聚氨酯泡沫塑料填料的改性试验研究

成国栋[1]， 王 芬[1]， 李 超[1]， 汪 泳[2]， 赵贞地[3]， 季 民[1]
(1. 天津大学 环境科学与工程学院，天津 300072；2. 中国市政工程华北设计研究总院，
天津 300074；3. 天津中天建都市建筑设计有限公司，天津 300074)

摘 要： 采用化学氧化—明胶蛋白接枝技术对普通聚氨酯泡沫塑料填料进行改性，并对改性前后填料的表面特性、挂膜速度、生物膜量及除污性能等进行研究。结果发现，改性填料表面的C—O键所占比例提高了47.86%，C—C、C—H键所占比例下降了50.66%；改性填料的表面粗糙度以及亲水性提高；与未改性填料相比，改性填料的生物膜量提高了30%，生物膜量的平均增长速率提高了47%；与未改性填料相比，改性填料对COD和氨氮的去除率均有所提高。

关键词： 聚氨酯； 改性； 化学氧化—明胶蛋白接枝
中图分类号： X703 **文献标识码：** C **文章编号：** 1000－4602(2012)03－0086－04

Experimental Study on Modification of Polyurethane Foam Plastics Carriers

CHENG Guo-dong[1], WANG Fen[1], LI Chao[1], WANG Yong[2], ZHAO Zhen-di[3], JI Min[1]
(1. *School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin* 300072, *China*;
2. *North China Municipal Engineering Design and Research Institute, Tianjin* 300074, *China*;
3. *Tianjin Zhongtianjian Urban & Architecture Design Co. Ltd., Tianjin* 300074, *China*)

Abstract: The conventional polyurethane foam plastic carrier was modified by chemical oxidation and gelatin protein grafting technology, and the surface physicochemical properties of the carrier, the speed of biofilm formation, the quantity of biofilm and the performance in treating wastewater were investigated before and after the modification. The results showed that the ratio of C－O bond on surface of the modified carrier was increased by 47.86%, and the ratios of C－C and C－H bonds on surface of the modified carrier were reduced by 50.66%. Hydrophilicity and surface roughness of the carrier were increased after the modification. Compared with the original carrier, the quantity of biofilm on the modified carrier was increased by 30%, the average growth rate of biofilm was increased by 47%, and the removal rates of COD and ammonia nitrogen were increased.

Key words: polyurethane; modification; chemical oxidation and gelatin protein grafting

生物填料是生物膜水处理技术的核心之一，而填料材质将直接影响废水处理的效率和运行的可行性。本研究采用的填料材质为聚氨酯泡沫塑料，其具有密度低、比表面积大、流通阻力小等优点，并具有97%以上的空隙体积[1]。但该填料的挂膜是通过泡沫体与微生物之间的物理吸附实现的，故生物膜附着不够稳定，易脱落而导致废水处理效果降低。因此，需对该填料进行改性处理[2]。笔者采用化学

基金项目：国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07314－002)；“十一五”国家科技支撑计划重点项目(2009BAC60B02)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

氧化—明胶蛋白接枝技术[3]对聚氨酯泡沫塑料填料进行改性处理，通过将明胶蛋白接枝到经过强氧化剂氧化的填料表面达到填料改性的目的。化学氧化可提高填料表面的粗糙度，提高其真实表面积，降低表面的接触角，有利于改善其亲水性能；表面接枝是使主干聚合物与具有极性基团的单体在侧链上发生聚合反应，形成接枝共聚物。这两种基本改性技术都有方法简单、反应周期短、反应区域易控制的特点[3]。

1　试验材料和方法

1.1　填料改性

所用聚氨酯塑料填料为 2.0 cm × 2.0 cm × 2.0 cm 的正方体块，比表面积为 0.36 m^2/g，堆密度为 25 kg/m^3。

化学氧化—明胶蛋白接枝技术改性处理过程：将聚氨酯填料在连续曝气条件下浸泡在 50 ℃的酸性高锰酸钾溶液（高锰酸钾：浓硫酸：水 = 1∶2∶18）中，4 h 后取出，用 6 mol/L 的盐酸溶液洗涤直至洗去表面的褐色层为止[4]，然后用 0.01 mol/L 的 PBS 磷酸盐缓冲溶液充分洗涤直至洗涤后的溶液呈中性，则填料表面已为中性，自然晾干备用。取出经上述方法处理的填料浸泡在 37 ℃、5% 的戊二醛溶液中，24 h 后取出，再浸泡于 37 ℃、1 g/L 的明胶蛋白溶液中 24 h，取出后用水充分洗涤，自然晾干后即为试验所用改性填料。

