http://pmse.scu.edu.cn

聚丙烯/改性二氧化钛纳米复合纤维的制备及其在煤化工废水处理中的应用

邵腾飞[1]，李 洋[1]，甄卫军[1]，周玉生[2]，马春梅[2]，孙朋涛[2]，葛 庆[2]，徐建波[2]，陈步宁[2]
（1.省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室 石油天然气精细化工教育部重点实验室 新疆大学化工学院，新疆 乌鲁木齐 830017；2. 新疆宣力环保能源股份有限公司，新疆 哈密 839000）

摘要：以二氧化钛为原料制备了改性二氧化钛（m@TiO_2），然后以其为助剂通过熔喷非织造技术制备了聚丙烯/m@TiO_2纳米复合纤维膜。通过正交实验确定了其最优制备工艺条件为，热风温度为295 ℃、热风压力为400 kPa、料筒压力为400 kPa。对聚丙烯/m@TiO_2纳米复合纤维膜的结构和热性能进行了表征，并研究了其在煤化工废水中的应用。结果表明，PP5纳米复合纤维膜的结晶度为37.6%，孔隙率为96.3%，纤维平均直径为3.8 μm，且具有较高的热稳定性。在pH=3、温度为45 ℃、吸附时间50 min时，测试了PP1与PP5对煤化工废水吸附处理降低化学需氧量（COD）值。结果表明，PP5对COD的去除率达到了20.1%，远高于PP1（COD的去除率11.1%）。25 ℃下经过光催化降解后，PP5对COD的去除率达到82.5%，表明PP5具有优异的光催化降解煤化工废水中有机物的性能，并且PP5对煤化工废水中有机物的光降解反应符合一级动力学模型。聚丙烯/m@TiO_2纳米复合纤维膜对降低煤化工废水中的COD表现出良好的应用前景。

关键词：聚丙烯；改性二氧化钛；熔喷非织造；纳米复合纤维；煤化工废水
中图分类号：X784 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）08-0096-11

煤化工废水污染物浓度高、可生化性较差，对人类健康及生态环境造成严重危害[1]。工业上常用生物化学法、高级氧化法、吸附法等来除去废水中的化学需氧量（COD）值[2]。其中，吸附法以操作简单、成本低、效率高等特点被广泛的应用。吸附材料是吸附技术的核心，决定了吸附过程的性能和效果。具备光催化降解功能的吸附材料是一种具有高效去除有机污染物能力的新型材料。熔喷非织造技术是一种制备超细纤维非织造布的加工方法，熔喷非织造布具有比表面积大、孔隙率大等优点。Guo等[3]制备了一种聚丙烯基熔喷非织造布，用于去除水体中的轻质芳烃（BTX）。结果表明，BTX吸附能力随着熔喷纤维膜的纤维直径减小和孔隙率增加而提高。吸附动力学研究表明，在静态和动态条件下，吸附过程符合准二级动力学模型，吸附机理主要为吸附和毛细管作用。Sun等[4]通过碳纳米管、聚吡咯和氟化疏水涂层的逐层组合来制造基于聚丙烯（PP）的非织造布。特别设计的结构显示出分级的微观结构和Janus润湿性能，在净化污染废水（纯度超过99.8%）方面表现出非凡的性能。

二氧化钛（TiO_2）因其比表面积大及化学稳定性强，并且可以赋予纤维膜优异的光催化性能的特点被广泛关注。Al-Shomar等[5]通过溶胶-凝胶法制备了一种掺杂铕的二氧化钛薄膜，用于处理含氯吡格雷工业废水。该薄膜随铕元素浓度的提高，晶粒大小由38.40 nm减小到11.32 nm，光带隙也由3.75 eV减小到3.5 eV。Feng等[6]制备了一种掺杂铜的二氧化钛纳米粒子，用于煤化工废水中间甲酚的湿式空

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0160
收稿日期：2023-10-01
基金项目：兵团重大科技项目（2022AA005）
通讯联系人：甄卫军，主要从事高分子复合材料加工及工业水处理研究，E-mail: zhenweijun6900@163.com

