水中 TC 的去除效果皆略有下降,推测自来水和地表

水中含有的天然有机物(NOMs)等大分子物质在过滤时可能会堵塞膜孔,且 NOMs 可作为 ·OH 的清除剂<sup>[31]</sup>,同时无机阴离子也会干扰去除,导致去除效果下降。然而,不同水体中 TC 去除率均能保持在 88%以上,可以看出 PVDF@10%Mn(SA)催化膜优异的抗干扰能力。

### 2.6.3 成本核算

表 1 列出了制备催化膜所需的原材料及其用量,根据表中数据估算,这些材料大约可制备 10 片本研究使用的催化膜。在不考虑设备成本的情况下,每片催化膜的材料成本约 0.35 元。此外,本研究的活性组分功能层以废咖啡渣为主要原料合成,相比其他研究采用的原材料更具成本优势,因此具有一定的经济效益。

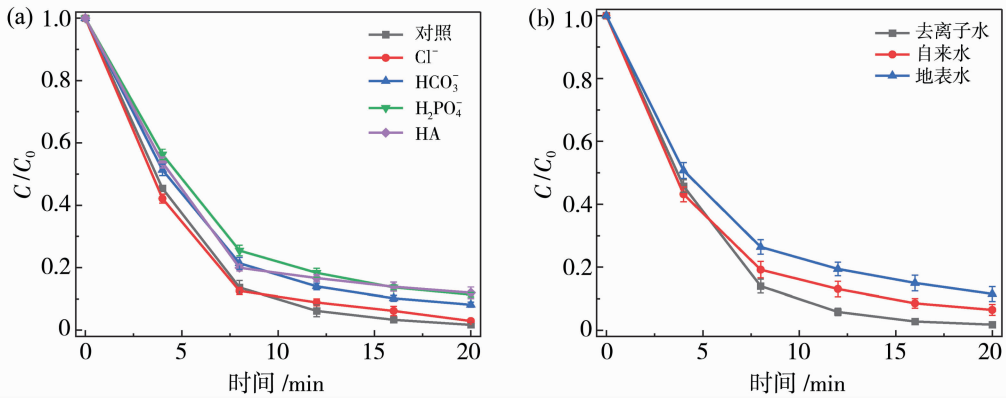


图 11 无机阴离子(10 mmol/L)和 HA 存在时对 TC 降解的影响(a); TC 在不同水体中的降解(b)

Fig. 11 Effect of coexisting inorganic anions (10 mmol/L) and HA on TC degradation (a); TC degradation efficiencies in different water matrix (b)

表 1 原料费用

Table 1 Raw material cost

材料	用量	单价	成本估算(保留两位小数)/元
咖啡渣	1 kg	0 元(废弃物)	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	10 g	30 元/500 g	0.60
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10 g	15 元/500 g	0.30
生物炭(咖啡渣热解)	产率约 20%	0 元	0
锰盐(MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O)	0.4 g	15 元/500 g	0.01
PVDF 粉末	1.6 g	100 元/100 g	1.60
NMP 溶剂	16 mL	30 元/500 mL	0.96

## 3 结论

本研究成功开发了一种基于单原子锰[Mn(SA)]修饰的 PVDF 一体化臭氧催化分离膜[PVDF@Mn(SA)],利用咖啡渣衍生的 N 掺杂生物炭作为载体实现 Mn 单原子的分散负载,显著提升了膜对 TC 的去除效率。一体化臭氧催化分离膜

具有良好的抗污染性和稳定性(5 次循环后降解率仍 > 90%)。此外,还对复杂环境条件(包括无机阴离子、HA 和 pH)表现出优异的适用性,这表明其具有较好的实际应用前景。自由基途径(·OH、O<sub>2</sub><sup>-</sup>)主要来源于 Mn 位点的氧化还原反应和吡啶 N 与 O<sub>3</sub> 的配位作用。同时,石墨 N 增强了非自由基途径,这能够诱导<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 的产生并加速电子从污染物到催化剂

