

氧化锰/PTFE 中空纤维复合膜的 制备及其催化降解性能

顾佳丽¹, 吴兴², 刘松¹, 周梦青¹, 张朝霞¹, 张国庆¹

(1. 浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2. 浙江普洛得邦制药有限公司, 浙江金华 322118)

摘要:以聚四氟乙烯中空纤维膜(PTFE HFMs)作为基膜,通过反复注入硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)和双氧水(H_2O_2)作为反应物在基膜的膜孔中原位生成氧化锰,从而制得氧化锰/PTFE HFMs 复合膜。X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)分析表明,中空纤维膜中的氧化锰形貌多样且含量稳定。通过紫外分光光度计(UV-vis)和高效液相色谱仪(HPLC)分析该复合膜对对氨基苯酚的催化降解效果。结果表明,氧化锰/PTFE HFMs 复合膜对对氨基苯酚的降解效果明显,并且降解性能稳定,降解产物主要是醌类和草酸等小分子。

关键词:聚四氟乙烯中空纤维膜;氧化锰;原位合成;对氨基苯酚;催化降解

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2016)04-0533-05 **引用页码:** 070203

0 引言

工农业污水是危害巨大的污染源,它严重危害着人类的健康,因而污水处理是人类社会当前面临的重大挑战之一。目前常见的污水处理方式主要有:物理法,通过过滤、沉淀富集污染物;化学法,通过氧化还原、分解等降解污染物;还有物理化学法以及生物降解法等。其中膜过滤是污水处理中的常用技术,包括微滤、超滤、纳滤和反渗透等。由于其优越的性能而被广泛运用到各个领域^[1-2],包括超纯水的预处理、海水淡化、饮用水的深度净化、无菌液体食品制造、医疗卫生以及食品发酵工业。

但是当前的膜技术在水处理中仅仅起到分离或富集作用,富集到的污染物还需要进一步的无害化处理。后续无害化处理中化学氧化法是普遍应用的技术之一。随着催化剂的研究不断突破创新,利用催化完全氧化降解一些有机污染物等工

业污染被认为是一种高效、低成本的化学处理方式。大量的研究表明,惰性金属^[3-4]比如钯、白金以及过渡金属氧化物^[5-7]如氧化锰、氧化铜、氧化钴等,特别是过渡金属氧化物能有效地催化降解一些有机污染物,并且处理成本低,适合产业化应用。其中氧化锰由于其强大的氧储存和释放能力以及卓越的氧化还原性能被认为是较有前景的过渡金属氧化物催化剂之一。本文结合膜材料的截留性能以及氧化锰的催化性能,制备了一种兼具截留和催化降解功能的复合膜材料。研究中选择聚四氟乙烯超滤膜为基膜,以合成条件简单温和的氧化锰为催化剂。通过原位合成方法在超滤膜微孔内生成氧化锰,从而得到具备分离和催化性能的复合膜。

这一过程中的关键技术是氧化锰在膜微孔内的原位合成,氧化锰的催化活性不仅与其价态有关,还与其结构、形貌以及比表面积关系密切^[8-9]。一方面,锰的多价态性质会引起复杂的催化效果,Sang

收稿日期: 2015-09-16

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51073142);化学工程与技术浙江省高校重中之重学科(浙江理工大学)优秀青年人才培养基金项目(ZYG2015007)

作者简介: 顾佳丽(1990-),女,浙江嘉兴人,硕士研究生,主要从事新型功能材料方面的研究。

通信作者: 张国庆, E-mail: zgq@zstu.edu.cn

等^[10]用不同价态的氧化锰催化甲苯和苯时发现,催化效果 $\text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2$ 。在另一项研究中,Pelaso 等^[11]在对酒精的催化降解过程中发现过浓度的 Mn^{3+} 可弱化 $\text{Mn}-\text{O}$ 的键能,这一变化增强了其催化活性。另一方面,氧化锰的形貌也影响着氧化锰的催化活性,Wang 等^[12]合成了不同形貌和不同价态的氧化锰,催化结果证明了催化剂的形貌和价态对其活性有着较大的影响。因此,我们在试验中经过多次的实验条件探索,发现了一种适合原位合成的且催化活性较好的氧化锰合成方法。

