



化学氧化-铁离子覆盖改性聚氨酯泡沫塑料填料的特性

杜振峰¹, 王 芬¹, 成国栋², 林梦炜³, 季 民¹

(¹天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; ²中国航天建设集团有限公司环境保护研究所, 北京 100071;

³杭州天宇环保工程实业有限公司, 浙江 杭州 310022)

摘 要: 采用化学氧化-铁离子覆盖改性方法对普通聚氨酯泡沫塑料填料进行改性, 研究改性前后填料的表面特性、挂膜速度、生物膜量以及废水处理等性能。结果表明, 改性填料表面的疏水性基团 C—C、C—H 比例下降了 15.81%, 亲水性基团 C—O 比例增加了 16.17%, 填料表面与蒸馏水的动态接触角减少了 10.46°, 其表面粗糙度以及亲水性提高。与未改性填料相比, 改性填料生物膜量提高 60%, 生物膜平均每天生长量提高 50%, 但其生物膜脱氨酶活性并未明显提高。挂膜初期改性填料的 COD 和氨氮去除效果明显占优, 挂膜完成后, 改性填料对氨氮去除率比未改性填料高 10%。

关键词: 聚氨酯填料; 改性; 生物膜; 废水处理

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2012)07-1575-06

Characteristics of polyurethane (PU) foam plastics bio-carrier modified by chemical oxidation-surface covering with iron ion

DU Zhenfeng¹, WANG Fen¹, CHENG Guodong², LIN Mengwei³, JI Min¹

(¹School of Environment Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; ²Environmental Protection Department, China Aerospace Construction Group Limited Company, Beijing 100071, China; ³Hangzhou Tianyu Environmental Protection Engineering Limited Company, Hangzhou 310022, Zhejiang, China)

Abstract: A surface modification method, chemical oxidation-surface covering with iron ion, was used to modify the polyurethane (PU) foam plastics bio-carrier. And surface properties of the bio-carrier, speed of biofilm formation, quantity of biological film and performance of treating wastewater were investigated before and after modification. The results showed that the ratio of the hydrophobic C—C, C—H bond on the surface of the modified bio-carrier was reduced by 15.81%, and the ratio of the hydrophilic C—O bond on the surface of the modified bio-carrier has increased by 16.17%. The dynamic contact angle of water against the bio-carrier surface was decreased by 10.46°. The surface roughness and hydrophilicity of the bio-carrier were enhanced. Comparing modified bio-carrier with the original bio-carrier, the quantity of biofilm increased by 60%, and the average growth rate of biological film increased by 50%. But the TTC-DHA of modified bio-carrier hardly increased. At the stage of biofilm formation, the performance of COD and ammonia removal of the modified bio-carrier was better than the original bio-carrier. After completion of biofilm formation, the removal efficiency of COD was almost the same, but the removal efficiency of ammonia increased by 10%.

Key words: polyurethane bio-carrier; modification; biofilm; wastewater treatment

收稿日期: 2012-01-11; 修改稿日期: 2012-03-30。

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07314-002)

及“十一五”国家科技支撑计划重点项目(2009BAC60B02)。

第一作者: 杜振峰(1989—), 男, 硕士研究生。联系人: 王芬, 博士, 副教授。E-mail wangfen@tju.edu.cn。

聚氨酯泡沫塑料有较好的亲水性,较高的比表面积以及 97%以上的孔隙率,可作为一种较为理想的生化污水处理填料^[1]。但聚氨酯泡沫塑料填料的挂膜仅仅是通过泡沫体与微生物之间的物理吸附而实现,故其表面附着的生物膜容易脱落而导致处理效果降低。因此本试验以普通的聚氨酯塑料填料为研究对象,采用化学氧化-铁离子覆盖改性方法来改善填料的表面特性,研究其亲水亲和性,考察其挂膜效果及废水处理性能。

1 试验材料与方法

1.1 试验填料

采用 2.0 cm×2.0 cm×2.0 cm 的正方块网状聚氨酯泡沫塑料作为试验填料,填料比表面积为 0.36 m²/g,堆密度为 25 kg/m³,空隙率为 97.78%。