1.2　填料性能测试

原水采用人工配水，配制方法见表 1。

表 1　人工配水组成

Tab. 1　Components of syntheric wastewater

mg · L^{-1}

项　目	挂膜阶段配水	处理阶段配水
葡萄糖	80	320
碳酸氢铵	32	128
KH_2PO_4	5.2	20.8
$KHCO_3$	4	16
$MnSO_4$	4	16
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.08	0.32
Na_2HPO_4	6.8	27.2

①　采用扫描电镜（XL－30 TMP）对改性前、后的填料表观特性进行观察。

②　采用 X 射线光电子能谱仪（PHI1600）对改性前、后的填料表面进行元素分析。

③　采用两套相同的小试装置，反应器尺寸为 200 mm × 100 mm × 400 mm，有效容积为 6 L，1#反应器装填未改性填料，2#反应器装填改性填料，填充比为 5%。

挂膜试验：在 1#、2#反应器中加入挂膜阶段配水并分别接种等量的污水处理厂曝气池污泥，曝气混匀后静置，24 h 后排掉污泥，此时接种完成，重新加入配制废水后曝气进行反应，控制溶解氧为 6 ~ 8 mg/L。反应器的运行周期为 12 h，其中曝气 11 h、静置 50 min、换水 10 min[5]。当生物膜量和出水 COD、氨氮值稳定时，即可认为挂膜完成。

挂膜完成后立即进行填料处理废水性能试验，更换处理阶段配水后曝气进行反应，控制 DO 为 6 ~ 8 mg/L，以 12 h 为一个取样周期连续检测出水 COD 及氨氮值，考察改性前、后填料的处理性能。

1.3　分析方法

生物膜量测定方法：将取出的挂膜填料放入内衬锡纸包裹的称量瓶中，放入 105 ℃的烘箱中烘干，冷却和称量（W_1，g）后取出填料，置于 1 mol/L 的 NaOH 溶液中，在 70 ℃下维持 1 h 水浴，然后使用 40 Hz 超声波处理 1 h，水洗数遍直到脱落生物膜被清洗掉；将填料放回称量瓶进行烘干，冷却和称量（W_2，g），并称量填料质量（W_3，g），计算（$W_1 - W_2$）/ W_3 即为单位质量填料上的生物膜干质量（g/g）。

COD：重铬酸钾法，氨氮：纳氏试剂分光光度法。

2　结果与讨论

2.1　填料改性前、后表观特性

填料改性前、后的 SEM 照片见图 1。

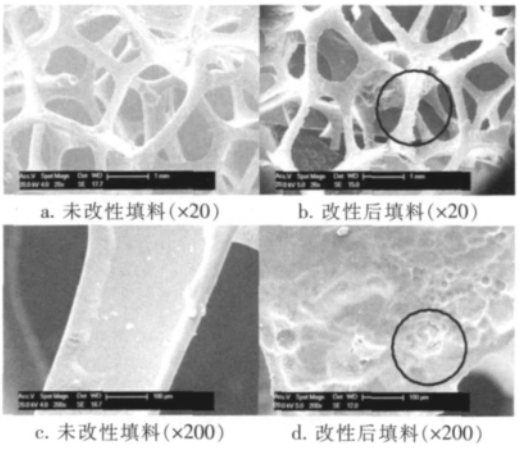


图 1　填料改性前、后的 SEM 照片

Fig. 1　SEM images of carriers before and after modification

由图 1 可知，未改性填料边缘与表面都较为光

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

滑，而改性后的填料由于经过化学氧化，所以在边缘及表面有大量腐蚀过的痕迹，表面粗糙度大大增加。观察图 1(c) 和(d) 可知，改性后的填料表面有大量化学氧化后形成的凹凸不平的小坑，且附着有许多细小的密集白色颗粒，推测为化学氧化后接枝上去的明胶蛋白颗粒。