本文结合聚四氟乙烯中空纤维膜(polytetrafluoroethylene hollow fiber membrane, PTFE HFMs)的过滤性能和氧化锰催化降解性能,制备出一种新型的催化功能化复合膜材料。并且以对氨基苯酚作为污染源,对其进行分离和催化降解,发现该复合膜具有明显的催化降解效果,能在一定程度上氧化降解酚类污染物。

1 实验方法

1.1 实验原料

氢氧化钠(NaOH , 分析纯)、一水硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、双氧水 30% (H_2O_2 , 分析纯),均购自杭州汇普试剂有限公司;基膜:聚四氟乙烯中空膜(PTFE HFMs, 天津膜天膜科技股份有限公司)。

1.2 实验设备及分析仪器

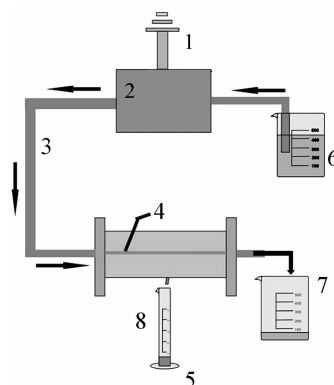
BT300-2J 的 LongerPump 精密蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司);JSM-5610LV 扫描电镜(SEM)(日本电子);PU 紫外分光光度计(UV-vis)(北京普析通用仪器有限责任公司);ARL XTRA 粉末 X 射线衍射(XRD)(瑞士 Thermo ARL 公司);1100 高效液相色谱(HPLC)(美国安捷伦科技有限公司)。

1.3 复合材料制备

在常温常压下超声溶解配制浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液和 0.05 mol/L 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液。选取长度为 20 cm 的聚四氟乙烯中空纤维膜作为基膜,用注射器先将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液注射到膜内壁中,用干燥箱在 75 °C 的条件下烘 2 hrs 取出并冷却至室温;再将 NaOH 溶液注射到膜内壁,放入干燥箱在 75 °C 的条件下烘 2 h 取出并冷却至室温后注入 H_2O_2 到膜中并在 75 °C 条件下干燥 24 h。从而制得氧化锰/PTFE HFMs 复合膜。该复合膜随后用纯水在一定压力下进行冲刷以除去残留在膜内壁的氧化锰颗粒。

1.4 复合材料催化性能测试

以一定浓度的对氨基苯酚为进液,用图 1 所示装置来测试膜的通量和催化性能。渗透液的成分利用紫外分光光度计和高效液相色谱进行了测试。其中高效液相色谱仪配备 ZORBAX SB-C18 的色谱柱,流动相为 52 % 的乙腈和 48 % 的超纯水,流速为 1 mL/min,进样体积为 25 μL 。



1. 电源;2. 蠕动泵;3. 硅胶软管;4. 氧化锰/PTFE HFMs;
5. 渗透液;6. 原对氨基苯酚原溶液;7. 烧杯;8. 量筒

图1 氧化锰/PTFE HFMs 降解对氨基苯酚溶液的装置

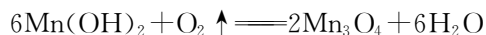
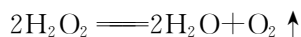
2 结果与讨论

2.1 氧化锰/PTFE HFMs 复合膜的制备

2.1.1 氧化锰的原位合成

首先探索氧化锰简单温和的合成条件,以能够在 PTFE HFMs 复合膜膜孔内原位合成氧化锰催化剂。通过水热法首先在烧杯中模拟实验,在常温常压下,利用注射器将 NaOH 溶液在重力的作用下缓慢滴到 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中然后再用同样的方法滴加 15 mL 的 30% H_2O_2 。搅拌 12 h,反应完全后抽滤、干燥,得到的氧化锰粉末形貌和 X 射线衍射图谱如图 2 和图 3 所示。

Mn^{2+} (Mn^{3+}) $_2\text{O}_4$ 中二价和三价锰离子分布在不同的晶格位置上,其颗粒生长主要是以颗粒间形成羟基缩合脱水进行,经过干燥水分逐渐散失,形成了氧化锰粉末。XRD 图谱中出峰位置:18.13°、29.04°、31.09°、32.44°、36.19°、38.17°、44.48°、50.85°、53.97°、56.10°、58.64°、59.94°、64.88°与 PDF 标准卡上 Mn_3O_4 的出峰位置一致,说明这一方法合成得到的是四氧化三锰。其反应过程如下:



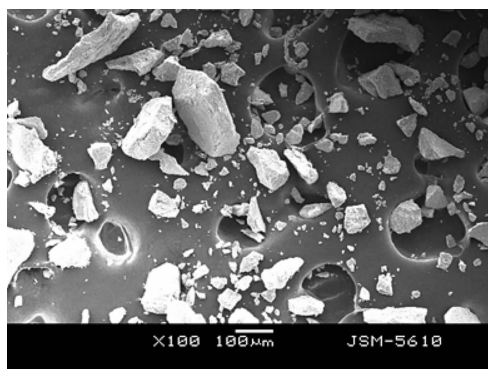


图 2 四氧化三锰粉末的扫描电镜照片

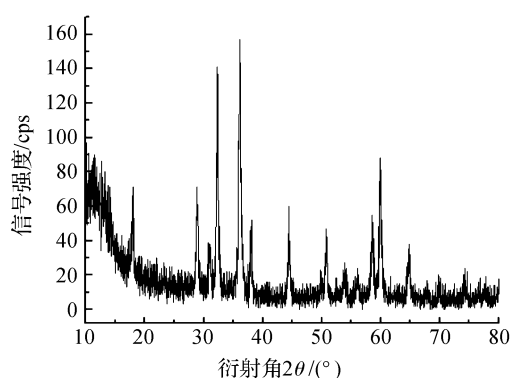
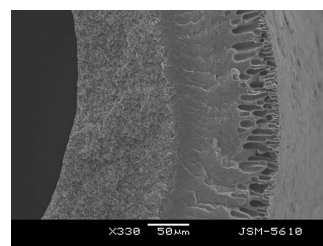


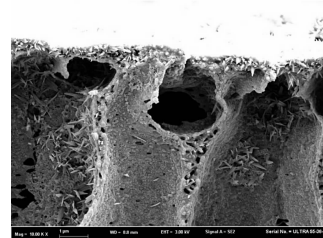
图 3 四氧化三锰粉末的 XRD 衍射谱图

2.1.2 氧化锰/PTFE HFMs 复合膜的原位合成及其表征

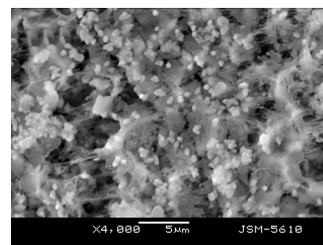
按照 1.3 制备方法,不同条件下制得的氧化锰/PTFE HFMs 复合膜截面的电镜照片如图 4 所示。图 4(a)显示在扫描电镜下氧化锰/PTFE HFMs 复合膜的截面低倍率整体形貌,它内层孔径小而致密,直径在 $1\ \mu\text{m}$ 左右,外层孔径较大且稀疏,直径在 $5\sim 15\ \mu\text{m}$ 之间。氧化锰在 PTFE HFMs 复合膜的内壁及膜孔径中原位合成,由于不同部位的膜孔的条件不同,所以形成的氧化锰颗粒大小不一,形貌多样,如图 4(b—d)。图 4(b)所示在 PTFE HFMs 复合膜的内表面有丰富的并且尺寸约 $1\ \mu\text{m}$ 氧化锰颗粒,并且分布均匀。同时,由于 PTFE HFMs 复合膜的外层膜孔较大,富含空气,因而形成的氧化锰颗粒尺寸大,形貌多样,有花瓣状和棒状等,复杂的形貌能增多颗粒的比表面积以及活性点,从而有助于氧化锰催化活性的提高。