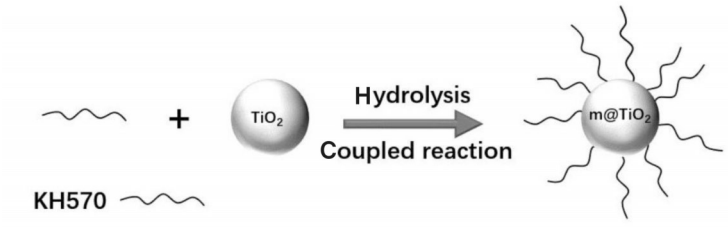


Fig. 1 Principle of KH570 modified titanium dioxide surface

气催化氧化。结果表明，在温度为140 ℃、压力为2 MPa、反应时间为2 h的条件下，对浓度为1000 mg/L的甲酚完全降解，同时COD去除率达到了79.15%。

本文利用硅烷偶联剂对TiO_2表面进行改性，制备改性二氧化钛（m@TiO_2），然后，以m@TiO_2为功能助剂，通过调控熔喷制备聚丙烯/m@TiO_2纳米复合纤维膜（PP/m@TiO_2）过程中的参数，明确了m@TiO_2的添加与纤维成型的关系。研究了PP/m@TiO_2纳米复合纤维膜的吸附和光催化降解煤化工废水中有机物降低COD性能，并对光降解过程进行动力学拟合，揭示了PP/m@TiO_2纳米复合纤维膜的吸附和降解煤化工废水中有机物的规律，对聚丙烯基纳米复合纤维膜的高值化应用具有重要意义。

1　实验部分

1.1　原料与设备

聚丙烯：PDI<3，熔融指数为1500 g/10 min，Y1500，山东道恩高分子材料股份有限公司；纳米二氧化钛（40 nm，99.8%）、3-（甲基丙烯酰氧）丙基三甲氧基硅烷（KH570，97%）：均购自上海麦克林生化科技有限公司；无水乙醇、正丁醇和冰乙酸：分析纯，均购自天津市鑫铂特化工有限公司。

医用高速离心机：TG18G，盐城市凯特实验仪器有限公司；紫外光源：FBS-ZW10DZ，广州福宾斯光电科技有限公司；微型熔喷试验机：LM1680-400，嘉兴隆曼测试技术有限公司；紫外可见分光光度计：754PC，上海菁华科技仪器有限公司。

1.2　样品制备

1.2.1　m@TiO_2的制备：制备过程参考文献[7]进行。取100 mL无水乙醇置于锥形瓶中，加入10 mL去离子水和8 mL冰乙酸。将锥形瓶放置于磁力搅拌器上，并在搅拌的同时滴加2 mL KH570进行30 min的水解反应。水解完毕后，将液体转入圆底烧瓶中，再加入2 g TiO_2，在70 ℃反应6 h，最后将产物用无水乙醇洗涤离心5次，并在60 ℃真空干燥12 h，得到m@TiO_2。

Fig.1为KH570对TiO_2的表面改性原理示意图。KH570在水解后会产生Si—OH，随后通过偶联反应与TiO_2表面的—OH发生键合作用。KH570上所含有的疏水性有机官能团取代了TiO_2表面的亲水性—OH，从而使TiO_2的疏水性增强。

1.2.2　PP基纳米纤维膜材料的制备：每次将300 g的PP加入料桶中，并分别加入不同质量分数的m@TiO_2（0%，0.01%，0.03%，0.05%，0.07%和0.1%），使其混合均匀。设置料桶温度，打开加热开关使其升温。当温度达到设置温度后，打开热风开关，设置热风压力，并给料桶设置料桶压力。当看到熔体从模口流出时，打开平台开关，设置接收辊轴转速为680 mm/s，平台运行速度为0.15 mm/s，制备PP/m@TiO_2纳米复合纤维膜。根据添加量不同，将PP/m@TiO_2纳米复合纤维膜分别命名为PP1，PP2，PP3，PP4，PP5和PP6。

1.3　测试与表征

1.3.1　傅里叶变换红外光谱分析：将待测样品在60 ℃的真空干燥箱中干燥10 h后，取出1~2 mg的样品，用KBr压片法做成测试样。用傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，Nicolet iS50，美国Thermo Fisher Scientific）检测样品中不同基团的红外吸收峰。扫描范围400~4000 cm^{-1}、分辨率4 cm^{-1}、扫描32次。

