

污水处理用改性聚丙烯复合填料的制备及其性能研究

李菁瑞 曹果果 郭文文 郭艳荣 游 峰* 江学良 姚 楚

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430205)

摘 要 选用具有磁性、生物亲和亲水性及吸附性的添加剂,如磁粉、聚乙烯醇、活性炭、磷灰石等与聚丙烯熔融共混,制备了 2 种水处理用改性复合填料,研究了添加剂含量及种类对改性复合填料吸水性、吸附性能的影响。结果表明,添加 6%(wt,质量分数,下同)磁粉、1.5%硬脂酸、8%增塑聚乙烯醇、1%马来酸酐接枝聚丙烯、2%活性炭的生物亲和亲水磁化改性复合填料具有明显的吸水和吸附效果。

关键词 聚丙烯,生物亲和性,亲水性,吸水性,吸附性

Preparation and performance of modified polypropylene compounding packing for wastewater treatment

Li Jingrui Cao Guoguo Guo Wenwen Gao Yanrong You Feng Jiang Xueliang Yao Chu

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205)

Abstract Two kinds of biological compounding packing for wastewater treatment were prepared by blending the polypropylene and some additives, the additives could choose magnetic powder, apatite, polyvinyl alcohol and activated carbon which were magnetic, biocompatible, hydrophilic and adsorptive. The effects of additives' contents and kinds on the water absorption as well as adsorption properties of modified compounding packing were investigated. It could be found that the bioaffinity hydrophilic-modified compounding packing which consisted of magnetic particle (6wt%), stearic acid (1.5wt%), plasticized PVA (8wt%), maleic anhydride grafted polypropylene (1wt%), activated carbon (2wt%) showed significant effect on water absorption and adsorption.

Key words polypropylene, biological affinity, hydrophilicity, water absorption, adsorption property

水是生命的起源,更是生命的基础^[1]。当前我国面临水资源紧缺且水系受到不同程度污染的难题^[2],因此高效低耗的污水处理技术备受关注^[3]。生物膜法是现阶段比较常用的污水处理方法^[4],在生物膜反应器中,生物填料不仅是生物膜附着生长的重要载体^[5],更决定着污水处理的最终效果^[6]。目前使用的聚丙烯(PP)、聚乙烯等生物填料普遍存在生物亲和性、亲水性欠佳等问题,影响了水处理的效果^[7]。近年来学者通过增强复合填料的亲水性、生物亲和性,并通过磁化改性来改善污水处理效果^[8-9]。通过添加生物亲和亲水性物质、活性炭和磁粉,戴松林等^[10]制备了磁化改性 PP 填料,发现改性 PP 填料的含水率和挂膜速率都相应提高。Lackner 等^[11]采用等离子聚合和化学方法,在 PP 膜上引入带有氨基的聚乙二醇链(—PEG—NH₂)。实验结

果表明,用—PEG—NH₂ 修饰的 PP 膜与其他 PP 膜相比表面形成了更致密的生物膜。

本研究以 PP 为基体,通过熔融共混法制备了 2 种水处理用改性复合填料——磁化改性复合填料和生物亲和亲水磁化改性复合填料即多组分改性复合填料,多组分改性复合填料含有磁粉(MP)、聚乙烯醇(PVA)、活性炭、磷灰石等亲和亲水性添加剂,研究分析了改性复合填料吸水性和吸附性的变化规律。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PP,中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司;丙三醇,天津市东丽区天大化学试剂厂;PVA,中国石化集团上海金山石化分公司;重铬酸钾

基金项目:湖北省自然科学基金(2017CFB289);湖北省大学生创业实践项目(201610490053)

作者简介:李菁瑞(1993-),女,硕士,研究方向为功能材料。

联系人:游峰(1985-),男,博士,主要从事环境功能材料的制备及应用研究。

($K_2Cr_2O_7$), 分析纯, 南京化学试剂有限公司; 活性炭、磷灰石、马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)、硬脂酸、MP, 均为市售。

