

# 牡蛎壳粉/PVA改性PE填料的表面性能与水处理中挂膜效果研究

焦凡凡, 张之川

中国建筑科学研究院有限公司, 北京

收稿日期: 2022年5月25日; 录用日期: 2022年6月13日; 发布日期: 2022年6月20日

## 摘要

本文以亲水性高分子物质增塑聚乙烯醇(PVA)与生物亲和性物质牡蛎壳粉作为原料, 采取熔融共混的改性方法对聚乙烯(PE)填料进行改性, 制备出2%增塑PVA和10%牡蛎壳粉改性的PE填料, 测试改性后的填料静态接触角减少了31.5°, 经过湿热老化后发生韧性断裂, 抗冲击强度提高了51.1%, 且增塑后的PVA与高分子聚合物具有较好的相容性。挂膜试验显示出改性后的填料挂膜量提高了16.1%, 脱氢酶活性提高了35.5%, 改性填料具有一定挂膜优势。

## 关键词

高分子填料, 物理改性, 表面性质, 废水处理, 生物膜

# Study on Surface Properties and Membrane Hanging Effect of Modified PE Filler by Oyster Shell Powder/PVA

Fanfan Jiao, Zhichuan Zhang

China Academy of Building Research, Beijing

Received: May 25<sup>th</sup>, 2022; accepted: Jun. 13<sup>th</sup>, 2022; published: Jun. 20<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

In this paper, using hydrophilic polymer plasticized polyvinyl alcohol (PVA) and biocompatible oyster shell powder as raw materials, polyethylene (PE) filler was modified by melting blending method, and 2% plasticized PVA and 10% oyster shell powder modified PE filler were prepared.

The static contact angle of the modified filler was reduced by 31.5°. Ductile fracture occurred after wet heat aging, impact strength increased by 51.1%, and plasticized PVA has good compatibility with polymer. The experimental results showed that the membrane amount and dehydrogenase activity of the modified filler increased by 16.1% and 35.5% respectively, indicating that the modified filler had certain advantages in membrane hanging.

## Keywords

Polymer Filler, Physical Modification, Surface Properties, Wastewater Treatment, Biofilm

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着我国城市化建设进程的持续推进, 城市污水排放量与日俱增, 预计到本世纪中期, 我国每年城镇污水排放量将超过 100 亿吨[1]。水环境污染问题演变为当前被广泛关注的社会问题。污水处理厂在更为严格的污染物排放标准的要求下, 需要进一步的提标和改造。因此, 高效能低能耗的处理方法[2]对解决水污染问题具有重要的意义。本试验以 PE 材料为主体, 牡蛎壳粉和增塑 PVA 作为改性剂, 采用熔融共混的方法, 制备出一种生物膜反应器填料, 探究物理改性方法对填料表面性能的影响, 并对其挂膜效果进行了初步探索, 拓展水处理领域新型材料的研发。

## 2. 试验材料与仪器

### 2.1. 材料

本试验中使用到的试剂名称及生产厂家见表 1。

Table 1. Experimental materials

表 1. 实验材料

材料名称	规格型号	生产厂家
聚乙烯 PE	2F3B	中国石油化工股份有限公司
聚乙烯醇 PVA	1799	山东优素华工科技有限公司
牡蛎壳粉	60 目	长春市方一堂经贸有限公司
甘油	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
TTC	BR	北京索莱宝科技有限公司
Tris 溶液	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
NaOH	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

### 2.2. 仪器

本试验中使用到的仪器设备名称及生产厂家见表 2。

**Table 2.** Experimental instrument  
**表 2.** 实验仪器

仪器名称	规格型号	生产厂家
双螺杆挤出造粒机	SY-6217-ZB	东莞市世研精密仪器有限公司
平板硫化机	SY-6210-A	东莞市世研精密仪器有限公司
立式注射成型机	TY-400	杭州大宇塑机有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9245A	海一恒科技有限公司
接触角仪	JY-PHB	承德金和仪器制造有限公司
扫描电镜 SEM	Tescaneya11	捷克 Tescan 公司
差式扫描量热仪	Q20	美国 TA 仪器公司
简支梁万能试验机	XJZ-50	承德试验机有限责任公司
超声波清洗机	KQ-100B	昆山市超声仪器有限公司
红外光谱	NH340	布鲁克(北京)科技有限公司
电子天平	FA2204B	上海佑科仪器仪表有限公司