1.3.2　静态接触角测试：使用表面/界面张力仪和动态接触角测量仪（DCAT21，德国Data Physics）对样品的静态接触角进行测量。在样品表面的3个不同位置滴加5 μL去离子水，并记录和分析液滴图像，以计算样品的静态接触角。最终测试结果取3次测量的平均值。

1.3.3　孔隙率测试：将PP纤维膜剪成3 cm × 3 cm的

正方形，并放置于70 ℃的真空干燥箱中干燥12 h，用浸液法测定纤维膜的孔隙率，因膜具有疏水性，故以正丁醇作为浸润液通过式(1)计算[8]孔隙率ε。

$$\varepsilon = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\rho A \delta} \tag{1}$$

式中：ω_1——PP纤维膜干燥后的质量，g；ω_2——浸润后擦干表面正丁醇溶液的质量，g；ρ——正丁醇的密度，ρ=0.810 g/cm^3；A——PP纤维的面积，cm^2；δ——纤维膜的厚度，cm。

1.3.4 扫描电子显微镜分析：采用扫描电子显微镜（SEM，SU8010，日本Hitachi）观察纤维的表面形貌和纤维直径。纤维经裁剪处理，取3 mm × 3 mm的样品，固定在导电胶材料上。为提高样品的导电性和反射性，对其表面进行喷金处理。在加速电压为15 kV，工作距离为10 mm，放大倍数为2000~5000的条件下，扫描样品表面，并拍摄清晰的SEM图像。通过图像分析软件，测量并计算纤维直径的平均值和标准差。

1.3.5 差示扫描量热分析：采用差示扫描量热仪（DSC，DSC2500，美国TA Instruments）研究样品的热结晶性能。称取6~9 mg样品置于铝制坩埚内。以氮气为保护气氛，流速为50 mL/min。经过3段升降温程序，每段均以10 ℃/min的速率进行。第1段，从30℃升温至185℃，保温3 min；第2段，从185℃降温至30 ℃，保温3 min；第3段，从30 ℃再次升温至185 ℃。仪器记录样品的热流量随温度的变化，并绘制DSC曲线。通过式(2)计算待测样品的结晶度[9]。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{\ 0} \times f} \tag{2}$$

式中：X_c——样品的结晶度，%；ΔH_m——样品的熔融焓值，J/g；$\Delta H_m^{\ 0}$——PP在100%结晶度时的熔融焓值，209 J/g；f——PP的质量分数，%。

1.3.6 热重分析：将PP纤维膜剪成小块，取约5 mg置于铝制坩埚内。以50 mL/min的流速通入氮气，作为惰性气氛。设定热重分析仪（TG，Q600，美国Thermo Fisher Scientific）从30 ℃升温至600 ℃，升温速率为10 ℃/min。记录样品质量随温度的变化数据，并绘制TG和DTG曲线，通过分析TG和DTG曲线，评价样品的热稳定性。

1.3.7 COD测定：对新疆哈密市某煤化工企业的煤化工废水（化学需氧量COD = 16320 mg/L，pH=6），根据，用紫外分光光度法在λ_{max} = 254 nm绘制吸光度与COD浓度标准曲线如Fig.2所示，拟合得到的标准曲线直线方程为：y=0.00433c+0.1224，R^2=0.9983。通过紫外分光光度计在入射光波长为254 nm的条件下，测定吸附后的煤化工废水吸光度，并代入标准曲线求得煤化工废水的COD值[10]。

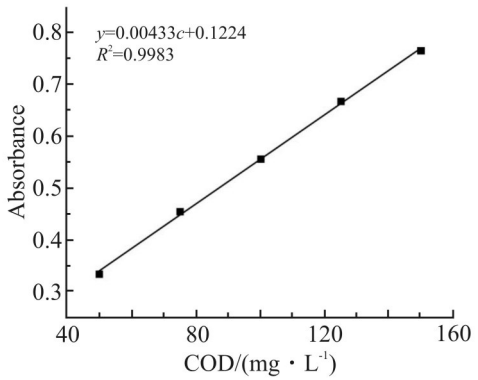


Fig. 2 Plotting of COD standard curve for coal chemical wastewater

1.3.8 PP/m@TiO_2纳米复合纤维对煤化工废水的吸附试验：称取100 mg PP基纳米复合纤维，加入到30 mL煤化工废水中，在无光照条件下吸附120 min，并且每隔10 min，取样测定吸光度，计算COD值。根据式(3)计算PP基纳米复合纤维对煤化工废水中COD的去除率。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \tag{3}$$