哈克转矩流变仪(Haake QC mixer, PolyLab 型), 德国赛默飞世尔科技公司; 橡胶平板硫化机(R3202 型), 武汉启恩科技发展有限公司; 紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Lambda 35 型), 美国珀金埃尔默公司。

1.2 改性复合填料的制备

磁化改性复合填料的制备: 将不等量的 MP 与 PP 充分混合后在哈克转矩流变仪中密炼(温度 $180^\circ C$ 、时间 10min), 得到磁化改性复合填料。

多组分改性复合填料的制备: 按照表 1 配方将适量丙三醇与 PVA 混合得到增塑 PVA, 将增塑 PVA 放入哈克转矩流变仪与其他物料密炼(温度 $180^\circ C$ 、时间 10min)得到多组分改性复合填料。将密炼后的复合填料用橡胶平板硫化机模压成型。

表 1 多组分改性复合填料的制备配方

编号	PP 含量	MP 含量	硬脂酸 含量	增塑 PVA 含量	MAPP 含量	活性炭 含量	磷灰石 含量
1 [#]	100	—	—	—	—	—	—
2 [#]	94	6	—	—	—	—	—
3 [#]	83.5	6	1.5	8	1	—	—
4 [#]	81.5	6	1.5	8	1	2	—
5 [#]	78.5	6	1.5	8	1	2	3

注: 单位为质量分数, %。

1.3 性能测试

吸水性测试: 将改性复合填料在水中浸泡一段时间, 取出用滤纸擦干然后称重, 增加的质量与未浸泡前改性复合填料质量之比即为改性复合填料的吸水率, 用来表征改性复合填料的亲水性。

吸附性测试: 取质量浓度为 $50mg/L$ 的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液模拟污水, 用硝酸调节 $pH=3$ ^[12]。将多组分改性复合填料放入溶液中, 定时取上清液用紫外-可见分光光度计测试吸光度变化。

绘制标准曲线: 配制不同浓度的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液, 分别测试其在 $350nm$ 处的吸光度, 绘制标准曲线, 拟合后得到线性公式:

$$A = -0.04139 + 0.01433C_t \quad (1)$$

式中, A 为吸光度; C_t 为 $K_2Cr_2O_7$ 溶液在 t 时刻的质量浓度, mg/L 。

由于吸光度与 $K_2Cr_2O_7$ 溶液质量浓度在所测范围内呈线性相关关系, 因此可以用吸光度的变化来表征溶液的浓度变化。根据朗伯-比尔定律及公

式(1)得到单位质量吸附率的计算公式:

$$A_d = \frac{C_0 - C_t}{C_0 \times M_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, A_d 为改性复合填料单位质量的吸附率, %; C_0 为 $K_2Cr_2O_7$ 溶液初始质量浓度, mg/L ; M_0 为改性复合填料的质量, g 。

2 结果与讨论

2.1 磁化改性复合填料吸水性能研究

将磁化改性复合填料浸入水中一段时间后取出观察, 发现其表面有明显的连续水膜, 置于空气中水膜缓慢退却并蒸发消失。而普通的 PP 填料表面挂有许多较易滑落、不连续的水珠。实验证明, PP 对水特别稳定, 在水中的吸水率仅为 0.01% ^[13]。磁化改性复合填料均具有较高的吸水率, 相同条件下, PP 填料含水量较低。

将 MP 含量不同的磁化改性复合填料在水中浸入 0h、3h、9h、24h、36h, 考察其吸水率变化趋势(见图 1)。由图可以看出, 随着浸水时间的延长, 磁化改性复合填料吸水率逐渐增大, 9h 左右达到饱和; 之后吸水率逐渐下降。PP 具有非极性, 表面自由能低, 润湿性能较差, 因此液体在其表面极难成膜。MP 具有很高的表面自由能^[14], 一定程度上改善了复合填料的亲水性。随着浸水时间的延长, 被吸收的水分子逐渐增多, 渗出磁性改性复合填料表面, 使其吸水率下降。浸水 9h 后, MP 含量为 2% 的磁化改性复合填料吸水率最高, 达到 0.51% , 是纯 PP 填料的 51 倍。