1.2 改性方法

采用化学氧化-铁离子覆盖改性方法^[2],将试验用填料在连续曝气的条件下浸泡在 50 的酸性高锰酸钾溶液中 4 h,用 6 mol/L 的盐酸溶液洗涤,至洗去表面褐色层为止,然后用 0.01 mol/L 的 PBS 磷酸盐缓冲溶液充分洗涤直至填料表面为中性,自然晾干。将晾干后填料置于 0.1 mol/L 的三氯化铁溶液中 1 h,然后加热蒸干,以使三价铁离子完全覆盖到填料表面,经过此改性的填料表面颜色呈黄色。

1.3 填料性能分析

1.3.1 扫描电镜测试

采用 Philips XL-30 TMP 型扫描电镜(荷兰)对改性前、后填料的表观特性进行观察。

1.3.2 光电子能谱测试

采用 PHI1600 型 X 射线光电子能谱仪(美国)对改性前、后填料的表面进行元素分析。

1.3.3 动态接触角测试

采用热压成型工艺对网状聚氨酯泡沫塑料进行预处理,将填料热压成膜,然后进行改性处理,处理后的膜样使用 Dataphysics DCAT21 型动态接触角测量仪(德国)测试其表面与蒸馏水的动态接触角。试验选用液槽法,将热压膜样以恒定速度竖直插入液体槽,通过对弯月面观测计算得到相应动态接触角^[3]。

1.3.4 填料挂膜与废水处理性能试验

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%。采用人工配水,组成见表 1。

挂膜试验:采用快速排泥挂膜法进行挂膜,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^[4]。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,控制溶解氧浓度为 6~8 mg/L,以 12 h 为一个取样周期连续检测出水 COD 浓度及氨氮浓度变化,考察改性前、后填料的处理性能。

表 1 人工配水组成 单位:mg/L

试剂	挂膜阶段配水	处理阶段配水
葡萄糖	80	320
碳酸氢铵	32	128
KH ₂ PO ₄	5.2	20.8
KHCO ₃	4	16
MnSO ₄	4	16
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.08	0.32
Na ₂ HPO ₄	6.8	27.2

1.4 主要指标测试方法

生物膜量、重量法^[5];COD、重铬酸钾法;氨氮、纳氏试剂分光光度法;脱氢酶活性、氯化三苯基四氮唑(TTC)法^[6]。

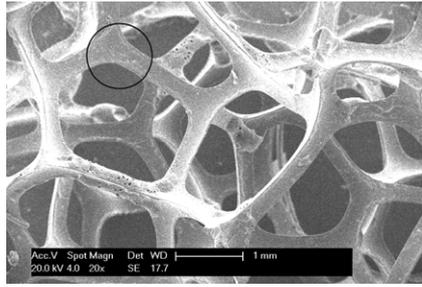
2 结果与讨论

2.1 填料改性前、后表观特性

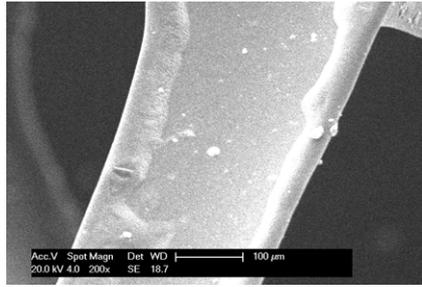
填料改性前、后的 SEM 照片见图 1。由图 1(a)和图 1(c)可知,未改性填料边缘与表面都较为光滑,而经过改性处理后,填料本身结构并没有太大改变,但表面有大量腐蚀痕迹,观察图 1(d)可以看到改性填料表面有大量凹凸不平的小坑,相对于未改性填料,其粗糙度增加。

2.2 填料表面 X 射线光电子能谱分析

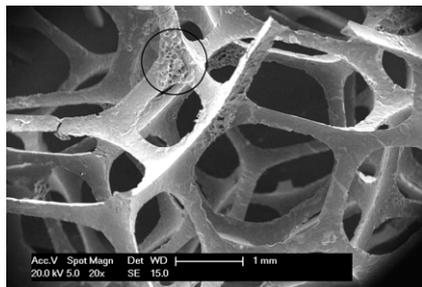
表 2、表 3 为改性不同阶段填料表面主要元素及 C 键所占比例,图 2 为改性不同阶段填料的表面 C1s 峰图。由表 2 知,化学氧化后填料表面 O 元素含量由 16.2%增加至 18.0%,说明填料表面进行了氧化反应,铁离子覆盖后 O 元素含量继续增加至 25.4%,增幅达 9.2%。氧化后填料和氧化-铁离子覆