### 3. 牡蛎壳粉、PVA 改性 PE 填料的制备及其表面性能

#### 3.1. 实验原料的预处理

将原料 PE 和 PVA 置于真空干燥箱中干燥, 去除表面水分, 设置干燥箱的温度为 80℃, 时间为 12 h; 牡蛎壳粉的干燥条件设置为 80℃, 时间为 4 h。

将 PVA 与甘油按质量比 5:2 的比例混合制成增塑 PVA [3]。

#### 3.2. 改性填料的制备方法

将干燥后的 PE、增塑 PVA 和牡蛎壳粉按照表 3 中的质量配比称量后, 再使用高速混合机进行混合, 令原料之间混合均匀充分。采用双螺杆熔融挤出机进行熔融共混挤出、切粒, 双螺杆各段温度从一区~五区: 130℃、150℃、175℃、180℃、180℃, 机头设定为: 180℃, 主螺杆转速: 60 r/min, 下料速度: 60 r/min。切粒后的粒料使用注塑机注塑成型, 利用相关模具制成标准样条, 制得标准样条用于后续改性填料相关性能分析, 注塑机一区~三区的注塑温度分别设置为: 170℃、175℃、175℃, 注射压力分别为: 4.8 MPa、4.3 MPa、3.5 MPa, 保压时间为 15 s。

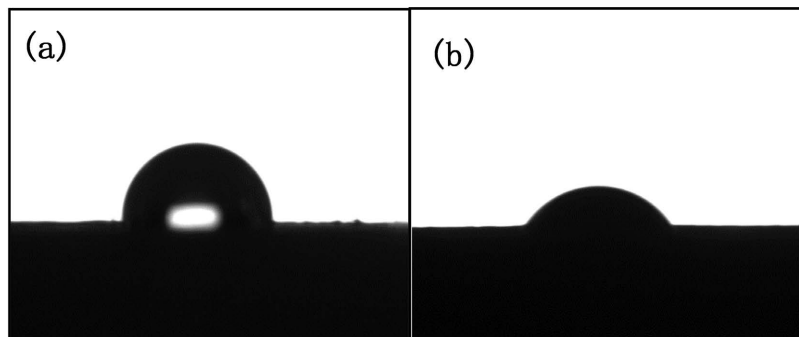
**Table 3.** Preparation formula of modified filler  
**表 3.** 改性填料制备配方

原料	PE 质量分数/%	增塑 PVA 质量分数/%	牡蛎壳粉质量分数/%
改性 PE 填料	88	2	10

#### 3.3. 表面静态接触角分析

表面静态接触角  $\theta$  越小, 亲水性能就越好[4]。一般将  $\theta = 90^\circ$  作为材料是否润湿临界值, 当  $\theta > 90^\circ$  时, 称为不润湿; 当  $\theta < 90^\circ$  时, 称为润湿。固体表面的粗糙程度、是否均匀等都会影响接触角的大小。

测量结果如图 1 所示, 未改性 PE 材料的静态接触角为  $89.4^\circ$ , 牡蛎壳粉/PVA 改性 PE 填料的静态接触角为  $57.9^\circ$ 。对比改性前后, 改性填料接触角降低了  $31.5^\circ$ , 润湿性能有所提高, 说明了改性的过程提高了填料表面的亲水性能。