2.2　填料表面 X 射线光电子能谱分析

填料改性前、后的 C1s 峰图分析如图 2 所示。

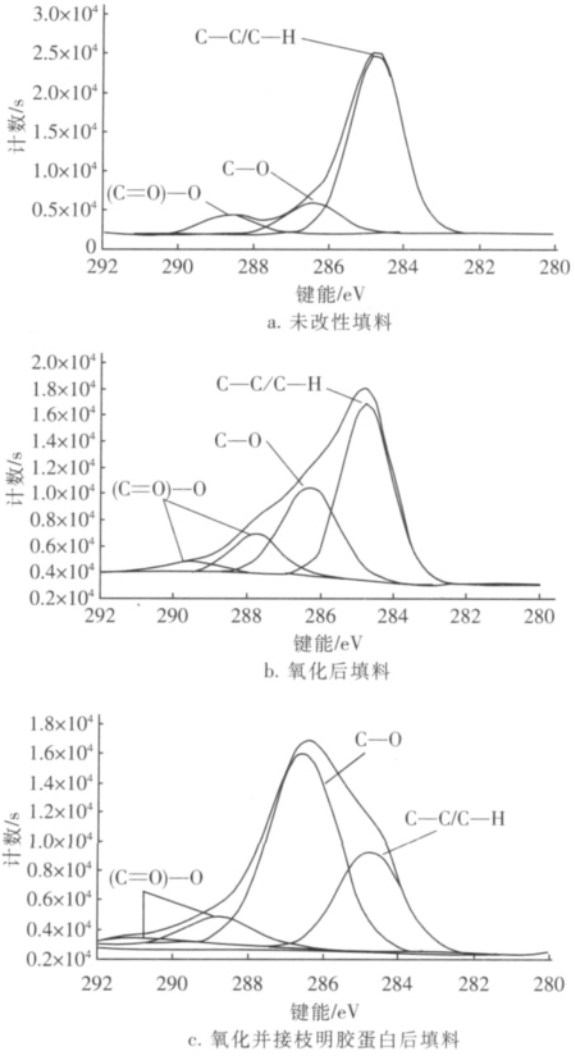


图 2　各样品的 X 射线光电子能谱

Fig. 2　XPS analysis of C1s peak of different samples

各填料样品的表面元素含量见表 2。可知，未改性填料表面与 C 元素结合的 O 元素为 16.2%，而经过氧化后填料表面与 C 元素结合的 O 元素达到了 18.0%，增加了 1.8%，说明填料表面进行了氧化反应。氧化后填料表面检测出 1.6% 的 Cl 元素，为填料表面未洗净的残余盐酸。

表 2　各样品表面的元素含量

Tab. 2　Content of different elements on surface of samples　%

项　目	C 元素	O 元素	N 元素	Cl 元素
未改性填料	82.8	16.2	1.0	
氧化后填料	77.4	18.0	3.0	1.6
氧化—接枝后填料	83.0	15.2	1.8	

表面 C 的各键型含量见表 3。

表 3　各样品表面 C 的各键型含量

Tab. 3　Content of different types of C bonds on surface of samples　%

项　目	C—C、C—H	C—O	—(C＝O) —O— —(C＝O) —NH	—(C＝O) —OH
未改性填料	78.79	13.36	7.85	
氧化后填料	53.94	30.24	12.24	3.58
氧化—接枝后填料	28.13	61.22	8.61	2.03

由表 3 可知，与未改性填料相比，氧化后填料表面亲水性的 C—O 键比例增加了 16.88%，而疏水性的 C—C、C—H 键比例下降了 24.85%，这说明化学氧化处理后填料表面亲水性基团的数量有所增加，提高了填料的亲水性能，使微生物细胞更容易粘附在填料上，有利于微生物在填料表面上生长增殖。经过化学氧化—明胶蛋白接枝改性处理后，填料表面的 C—O 键比例大幅度增加，在氧化后的基础上又提高了 30.98%，比未改性填料提高了 47.86%，这是因为蛋白分子中含有大量亲水性基团，这些基团在 C1s 峰图中表现为亲水性化学键，所以使得 C—O 键数量增加。此外，从表 3 还可以看出，氧化后填料表面出现了少量亲水性基团——羧基，这也从一定程度上改善了填料的亲水性。

2.3　改性填料对挂膜性能的影响

挂膜试验阶段配水 COD 约为 100 mg/L、氨氮约为 6 mg/L、有机容积负荷为 0.2 kgCOD/(m^3 · d) 。采用较低浓度的配水可以延长挂膜时间，便于观察对比两种填料上生物膜量的变化。改性前、后填料表面生物膜量的变化情况如图 3 所示。