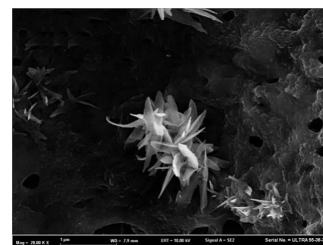
(a) 截面整体形貌



(b) 内表面



(c) 外层膜孔中的棒状氧化锰



(d) 外层膜孔中的花状氧化锰

图 4 氧化锰/PTFE HFMs 复合膜的电镜照片

表 1 所示分别是 PTFE HFMs 基膜和氧化锰/PTFE HFMs 复合膜的 EDS 结果。可以发现基膜中仅有碳与氟元素且其原子比约为 $2:1$ 。而原位合成氧化锰后的样品中则增加了锰元素和氧元素,锰和氧的原子比约为 $3:4$,说明通过上述方法原位合成的是四氧化三锰,跟模拟水热法实验结果一致。

表 1 原位合成氧化锰/PTFE HFMs 复合膜的原子百分比

样品	C	O	F	Mn
空白样	68.61	/	31.39	/
复合膜	59.08	5.64	30.59	4.50

2.2 氧化锰/PTFE HFM复合膜的催化性能

利用上述氧化锰/PTFE HFM复合膜,以50 ppm的对氨基苯酚水溶液作为进液,通过如图2所示的装置来测试复合膜的分离降解性能。运行2 h后开始取样,将取得的渗透液首先进行紫外分光光度计检测,如图5所示。对氨基苯酚的紫外吸收峰主要有两个,其出峰位置分别位于300 nm和230 nm。但是,经过氧化锰/PTFE HFM复合膜处理后的渗透液的吸收峰变低,说明通过膜后对氨基苯酚的量减小。

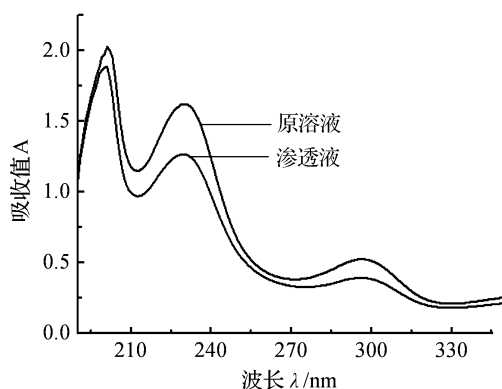


图5 对氨基苯酚溶液及其渗透液的紫外光谱图

为了确认降解后的产物,利用高效液相色谱仪对渗透液组分做了进一步探究,结果如图6所示。对氨基苯酚进液有一个色谱峰,其保留时间为1.8 min,根据孙敏等^[13]的研究,用同样的液相方法对草酸、对苯醌等标准物进行测试发现其保留时间分别为1.2、2.2 min。对比过膜后渗透液的色谱图可以看出,渗透液图谱中增加了1.2 min和2.2 min保留时间的色谱峰,分别对应草酸和对苯醌,这说明经过复合膜催化后对二苯酚发生降解并生成草酸和对苯醌等新物质。通过计算峰面积可知,相比进液经催化降解后的渗透液中对氨基苯酚1.8 min处色谱峰明显减小,而草酸和对苯醌色谱峰显著增大。

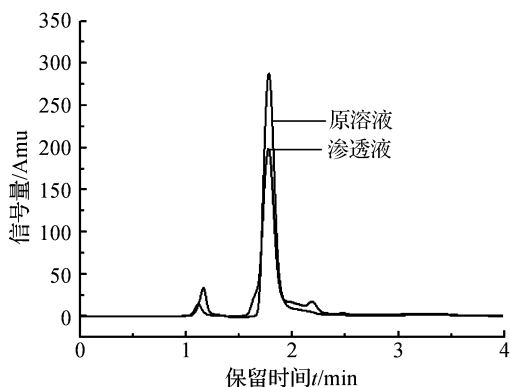


图6 对氨基苯酚溶液及其渗透液的高效液相色谱图

归纳其降解机理^[10-14]主要是基于四氧化三氧化锰较强的储氧能力,当对氨基苯酚经过氧化锰/PTFE HFM复合膜时,经历了脱氢氧化生成苯醌。在氧化锰催化下苯醌会继续亲核氧化,强亲电性的 O^{2-} 和 O^- 物种进攻苯醌中电子密度最高的部分,通过亲电加成形成过氧或环氧化合物,并且进一步使苯醌发生分解生成丁烯酸,丁烯酸进而又断键形成草酸等小分子。