式中：η——COD去除率，%；C_0——COD初始浓度，mg/L；C_t——COD平衡浓度，mg/L。

1.3.9 PP/m@TiO_2纳米复合纤维对煤化工废水的光降解试验：称取300 mg PP基纳米复合纤维，加入到30 mL煤化工废水中，在紫外光（波长365 nm）辐照3 h，且每隔20 min取样测定吸光度，然后计算废水的COD及PP基纳米复合纤维膜对煤化工废水中COD的光降解去除率。

2 结果与讨论

2.1 m@TiO_2的结构表征

2.1.1 TiO_2与m@TiO_2接触角分析：Fig.3为TiO_2与m@TiO_2的接触角分析。由Fig.3可知，TiO_2的接触角为29.3°，这是因为TiO_2表面含有大量羟基等亲水

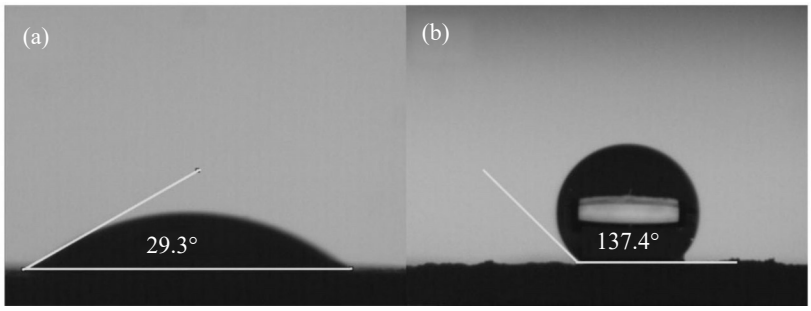


Fig. 3 Contact angle analysis: (a) TiO_2; (b) m@TiO_2

Tab. 1 Single factor experimental design of polypropylene fiber melt-blown process

Factor	Level				
	1	2	3	4	5
Hot air temperature/℃	285	290	295	300	305
Hot air pressure/kPa	370	380	390	400	410
Barrel pressure/kPa	370	380	390	400	410

基团。当用KH570对TiO_2表面改性后,大量长链疏水基团引入到TiO_2表面,对其产生包覆作用。因此m@TiO_2表现出极强的疏水性,达到137.4°,这将有利于m@TiO_2在PP中的相容性和分散性[11]。

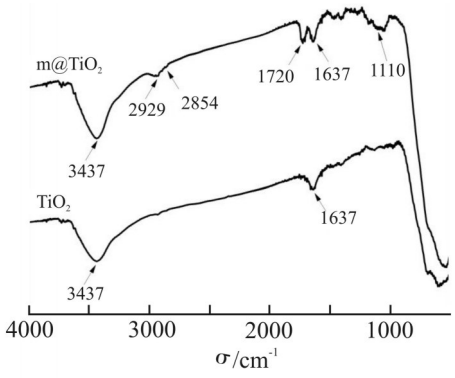


Fig. 4 FT-IR of m@TiO_2 and TiO_2

2.1.2 TiO_2与m@TiO_2的FT-IR分析:Fig.4为TiO_2和m@TiO_2的红外光谱图。由Fig.4可知,500~700 cm^{-1}范围内的宽峰是Ti—O键的特征峰。经KH570表面改性后,TiO_2表面出现了新的吸收峰,分别是1720 cm^{-1}的C=O键的伸缩振动峰,1100 cm^{-1}的Si—O键的伸缩振动峰,以及2854 cm^{-1}和2929 cm^{-1}的—CH_2和—CH_3基团的伸缩振动峰[12]。结果表明,TiO_2经KH570改性后,其表面接枝了大量有机官能团,因此m@TiO_2呈现较强的疏水性,这与接触角分析结果相吻合。