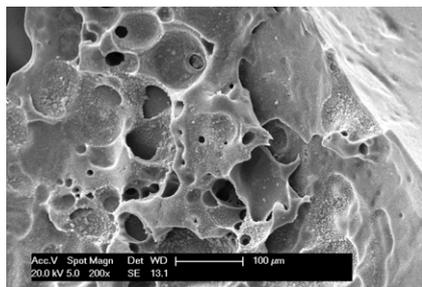
(a) 未改性填料 (×20)



(b) 未改性填料 (×200)



(c) 铁离子改性填料 (×20)



(d) 铁离子改性填料 (×200)

图 1 填料改性前后的 SEM 照片

[(c)、(d)分别为(a)、(c)图中圆圈处放大所得]

表 2 改性不同阶段填料表面的元素含量 单位：%

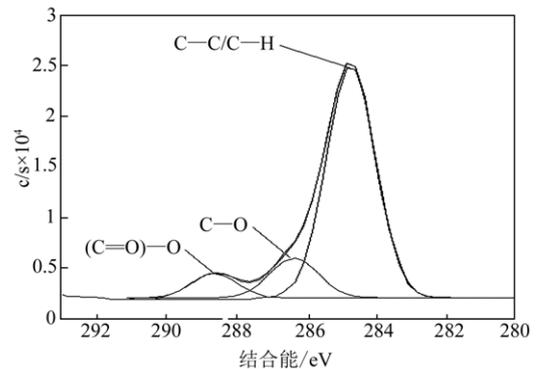
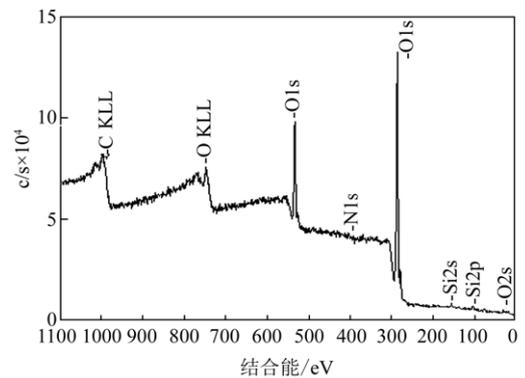
样品	C 元素	O 元素	N 元素	Cl 元素	Fe 元素
未改性填料	82.8	16.2	1.0	—	—
氧化后填料	77.4	18.0	3.0	1.6	—
氧化-铁离子覆盖后填料	63.5	25.4	2.4	4.6	4.2

表 3 改性不同阶段填料表面各 C 键所占比例 单位：%

样品	C—C	C—O	—CONH	—COOH
	C—H		—COO	
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-铁离子覆盖后填料	62.98	29.53	7.50	—

盖后填料表面的 N 元素含量均有所增加,是由于曝气氧化处理时空气中的氮气被固定在了填料表面上。且前者表面检测出 1.6%的 Cl 元素,为清洗填料表面后残余的盐酸;后者表面检测出 4.2%的 Fe 元素,为经过铁离子覆盖改性后,以某种化合物的形态存留在填料表面上的铁元素。

由表 3 与图 2 可知,与未改性填料相比,氧化后填料表面的亲水性 C—O 键比例增加 16.88%,疏水性 C—C、C—H 键比例下降 24.85%,即化学氧化处理后填料表面的含氧官能团显著增加,填料表面呈现显著的负电性^[7]。氧化处理后的填料经过铁离子覆盖改性,C—C、C—H、C—O 和(C=O)—O 键的比例变化不大,说明铁离子覆盖改性对填料表面亲疏水性基团数量变化没有较大的影响,但 Fe³⁺通过正负电荷作用覆盖到载体表面,且 Fe /C 原子比达到 0.066,大于 Liu 等^[8]得到的 0.05,因此表面