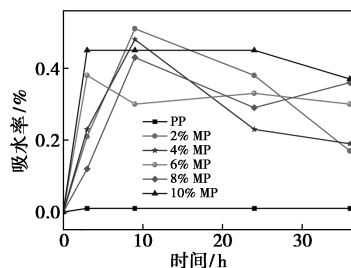


图 1 MP 含量不同的磁化复合填料在浸水时间不同时的吸水率变化趋势

2.2 多组分改性复合填料性能研究

2.2.1 亲水性研究

将多组分改性复合填料浸入水中, 取出后观察发现该复合填料表面水膜的粘附时间比磁化改性复合填料表面水膜的粘附时间更长, 水膜消退所需时间也 longer。多组分改性复合填料在水中浸入 0h、3h、9h、24h、36h, 其吸水率变化趋势见图 2。由图可

以看出,随着浸水时间的延长,多组分改性复合填料吸水率逐渐增大。增塑 PVA 具有亲水基团,亲水性较好^[15],降低了极难溶于水的 PP 的疏水性,使多组分改性复合填料吸水率大幅度提高。MAPP 可以改善 PP 的非极性,提高 PP 与其他添加剂的相容性^[16];硬脂酸作润滑剂,可以减少聚合物与添加剂之间的内摩擦。由于 3[#] 多组分改性复合填料中的 MP 未经任何化学修饰,因此其亲水性稍差;4[#] 多组分改性复合填料中添加的活性炭具有极强的亲水性和丰富的微孔结构^[17],明显提高了其吸水效果;5[#] 多组分改性复合填料中的磷灰石虽然可以改善填料的亲和性,却在一定程度上降低了吸水效果^[18]。由图 2 可知,4[#] 多组分改性复合填料的吸水效果最好,最大吸水率为 10.36%。

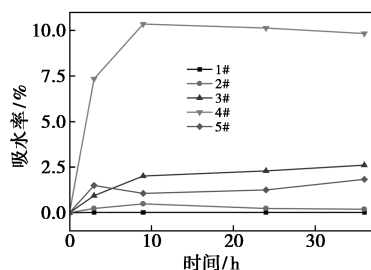


图2 多组分改性复合填料在浸水时间不同时的吸水率变化趋势

2.2.2 吸附性研究

将多组分改性复合填料分别倒入装有 $K_2Cr_2O_7$ (pH=3、质量浓度 50mg/L) 溶液的烧杯中,定时取上清液用紫外-可见分光光度计检测吸光度并与初始吸光度对比。由于吸光度与 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的质量浓度在所测范围内呈线性相关关系,故可以模拟多组分改性复合填料吸附污水中重金属的效果。

图3为1[#] 纯 PP 填料吸附 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的 UV-Vis 谱图。观察图中波长 350nm 的特征峰,发现浸水 8h 后纯 PP 填料对 $K_2Cr_2O_7$ 溶液中铬离子的吸附量最大;延长吸附时间,吸附量逐渐下降,说明纯 PP 填料对 $K_2Cr_2O_7$ 溶液吸附效果较差。

图4为2[#]—5[#] 多组分改性复合填料吸附 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的 UV-Vis 谱图。由图可以看出:添加 6% MP 的 2[#] 多组分改性复合填料吸附效果略优于纯 PP 填料,说明 MP 具有一定的吸附效果;3[#]、4[#]、5[#] 多组分改性复合填料浸水 1h 后吸附量较大,继续延长吸附时间,吸附量仍能够缓慢增加。原因是增塑 PVA、MAPP 和硬脂酸可以增强复合填料的亲水性,同时也使复合填料与 $K_2Cr_2O_7$ 溶液接触面增大,从而增强吸附效果。添加活性炭的 4[#] 多