由图 3 可以看出，经过改性的填料在第 8 天基本挂膜完成，而未改性填料挂膜完成需要 10 d 左右。挂膜完成后填料上生物膜量分别为 200 和 150 mg/g 左右，改性后填料表面的生物膜量提高了 30%；填料上生物膜平均生长速率分别为 112 和 76 mg/(g · d) ，改性后填料的生物膜平均生长速率提

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

高了 47%。这主要是因为，填料表面接枝的蛋白分子由氨基酸多肽序列组成，这些不同排列顺序的多肽序列可提供大量的细胞识别位点，使得细胞黏附速率大大增加，并且一些氨基酸中含有可促进细胞增殖和分化的物质成分，使得微生物粘附和增殖速度增加。试验结果表明，经过改性后，填料表面生物膜量和生物膜平均生长速率都有所提高，说明填料的微生物亲和性提高了。

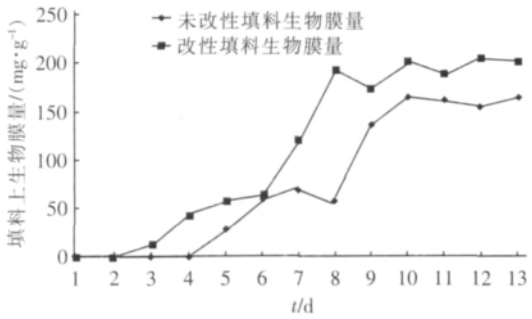


图 3　挂膜试验中填料表面生物膜量变化

Fig. 3　Variation of biomass on surface of carriers during biofilm formation

2.4　改性填料对废水处理性能的影响

使用挂膜完成的填料进行废水处理性能试验。更换处理阶段配水后，COD 约为 400 mg/L、氨氮约为 24 mg/L。改性后填料对 COD 的去除率要达到 90% 需要 48 h，而未改性填料需要 60 h 以上，改性后填料所需时间缩短了 20%，其对 COD 的去除率增长较快，提高了对 COD 的去除效率。对比 COD 终期去除率，改性填料为 99. 32%、未改性填料为 97. 70%，改性后对 COD 的终期去除率提高了 1. 62%。

改性填料对氨氮的去除率要达到 60% 需要 48 h，而未改性填料需要 108 h 以上，改性后填料所需时间缩短了 50% 左右，其对氨氮的去除率增长较快，提高了对氨氮的去除率。对比氨氮终期去除率，改性填料为 96. 94%、未改性填料为 77. 23%，改性后对氨氮的终期去除率提高了 19. 71%。

可见，填料经过改性后，对COD的去除率有一定提高，对氨氮的去除率提高较为明显，主要原因是经过改性后填料上附着生物膜量增加，生物量大，硝化细菌繁殖增多，所以硝化能力更强。

3　结论

①　化学氧化处理可提高填料表面粗糙度以及一定程度的亲水性，明胶蛋白分子接枝处理使填料表面的亲水性基团数量进一步增加，经过化学氧化—明胶蛋白接枝处理后，填料表面的 C—O 键比未改性填料提高了 47. 86%，疏水性的 C—C、C—H 键比例下降了 50. 66%，并且出现了一定数量的羧基，大大提高了填料的亲水性能。

②　通过化学氧化—明胶蛋白接枝技术改性后的聚氨酯泡沫塑料填料，生物膜量提高了 30%，生物膜平均生长速率提高了 47%，对 COD 和氨氮的去除率均有所提高，其中对氨氮的去除率提高较为明显。与原填料相比，改性填料与微生物的亲和性提高，对废水的处理性能更好。

参考文献：

[1]　杨晓华，刘英华，田宝勇. 网状聚氨酯泡沫材料的制备、性能特点及表征 [J]. 河北省科学院学报，2007，24(3)：59－61.

[2]　李彦锋，赵光辉，马鹏程，等. 改性载体固定化微生物处理高氨氮废水的研究 [J]. 安徽农业科学，2008，36(7)：2877－2879.

[3]　毕源，季民，尉家鑫，等. 共价接枝蛋白分子改善聚苯乙烯生物填料表面性能 [J]. 化工学报，2006，57(12)：2914－2919.

[4]　张旭，李媛，柏丽梅，等. 废水处理用聚乙烯生物填料表面改性与表征研究 [J]. 环境工程学报，2010，4(5)：961－966.

[5]　路远，孙力平，衣雪松，等. 改性聚丙烯填料水处理性能试验研究 [J]. 环境工程学报，2008，2(11)：1457－1460.

E－mail: wangfen@ tju. edu. cn
通讯作者： 王芬
收稿日期： 2011－09－04

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net