(a) 未改性填料

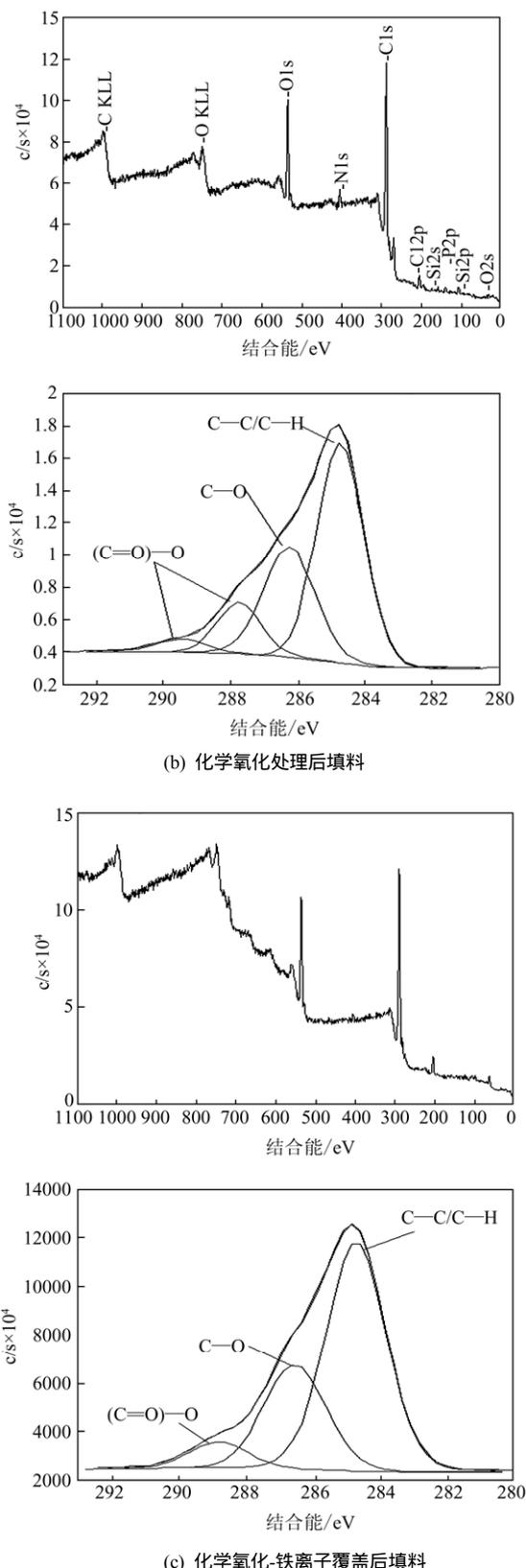


图 2 改性不同阶段填料的表面 C1s 峰图

呈正电性，缩减了微生物（微生物在正常生长环境下其表面带有负电荷）与载体间的斥力作用，加快

微生物的附着与固定过程^[9]。

图 3 为改性后填料 Fe2p 峰图，由图可知主峰所在电位为 711.266 eV，且 I₁ / I₂ 大于 0.65，说明覆盖的铁元素主要以三价铁离子的形态存在^[10]。对比 Fe₂O₃ XPS 标准图谱^[11]可以看到，Fe₂O₃ 标准峰图的 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 峰间距为 13.6 eV，而铁离子改性填料 Fe2p 峰图的 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 峰间距为 13.7，即填料表面含铁化合物主要为 Fe₂O₃。因此改性处理所用的 FeCl₃ 最终主要以 Fe₂O₃ 的形式覆盖在填料表面上，其结构稳定且带有磁性，能够对微生物体内酶的合成起到辅因子的催化作用，提高酶的活性，对微生物生长和增殖起到激活作用。

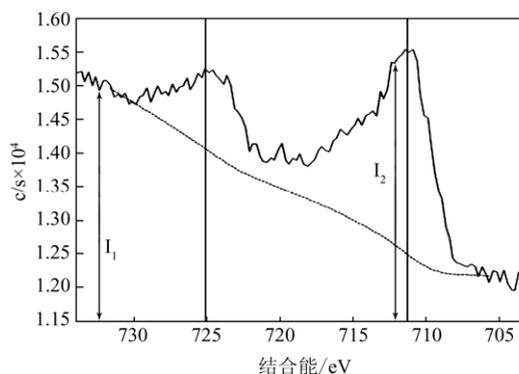


图 3 化学氧化-铁离子覆盖改性后填料 Fe2p 峰图

2.3 动态接触角结果分析

聚氨酯填料表面静态接触角结果显示，未改性填料样品接触角为 72.58°，经过化学氧化后，接触角下降到 69.40°，这主要是通过表面粗糙度的提高和亲水性基团的增加来改善填料表面的润湿性。而经过铁离子覆盖处理后样品的接触角继续下降至 62.12°，主要是因为填料表面覆盖了大量铁离子而呈正电性，使填料表面润湿性进一步得到改善。