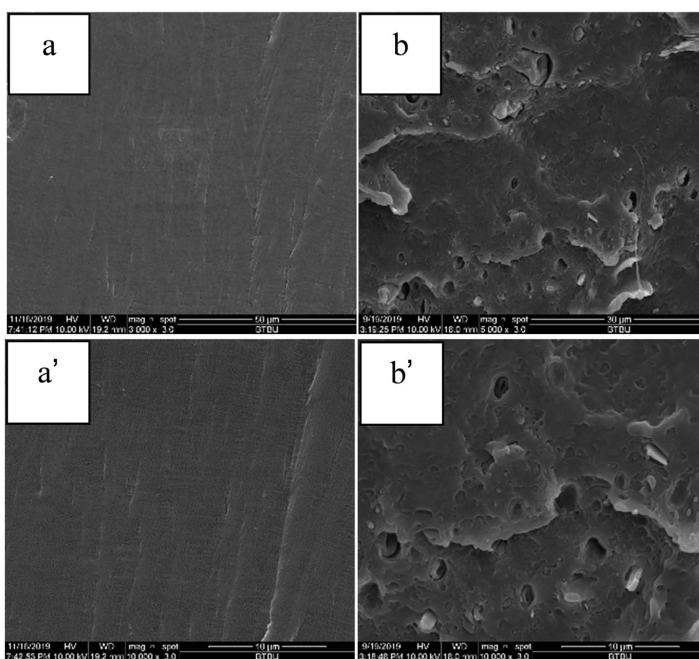


**Figure 1.** Static contact angle of filler surface: (a) PE filler; (b) Modified PE filler

**图 1.** 填料表面静态接触角: (a) PE 填料; (b) 改性 PE 填料

### 3.4. 扫描电镜(SEM)分析

图 2 是改性前后填料的断面在放大 3000 倍和 10,000 倍后的电镜照片, 未改性 PE 填料断面平整光滑, 洁净, 没有附着物, 表现为脆性断裂[5]。PVA/牡蛎壳粉改性后的 PE 填料断口粗糙, 且断面出现了孔洞及颗粒, 可能是牡蛎壳粉的分散形态, 为海岛结构[6], 呈球粒状均匀分布, 表明填充的无机物牡蛎壳粉与 PE 两相不能相容[7]。原料中添加的 PVA 呈片状, 扫描电镜照片中并未显示出片状结构, 表明增塑后的 PVA 能与 PE 两相熔融效果较好, 没有明显的熔融缺陷[8]。



**Figure 2.** SEM photos of fillers before and after modification: 3000 times: (a) PE filler; (b) Modified PE filler 10,000 times: (a') PE filler; (b') Modified PE filler

**图 2.** 改性前后填料的扫描电镜照片: 3000 倍: (a) PE 填料; (b) 改性 PE 填料 10,000 倍: (a') PE 填料; (b') 改性 PE 填料

### 3.5. 抗冲击强度及湿热老化性能分析

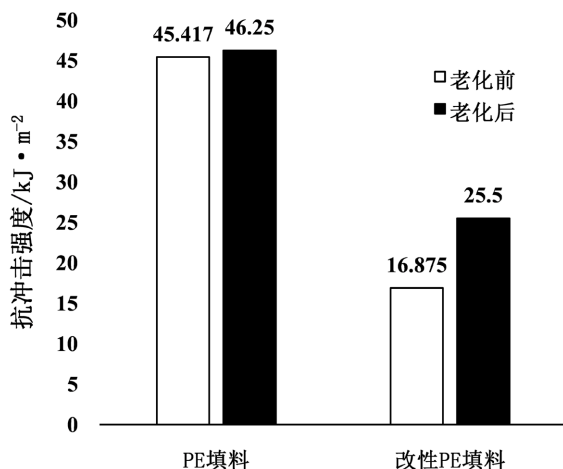
表 4 中数据看出, 改性后的填料相较于未改性填料的抗冲击性能有所下降, 考虑是由于添加了无机成分的牡蛎壳粉与基体 PE 两相间由于相容性差, 使得分离程度提高脆性增加, 从而降低了原有材料的韧性[9]。

**Table 4.** Impact energy and impact strength of fillers before and after modification

**表 4.** 改性前后填料的冲击能量与冲击强度

样品名称	冲击能量(J)	冲击强度(kJ·m <sup>-2</sup> )
未改性 PE 填料	1.817	45.417
改性 PE 填料	0.675	16.875

图 3 是改性前后各材料经过湿热老化后的抗冲击强度变化, 未改性 PE 经过湿热老化后的抗冲击强度有所下降。改性 PE 填料经过湿热老化后的冲击强度提高了 51.1%, 从 SEM 结果显示改性 PE 填料的断裂界面中出现的孔洞可以在湿热老化过程中吸收能量[10], 从而使改性 PE 填料在湿热老化后发生韧性断裂, 因此推断改性后的填料具有一定的耐湿热性能。



**Figure 3.** Impact strength of filler before and after damp heat aging

**图 3.** 填料经湿热老化前后的抗冲击强度

## 4. 挂膜效果测试

挂膜中试实验在北京朝阳区某污水处理厂中进行。中试设备处理水量 3 m<sup>3</sup>/h, 中试池容共 22.8 m<sup>3</sup>, 采用 A/O 工艺, 由厌氧池 7.2 m<sup>3</sup> 和好氧池 15.6 m<sup>3</sup> 组成。总 HRT 为 7.6 h, 其中厌氧区和好氧区 HRT 分别为 2.4 h 和 5.2 h, 后接二次沉淀池。中试设备的回流污泥是二沉池剩余污泥, 从二次沉淀池回流至厌氧池, 回流量为 4 m<sup>3</sup>/h, 硝化液回流比为 100%。中试好氧池与污水处理厂好氧池的 MLSS 保持一致, 浓度为夏季 3500~4000 mg/L、冬季 4000~5000 mg/L。