的转移。本研究为高效、低成本一体化臭氧催化分离膜的制备及抗生素废水处理提供了新的策略。

### 参考文献:

- [1] Chen H, Jing L, Teng Y, *et al.* Characterization of antibiotics in a large-scale river system of China; occurrence pattern, spatiotemporal distribution and environmental risks[J]. *Sci Total Environ*, 2018, 618: 409-418.
- [2] Roberts M C, Schwarz S. Tetracycline and phenicol resistance genes and mechanisms: importance for agriculture, the environment, and humans [J]. *J Environ Qual*, 2016, 45(2): 576-592.
- [3] Ahmed M J, Islam M A, Asif M, *et al.* Human hair-derived high surface area porous carbon material for the adsorption isotherm and kinetics of tetracycline antibiotics[J]. *Bioresour Technol*, 2017, 243: 778-784.
- [4] Nure J F, Nkambule T T I. The recent advances in adsorption and membrane separation and their hybrid technologies for micropollutants removal from wastewater[J]. *J Ind Eng Chem*, 2023, 126: 92-114.
- [5] Priyadarshini M, Das I, Ghangrekar M M, *et al.* Advanced oxidation processes; performance, advantages, and scale-up of emerging technologies[J]. *J Environ Manage*, 2022, 316: 115295.
- [6] Cheng Y, Chen Z, Wang S, *et al.* Single atom catalysts for heterogeneous catalytic ozonation [J]. *Curr Opin Chem Eng*, 2023, 41: 100945.
- [7] Li X, Chen W, Tang Y, *et al.* Relationship between the structure of Fe-MCM-48 and its activity in catalytic ozonation for diclofenac mineralization [J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 615-621.
- [8] Hodges B C, Cates E L, Kim J H. Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials [J]. *Nat Nanotechnol*, 2018, 13(8): 642-650.
- [9] Bai H, Liang L, Cao P, *et al.* MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> incorporated catalytic ceramic membrane for catalytic ozonation of organic pollutants[J]. *Appl Catal B Environ*, 2024, 343: 123527.
- [10] Yechezkel Y, Shreim L, Ying Z, *et al.* Catalytic ozonation using MnO<sub>2</sub>-enabled membranes; toward direct delivery of hydroxyl radicals[J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2024, 11(2): 179-184.
- [11] Huang D, He N, Zhu Q, *et al.* Conflicting roles of coordination number on catalytic performance of single-atom Pt catalysts[J]. *ACS Catal*, 2021, 11(9): 5586-5592.
- [12] Li W, Guo Z, Yang J, *et al.* Advanced strategies for stabilizing single-atom catalysts for energy storage and conversion[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2022, 5(3): 9.
- [13] Wang H, Maiyalagan T, Wang X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications [J]. *ACS Catal*, 2012, 2(5): 781-794.
- [14] Ouyang D, Chen Y, Yan J, *et al.* Activation mechanism of peroxymonosulfate by biochar for catalytic degradation of 1,4-dioxane; important role of biochar defect structures[J]. *Chem Eng J*, 2019, 370: 614-624.
- [15] Dharman R K, Palanisamy G, Oh T H. Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin and organic pollutant by 1T/2H phase MoS<sub>2</sub> in polyvinylidene fluoride nanocomposite membrane [J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136571.
- [16] Zuo J H, Li Z K, Wei C, *et al.* Fine tuning the pore size and permeation performances of thermally induced phase separation (TIPS) -prepared PVDF membranes with saline water as quenching bath[J]. *J Membr Sci*, 2019, 577: 79-90.
- [17] Huang T H, Espino F K C, Tian X Y, *et al.* Piezocatalytic property of PVDF/graphene self-assembling piezoelectric membrane for environmental remediation[J]. *Chem Eng J*, 2024, 487: 150569.
- [18] Sibirian R, Sihotang H, Lumban Raja S, *et al.* New route to synthesize of graphene nano sheets[J]. *Orient J Chem*, 2018, 34(1): 182-187.
- [19] Singh K R, Gulati K, Poluri K M. Functionalized nanocatalytic PVDF membrane reactor for degradation of hazardous azo dyes[J]. *Chem Eng J*, 2025, 503: 158592.
- [20] Xie J, Zheng Y, Zhang Q, *et al.* Constructing a carbon sphere-embedded FeO for accelerating electroperoxone oxidation effectively; The dual catalytic role with O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Appl Catal B Environ*, 2023, 320: 121935.
- [21] Xiong W, Cui W, Li R, *et al.* Mineralization of phenol by ozone combined with activated carbon; Performance and mechanism under different pH levels[J]. *Environ Sci Ecotechnol*, 2020, 1: 100005.
- [22] Zhang E, Zhao P, Xu G, *et al.* High efficiency manganese cobalt spinel structure catalytic ozonation