2.4 填料改性对挂膜性能的影响

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 kg COD/(m³·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 4 所示。挂膜完成后，改性填料生物膜量达到 250 mg/g 左右，未改性填料生物膜量为 150 mg/g 左右，即改性后填料表面的生物膜量提高了 60%，高于张旭等^[2]化学氧化-铁离子覆盖改性聚乙烯生物填料上生物膜量 58.4% 的提高幅度。每 1 g 填料上生物膜平均每天生长量分别为

187 mg/d 和 126 mg/d,即改性后填料的生物膜平均每天生长量提高了 61 mg,提高率接近 50%,生物膜生长速率更高。这主要是因为采用化学氧化作为前处理,提高了填料表面粗糙度及润湿性,并且 C—O、C=O、(C=O)—OH 等亲水性官能团的数量也有一定增加,提高了填料的亲水性,且铁离子覆盖处理后,填料表面富集的铁离子能够对微生物体内酶的合成起到辅因子的催化作用,激活促进微生物的生长^[12],而 Fe₂O₃ 本身带有一定磁性,磁场作用于生物体可引起生物学反应,能够提高某些好氧生物的活性^[13]以及微生物在填料上的挂膜启动速度,促进微生物的新陈代谢^[14]。

2.5 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,其 COD 约为 400 mg/L、氨氮约为 24 mg/L。图 5 为挂膜及废水处理期间填料对 COD 和氨氮的去除效果,由图 5 可知,两组反应器对氨氮去除有明显的差距:在挂膜期间,改性填料去除氨氮效率提升较快,去除率稳定在 90%,说明改性填料上生物膜生长速率更快,对氨氮的消耗更多。挂膜完成后加大废水有机负荷,其氨氮去除率