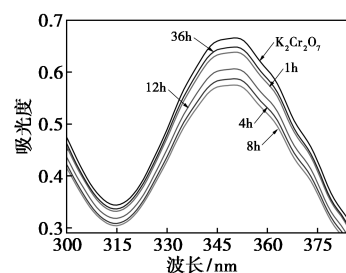


图3 1[#] 纯 PP 填料吸附 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的 UV-Vis 谱图

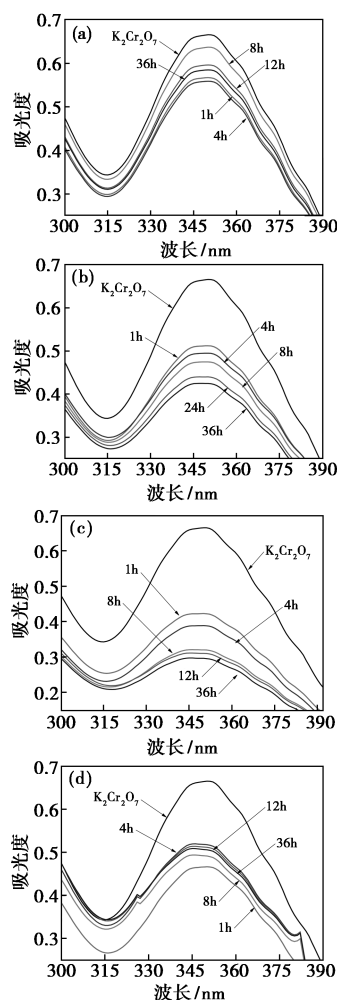


图4 2[#]—5[#] 多组分改性复合填料吸附 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的 UV-Vis 谱图
[(a) 2[#]; (b) 3[#]; (c) 4[#]; (d) 5[#]]

组分改性复合填料的吸附效果最好。原因是活性炭表面有许多微孔, $K_2Cr_2O_7$ 溶液中的铬离子通过液体内部扩散聚集在改性复合填料表面,然后通过孔隙进入填料内部并最终被吸附,随着吸附量和改性复合填料内部浓度的增加,吸附率开始下降。添加磷灰石的 5[#] 多组分改性复合填料的吸附量较 3[#]、4[#] 填料吸附量略有下降。磷灰石虽然具有生物亲和性,但明显降低了改性复合填料的吸附效果。

2.3 吸附率对比

根据公式(2)计算出多组分改性复合填料浸水 1h 和 36h 后对 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的吸附率,吸附率变化趋势见图 5。由图可以看出:多组分改性复合填料吸附率随浸水时间延长而增加,其中 4# 多组分改性复合填料对 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的吸附效果最好,浸水 36h 后吸附率最大,为 53.56%。

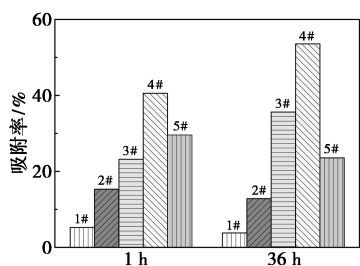


图 5 多组分改性复合填料浸水 1h 和 36h 后对 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的吸附率变化趋势

根据公式(2)计算出 4# 多组分改性复合填料在水中浸入 0h、0.5h、8h、12h、36h 的吸附率,吸附率变化趋势见图 6。由图可以看出,4# 多组分改性复合填料浸水 36h 后,对 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的吸附率达到 53.82%,是纯 PP 填料的 14 倍。

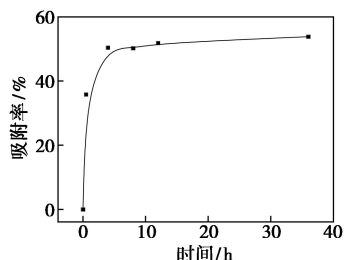


图 6 浸水时间不同条件下 4# 多组分改性复合填料对 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的吸附率变化趋势