3 结论

通过原位合成的方法制备了氧化锰/PTFE HFM复合膜,经过模拟实验以及XRD和EDS等测试结果发现,原位合成的氧化锰为四氧化三锰,并且随着制备条件的变化其形貌尺寸多变。以对氨基苯酚为进液,经该复合膜的分离催化处理后,对其渗透液利用紫外分光光度计和高效液相色谱(HPLC)进行试,结果显示降解效果明显,降解产物为醌类及酸类等小分子物质。

参考文献:

- [1] 徐新阳, 马铮铮. 膜过滤在污水处理中的应用研究进展[J]. 气象与环境学报, 2007, 23(4): 52-56
- [2] 张春燕, 于俊荣. 中空纤维制备技术及其应用[J]. 合成纤维, 2004(6): 22-23.
- [3] SANG J P, Inkwon B, Byong K C. Oxidation of formaldehyde over Pd/Beta catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 195(7): 392-402.
- [4] GRBIC B, RADIC N, STEFANOV P. Influence of manganese oxide on the activity of Pt/ Al_2O_3 catalyst for CO and n-hexane oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 64(4): 51-56.
- [5] BIBIANA P B, LUCIANO C A, OIHANE S. Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 139(6): 430-435.
- [6] MA X D, FENG X, HE X. Mesoporous CuO/ CeO_2 bimetal oxides: One-pot synthesis, characterization and their application in catalytic destruction of 1, 2-dichlorobenzene [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 157(8): 214-218.
- [7] WANGY X, ZHOU L, DUAN X G. Photochemical degradation of phenol solutions on Co_3O_4 nanorods with sulfate radicals[J]. Catalyst Today, 2015, 258(2): 576-584.
- [8] POZAN G S. Effect of support on the catalytic activity

- of manganese oxide catalyst for toluene combustion[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 221(6): 124-130.
- [9] TIAN H, HE J H, LIU L L. Highly active manganese oxide catalysts for low temperature oxidation of formaldehyde [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 151(3): 397-402.
- [10] SANG C K, WANG G S. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 98(5): 180-185.
- [11] PELUSO M A, GAMBARO L A, PRONSATO E, et al. Synthesis and catalytic activity of manganese dioxide (type OMS-2) for the abatement of oxygenated VOCs[J]. Catalysis Today, 2008, 133(6): 487-492.
- [12] WANG F, DONG H X, DONG J G. manganese oxides with rod-, wire-tube-and flower-like morphologies[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(7): 4034-4041.
- [13] 孙敏, 姚日生, 尤亚华. 粘质沙雷氏菌霉促过氧化氢降解对氨基苯酚的研究[J]. 环境化学, 2006, 25(3): 141-144.
- [14] 郎婷, 许东东, 易梦雨. 双氧水强氧化性介质中纳米 Mn_3O_4 的合成[J]. 应用化学, 2013, 142(12): 2135-2138.

Preparation of Manganese Oxide/PTFE Hollow Fiber Composite Membrane and Its Catalytic Degradation Property

GU Jiali¹, WU Xing², LIU Song¹, ZHOU Mengqing¹, ZHANG Zhaoxia¹, ZHANG Guoqing¹

(1. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Apeloatospo Pharmaceutical Co., Ltd., Jinhua 322118, China)

Abstract: manganese oxide/PTFE HFMs composite membrane was prepared through taking polytetrafluoroethylene hollow fiber membranes (PTFE HFMs) as the base membrane and repeatedly injecting manganese sulfate ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sodium hydrate (NaOH) and hydrogen peroxide (H_2O_2) as the reactants in the membrane hole of base membrane to generate manganese oxide in situ. The analysis of X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microcopy (SEM) and electronic diffraction spectrum (EDS) shows that the obtained manganese oxide/PTFE hollow fiber membrane composites has diversified forms and the content is stable. The catalytic degradation property of the composites membranes were tested by ultraviolet spectrophotometer (UV-vis) and high performance liquid chromatography (HPLC). The results show that the degradation effect of manganese oxide/PTFE hollow fiber composite membrane for para aminophenol is obvious and the degradation property is stable. The degradation products mainly include quinines and oxalic acids.

Key words: PTFE HFMs; manganese oxide; in situ synthesis; para aminophenol; catalytic degradation

(责任编辑: 许惠儿)