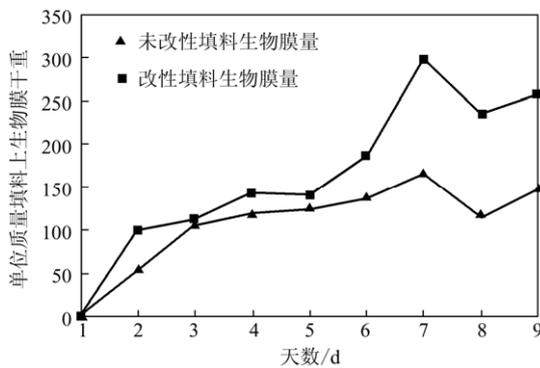


图 4 Fe³⁺覆盖改性 12 h 周期挂膜期间填料表面生物膜量

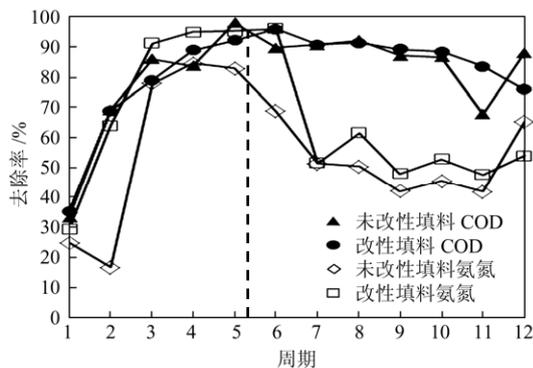


图 5 Fe³⁺覆盖改性 12 h 周期 COD 和氨氮去除率

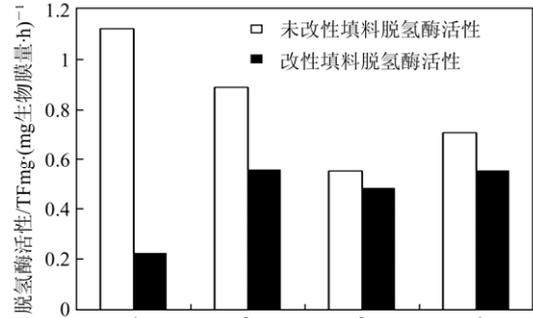


图 6 填料生物膜脱氢酶活性

仍能稳定保持在 50%，与未改性填料相比，提高了 10%。李超^[15]对 HBR 系统中悬浮污泥和生物膜微生物群落变化研究（采用同一种填料）表明：HBR 运行过程中，氨氧化菌（AOB, ammonia-oxidizing bacteria）和亚硝酸盐氧化菌（NOB, nitrite-oxidizing bacteria）在总细菌中所占比例会逐渐提高,150 天时,生物膜中 AOB、NOB 所占比例分别由接种污泥中的 (2.8±0.7)% 和 (2.4±1.0)% 提高至 (3.8±0.9)% 和 (3.5±0.5)%。据此分析,硝化能力增强是由于单位填料上生物膜量占优,硝化细菌繁殖增多所致。

但两组反应器对 COD 的去除率对比并不明显,因此对挂膜期间填料样品上的生物膜脱氢酶活性 (TTC-DHA) 变化进行了研究,如图 6 所示,改性填料上生物膜脱氢酶活性随着生物膜量的增加缓慢升高并且最后保持在一个平缓的水平,而未改性填料起初生物膜量较少,但对应的脱氢酶活性很高,并且随着生物膜量的增加脱氢酶活性下降直至平缓。挂膜完成时,虽然两种填料上生物膜量差距较大,但其脱氢酶活性水平相差不多。分析原因,是由于改性填料上生物膜快速增长对反应器内有限的营养底物产生竞争,使其活性受到了一定的抑制,且当生物膜厚度超过一定活性厚度^[16]后,生物膜的活性会大大降低。相反未改性填料上生物量较少,其周围营养物质充足,可以保持较高的活性,但随着生物量的增加其活性开始下降并最终趋至平衡。

3 结 论

(1) 通过化学氧化-铁离子覆盖方法对聚氨酯泡沫塑料填料进行表面改性,可以明显提高其表面粗糙度,且材料表面生成 C—O、C=O、(C=O)—OH 等亲水性官能团,使其亲水性大大提高,其中亲水性基团 C—O 比例增加 16.17%,疏水性基团 C—C、C—H 比例下降 15.81%,填料表面与蒸馏水

的动态接触角减少了 10.46°。

(2) 铁离子以 Fe_2O_3 的形式覆盖在填料表面, 使填料表面呈正电性, 能够加快微生物的附着与固定过程。改性后填料生物膜量提高 60%, 生物膜平均每天生长量提高 50%。挂膜初期改性填料的 COD 和氨氮去除效果明显占优, 挂膜完成后, 改性填料对氨氮的去除率比未改性填料高 10%。

参 考 文 献

- [1] 王松, 陈朝辉, 陈红梅, 等. 网状聚氨酯泡沫应用进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21 (2): 228-301.
- [2] 张旭, 李媛, 柏丽梅, 等. 废水处理用聚乙烯生物填料表面改性表征研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4 (5): 961-966.
- [3] 王晓东, 彭晓峰, 王补宣. 动态湿润与动态接触角研究进展[J]. 应用基础与工程科学学报, 2003, 11 (4): 396-404.
- [4] 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.
- [5] 成国栋, 王芬, 李超, 等. 聚氨酯泡沫塑料填料的改性试验研究[J]. 中国给水排水, 2012, 3 (28): 1-4.
- [6] 李今, 吴振斌, 贺锋. 生物膜活性测定中 TTC-脱氢酶活性测定法的改进[J]. 吉首大学学报: 自然科学版, 2005, 26 (1): 37-39.
- [7] Liu Y. Adhesion kinetics of nitrifying bacteria on various thermoplastic supports[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1995, 5: 213-219.
- [8] Liu Y. A growth yield model for substrate-sufficient continuous culture of microorganisms[J]. *Environmental Technology*, 1996, 17 (6): 649-653.
- [9] 海景, 黄尚东, 程江, 等. 水处理用塑料生物膜载体改性研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2006, 35 (4): 41-45.
- [10] 刘芬, 陈霖. 含铁化合物的 Fe2p 和 Fe3s 电子能谱研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2001, 7 (3): 166-169.
- [11] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy[M]. USA: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [12] 王镜岩, 朱胜庚, 徐长法. 生物化学[M]. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [13] 施维林. 污水处理中的若干磁化生物效应研究[J]. 兰州大学学报: 自然科学版, 2005, 41 (2): 29-41.
- [14] 戴松林, 罗晓虹, 黄兔彦, 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): 51-53.
- [15] 李超. GSBR 和 HBR 处理城市污水的效能与微生物群落结构分析[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [16] 朱小彪, 许春华, 高宝玉, 等. 曝气生物滤池生物量和生物活性的试验研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27 (7): 1135-1140.