中试设备运行稳定, 将制备好的改性 PE 填料和未改性 PE 填料一同投入到中试设备的好氧池中, 在填料与活性污泥充分接触 24 h 后, 开始每隔一天取一次填料样品, 分别测定填料上所挂的生物膜量与脱氢酶活性的变化, 共取样 20 次, 绘制出填料表面的生物膜生长情况变化图, 在 40 天的挂膜实验结束后, 取挂膜后的填料样品测定填料所挂生物膜的脱氢酶活性, 对比改性前后材料所挂生物膜的生物活性, 初步判断改性填料应用在接近实际条件下的挂膜效果。

#### 4.1. 中试 A/O 工艺中改性填料表面生物膜的生长情况

将填料投加到中试反应设备的好氧池后, 取样 40 天, 绘制填料表面的生物膜量变化如图 4 所示。从图中可以看出, 前 8~20 天的生物膜量在填料表面迅速增加, 20 至 35 天增长缓慢, 35 天后填料表面所挂生物膜量基本达到稳定阶段, 说明挂膜完成。稳定后, 未改性填料 PE 表面平均生物量为 95 mg/g; 改性后的填料表面平均生物量为 108.68 mg/g。填料的改性过程提高了填料表面的挂膜量, 由于中试的设备较大, 影响因素较多, 而且投加的填料填充率不足, 因此不对比填料在中试实验中的废水处理效果, 仅从填料所挂的生物膜角度初步判断改性填料在接近实际条件下应用的效果。