- ceramic membrane for in situ BPA degradation and membrane fouling elimination [J]. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12(1): 111774.
- [23] Ma N, Ru Y, Weng M, *et al.* Synergistic mechanism of supported Mn-Ce oxide in catalytic ozonation of nitrofurazone wastewater [J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136192.
- [24] Li X, Xiao C, Ruan X, *et al.* Enrofloxacin degradation in a heterogeneous electro-fenton system using a tri-metal-carbon nanofibers composite cathode [J]. *Chem Eng J*, 2022, 427: 130927.
- [25] Wang L, Li B, Dionysiou D D, *et al.* Overlooked formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> during the hydroxyl radical-scavenging process when using alcohols as scavengers [J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(6): 3386-3396.
- [26] Li X, Huang X, Xi S, *et al.* Single cobalt atoms anchored on porous N-doped graphene with dual reaction sites for efficient fenton-like catalysis [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(39): 12469-12475.
- [27] Wu Q, Zhang Y, Liu H, *et al.* Fe<sub>x</sub>N produced in pharmaceutical sludge biochar by endogenous Fe and exogenous N doping to enhance peroxymonosulfate activation for levofloxacin degradation [J]. *Water Res*, 2022, 224: 119022.
- [28] Li B, Wang P, Cheng X, *et al.* Selective and nonselective removal of hydrophobic compounds by coupling engineered FeOCl in a cathode-anode synergistic electrochemical platform [J]. *J Hazard Mater*, 2023, 459: 132148.
- [29] Guan Z, Zhang Y, Zuo S, *et al.* The synergistic catalytic mechanism between different functional sites of boron/iron on iron oxides in fenton-like reactions [J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 312: 123391.
- [30] Chen C, Ma T, Shang Y, *et al.* In-situ pyrolysis of enteromorpha as carbocatalyst for catalytic removal of organic contaminants: Considering the intrinsic N/Fe in enteromorpha and non-radical reaction [J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 250: 382-395.
- [31] Shah N S, He X, Khan H M, *et al.* Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: a comparative study [J]. *J Hazard Mater*, 2013, 263: 584-592.

## Preparation of PVDF@Mn(SA) ozone-catalyzed separation membranes and efficient removal of tetracycline

PANG Xuewei<sup>1</sup>, LI Lili<sup>2</sup>, ZHAO Huanxin<sup>1,3</sup>, YU Huixin<sup>1,3</sup>, WU Dan<sup>1,3</sup>

(1. College of Environmental and Safety Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Chaoyang Municipal Ecology and Environment Affairs Service Center, Chaoyang 122000, China; 3. Shenyang Key Laboratory for Chemical Pollution Prevention and Control, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** To address the difficulty of efficiently removing tetracycline (TC) from water, in this study, a single-atom Mn [Mn(SA)] catalyst was constructed from N-doped biochar derived from coffee grounds and loaded onto a PVDF membrane to prepare an integrated ozone-catalyzed separator membrane [PVDF@Mn(SA)] for the treatment of TC in water. The experimental results showed that the removal rate of TC (20 mg/L) by PVDF@10%Mn(SA) membrane was close to 100% in 20 min under the operating pressure of 0.1 MPa and O<sub>3</sub> flow rate of 0.1 L/min, and the efficiency was much higher than the sum of the removal rates of ozone-catalyzed oxidation (34.1%) and membrane separation (12.2%) alone, which showed significant synergistic effect. The membrane showed only 5.5% flux attenuation after 120 min of continuous operation in humic acid (HA) containing water samples, with excellent anti-pollution performance. Mechanistic studies have shown that non-radical pathway (<sup>1</sup>O<sub>2</sub> and electron transfer) together with free radicals (•OH and O<sub>2</sub><sup>-</sup>) contributed to TC removal. The membrane still maintained over 88% TC removal in tap/surface water, and had stable performance (>90% removal) after 5 cycles. This study provides an efficient and low-cost catalytic membrane technology for antibiotic wastewater treatment, which combines good potential for practical application.

**Key words:** PVDF catalytic separation membrane; ozonation; single atom Mn; tetracycline