(上接第 1548 页)

- properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (5): 1221-1230.
- [45] Su X, Zheng H, Yang Z, et al. Preparation of nanosized particles of FeNi and FeCo alloy in solution[J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38 (22): 4581-4585.
 - [46] Qi B, Li D, Ni X, et al. A facile chemical reduction route to the preparation of single-crystalline iron nanocubes[J]. *Chemistry Letters*, 2007, 36 (6): 722-723.
 - [47] Ni X, Su X, Zheng H, et al. Studies on the one-step preparation of iron nanoparticles in solution[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275 (3-4): 548-553.
 - [48] 朱燕超, 赵敬哲, 周兵, 等. 单质铁纳米颗粒的液相还原制备[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29 (10): 2020-2024.
 - [49] Jeyadevan B, Shinoda K, Justin R J, et al. Polyol process for Fe-based hard (fct-FePt) and soft (FeCo) magnetic nanoparticles[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2006, 24 (10): 3030-3035.
 - [50] Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles[J]. *Science*, 2002, 298 (5601): 2176-2179.
 - [51] Toneguzzo P, Viau G, Acher O, et al. CoNi and FeCoNi fine particles prepared by the polyol process: Physico-chemical characterization and dynamic magnetic properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35 (15): 3767-3784.
 - [52] Viau G, Fiévet-Vincent F, Fiévet F. Monodisperse iron-based particles: Precipitation in liquid polyols[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1996, 6: 1047-1053.
 - [53] Joseyphus R J, Shinoda K, Kodama D, et al. Size controlled Fe nanoparticles through polyol process and their magnetic properties[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 123 (2-3): 487-493.
 - [54] Joseyphus R J, Kodama D, Matsumoto T, et al. Role of polyol in the synthesis of Fe particles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 310 (2): 2393-2395.
 - [55] Schlesinger H I, Brown H C, Finholt A E, et al. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1953, 75 (1): 215-219.
 - [56] Moshe A B, Markovich G. Synthesis of single crystal hollow silver nanoparticles in a fast reaction-diffusion process[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23 (5): 1239-1245.
 - [57] Glavee G N, Klabunde K J, Sorensen C M, et al. Chemistry of borohydride reduction of iron() and iron() ions in aqueous and nonaqueous media: Formation of nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B powders[J]. *Inorganic Chemistry*, 1995, 34 (1): 28-35.
 - [58] Wouterghem J V, Mørup S, Christian J W, et al. Formation of ultra-fine amorphous alloy particles reduction in aqueous solution[J]. *Nature*, 1986, 322 (14): 622-623.
 - [59] Corrias A, Ennas G, Musinu A, et al. Amorphous transition metal-boron ultrafine particles prepared by chemical methods[J]. *Chemistry of Materials*, 1993, 5 (12): 1722-1726.
 - [60] Zhang L, Manthiram A. Ambient temperature synthesis of fine metal particles in montmorillonite clay and their magnetic properties[J]. *Nanostructured Materials*, 1996, 7 (4): 437-451.
 - [61] Wang C Y, Jiqng W Q, Zhou Y, et al. Synthesis of α -Fe ultrafine particles in a saturated salt solution/isopropanol/PVP microemulsion and their structural characterization[J]. *Materials Research Bulletin*, 2000, 35 (1): 53-58.
 - [62] Schrick B, Hydutsky B W, Blough J L, et al. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16 (11): 2187-2193.