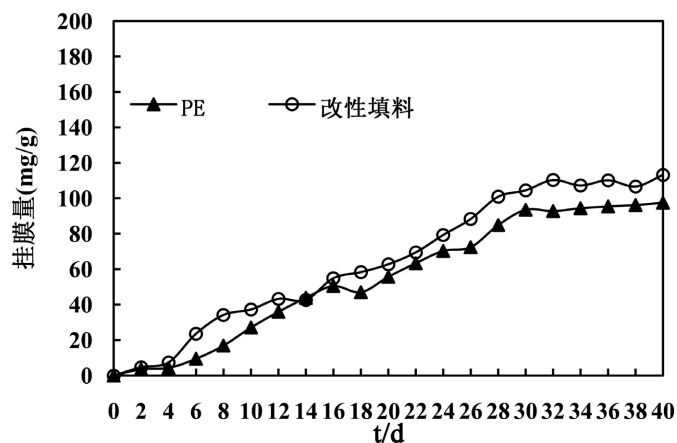


Figure 4. Change of biofilm on the surface of filler

图 4. 填料表面生物膜量变化

#### 4.2. 脱氢酶活性测定

##### 4.2.1. 脱氢酶活性测定方法及标准曲线

本试验采用的脱氢酶活性测试方法是氯化三苯基四氮唑(TTC)法。图 5 即为本次试验所用标准曲线。

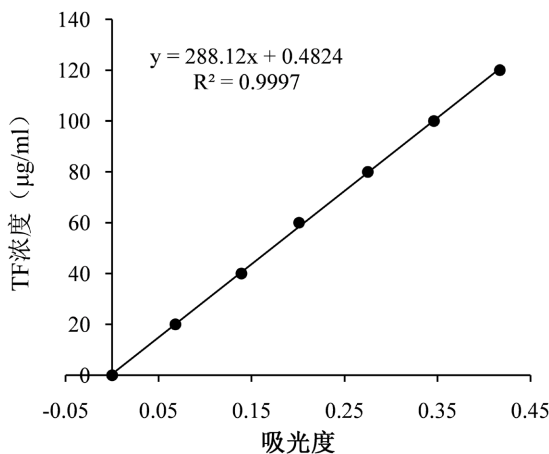


Figure 5. Dehydrogenase activity standard curve

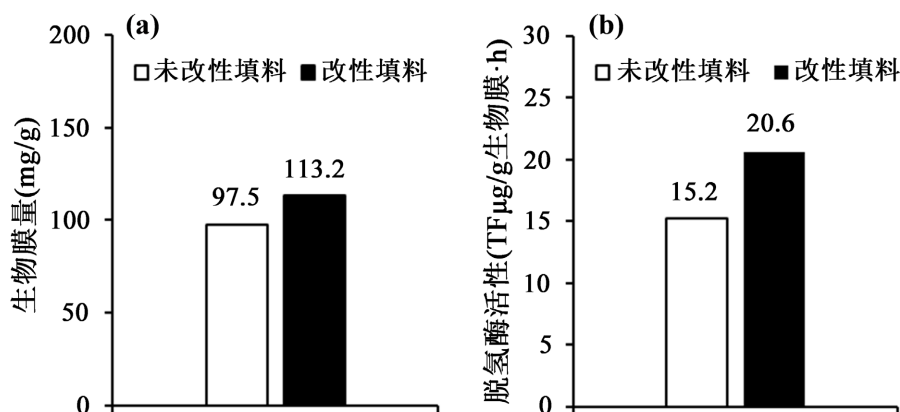
图 5. 脱氢酶活性标准曲线

##### 4.2.2. 脱氢酶活性测定结果与分析

图 6 为 40 天的填料中试挂膜结束后, 测定填料样品上的生物膜量与脱氢酶活性对比图。改性后的填



料上所挂的生物膜量增加了 15.7 mg/g, 脱氢酶活性提高了 5.4 TF  $\mu\text{g/g}$  生物膜, 两项指标均高于未改性填料。



**Figure 6.** Biofilm mass and dehydrogenase activity of fillers before and after modification: (a) Biofilm mass; (b) Dehydrogenase activity

**图 6.** 改性前后填料生物膜量与脱氢酶活性: (a) 生物膜量; (b) 脱氢酶活性

## 5. 结论

1) 改性填料的静态接触角分别降低了  $31.5^\circ$ , 表明改性过程能够提高材料表面的亲水性, 有利于在废水中吸附微生物[11]。

2) 经过湿热老化后的改性填料的抗冲击强度提高了 51.5%, 说明改性填料具有一定程度的耐湿热性, 未来应用在废水处理领域中, 具有较强的湿热环境适应性。

3) 改性填料的挂膜量比改性前增加了 16.1%, 脱氢酶活性提高了 35.5%。在经过改性后, 填料表面有利于微生物的生长, 改善了填料的挂膜性能。

## 参考文献

- [1] 王辰辰. A-2/O 工艺处理城镇污水的脱氮除磷性能研究[D]: [硕士学位论文]. 邯郸: 河北工程大学, 2019.
- [2] 孙泉. 水处理技术在污水处理中的意义及应用微探[J]. 冶金管理, 2021(21): 175-176.
- [3] 章悦庭, 关桂荷, 刘益明, 等. 甘油增塑 PVA 流变性及可纺性[J]. 合成纤维, 1991, 20(4): 5.
- [4] 杨丽庭, 吕慧, 李彦涛, 等. 硫酸钙晶须的制备及其改性聚丙烯性能的研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2020, 52(2): 24-30.
- [5] 郑海明, 马猛, 郑期强, 等. 反应性共混增韧改性聚乳酸的研究[C]//2015 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集——主题 K 高分子加工, 2015.
- [6] 李青山, 周光举, 郭晓峰. 理论造材: 削度方程和出材率表的编制[J]. 高分子学报, 2009(12): 1297-1300.
- [7] 宋建强, 彭鹤松, 王光硕, 等. 不同无机粉体在 PE 木塑复合材料中的应用研究[J]. 中国塑料, 2017, 31(1): 5.
- [8] 何振强, 薛平, 戚晓芸. 无机填料增强改性超高分子量聚乙烯的研究[J]. 中国塑料, 2012, 26(11): 50-55.
- [9] 王永宏. 基于 PC/PLLA 不相容共混物的纳米复合材料的制备及结构性能表征[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南交通大学, 2013.
- [10] 曾磊磊, 曾鑫. 湿热环境下复合绝缘子 HTV 硅橡胶伞裙的吸湿特性研究[J]. 电瓷避雷器, 2019(6): 6.
- [11] 包艳玲, 戴光泽, 闫春江, 等. 碳纤维复合表面改性对水中微生物固着性能的影响[C]//第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集(第 5 分册), 2010.