综合上述分析可知,吸附率受化学吸附机理的影响,4# 多组分改性复合填料对 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的吸附动力学为二级吸附,吸附剂与被吸附物质之间存在吸附动力学过程,其动力学方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g ; q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g ; k_s 为二级吸附速率常数, $mg/(g \cdot h)$; t 为吸附时间, h 。

3 结论

(1)通过熔融共混法制备了 2 种水处理用改性复合填料——磁化改性复合填料和多组分改性复合填料,研究了多组分改性复合填料在不同时间条件下对 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的吸附效果。

(2)2 种改性复合填料的吸水率均随浸水时间的延长而增大,其中添加 6% MP、1.5% 硬脂酸、8% 增塑 PVA、1% MAPP 和 2% 活性炭的 4# 多组分改性复合填料的吸水效果和吸附效果最佳,其吸附率最高为 53.82%。

(3)MP、增塑 PVA、活性炭的协同作用改善了多组分改性复合填料的亲水性和吸水性。MP、增塑 PVA、MAPP 和硬脂酸在一定程度上改善了改性复合填料的吸附性;活性炭因其特殊的多孔结构,在污水处理用改性复合填料中有着极高的使用价值和应用前景。

参考文献

- [1] 王香爱,张洪利,杨珊,等.工业污水处理技术及前景[J].应用化工,2017,46(3):563.
- [2] 吕睿.浅谈我国水资源保护[J].黑河学刊,2017(1):1.
- [3] 王艺.城市污水生物处理工艺中传质机理及其载体填料的研究[D].长春:吉林大学,2005.
- [4] 杨宇.采用生物膜法处理城镇污水的应用研究[J].科技展望,2016,26(33):48.
- [5] 李倩,胡廷尖,刘士力,等.循环水养殖系统中 3 种生物填料对水质的净化作用[J].江苏农业科学,2017,45(1):243.
- [6] 周子明,李华,刘青松,等.工厂化循环水养殖系统中生物填料的研究现状[J].水处理技术,2015,41(12):33.
- [7] 安燕,陶文亮,赵文聪,等.改性水处理用生物填料性能的研究[J].贵州大学学报:自然科学版,2009,26(6):134.
- [8] 程江,张凡,海景,等.聚丙烯填料的生物亲和亲水磁化改性对其润湿及挂膜性能的影响[J].化工学报,2004,55(9):1564.
- [9] 黄尚东,程江,安燕,等.新型聚丙烯填料在废水好氧处理中的综合性能研究[J].水处理技术,2006,32(11):27.
- [10] 戴松林,罗晓虹,黄奕彦,等.生物亲和亲水磁性填料在污水生物处理中的应用[J].环境污染与防治,2009,31(5):51.
- [11] Lackner S, Holmberg M, Terada A, et al. Enhancing the formation and shear resistance of nitrifying biofilms on membranes by surface modification[J]. Water Research, 2009, 43(14):3469.
- [12] 江学良,张姣,余露,等.水热法制备氧化钪空心纳米花及其吸附性能[J].无机化学学报,2016,32(8):1337.
- [13] 贺玉龙,廖正峰.磁粉活性污泥法处理城市生活污水的反应动力学特征[J].工业安全与环保,2012,38(6):7.
- [14] 谢劲能,祝君.一种用于 3D 打印的聚丙烯和聚乙烯复合耗材及其制备方法:中国,104086891A[P].2014-10-08.
- [15] 王金磊,王爱勤.聚乙烯醇/聚丙烯酸/羟基磷灰石复合高吸水性树脂的制备及溶胀行为[J].高分子材料科学与工程,2010,26(6):138.
- [16] 郑超.马来酸酐接枝聚丙烯的制备及应用性能的研究[D].上海:华东理工大学,2013.
- [17] 刘琼,李涛,支娟娟,等.生物质基活性炭处理重金属废水研究进展[J].现代化工,2017,37(1):18.
- [18] Santos C, Clarke R L, Braden M, et al. Water absorption characteristics of dental composites incorporating hydroxyapatite filler[J]. Biomaterials, 2002, 23(8):1897.

收稿日期:2017-11-20

修稿日期:2018-11-30