2.2 PP基纳米纤维膜熔喷工艺优化

2.2.1 单因素试验:孔隙率是影响纤维膜吸附效果的重要因素,所以,以PP纤维膜的孔隙率为目标函数,确定不同的热风温度、热风压力和料筒压力等单因素实验条件,然后再优选其工艺条件作为正交实验的因素和水平。单因素实验设计见Tab.1,其结果见Fig.5。确定热风压力为390 kPa、料桶压力为390 kPa的条件下,设置热风温度为285 ℃,290 ℃,295 ℃,300 ℃和305 ℃进行实验,其结果见Fig.5(a)。由Fig.5(a)可知,热风温度在285 ℃,290 ℃和295 ℃时PP纤维膜的孔隙率较大,且在290 ℃时达到最大;同理,确定热风温度为295 ℃、料桶压力为390 kPa的条件下,设置热风压力为370 kPa,380 kPa,390 kPa,400 kPa和410 kPa进行实验,其结果见Fig.5(b)。由Fig.5(b)可知热风压力在380 kPa,390 kPa和400 kPa时的PP纤维膜的孔隙率较大,且在390 kPa时的PP纤维膜的孔隙率最大,但是在410 kPa时,PP纤维膜的孔隙率反而减小。这是因为在410 kPa时,热风压力过大,导致出料口出料减少,使得PP纤维膜的孔隙率也随之降低;确定热风温度为295 ℃、热风压力为390 kPa的条件下,设料桶压力为370 kPa,380 kPa,390 kPa,400 kPa和410 kPa进行实验,其结果见Fig.5(c)。由Fig.5(c)可知料筒压力在380 kPa,390 kPa和400 kPa时PP纤维膜的孔隙率较

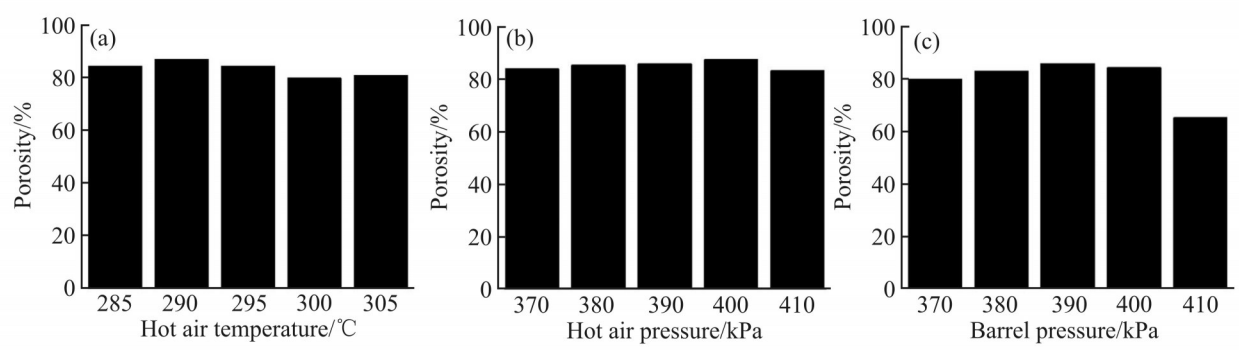


Fig. 5 PP fiber melt blown process experiment: (a) hot air temperature; (b) hot air pressure; (c) barrel pressure

Tab. 2 Orthogonal experimental results of PP based fiber melt-blown process

Times	Factor			Porosity/%
	Hot air temperature/℃	Hot air pressure/kPa	Barrel pressure/kPa	
1	285	380	380	81.4
2	285	390	390	83.5
3	285	400	400	85.6
4	290	380	390	82.4
5	290	390	400	87.2
6	290	400	380	84.0
7	295	380	400	85.2
8	295	390	380	84.2
9	295	400	390	87.0
K1	83.5	83.0	83.2	
K2	84.5	85.0	84.3	
K3	85.5	85.5	86.0	
R	2.0	2.5	2.8	

大。由此可知随着料筒压力的增加，PP纤维膜的孔隙率增大，但是在410 kPa时PP纤维膜的孔隙率却会减小，表明料筒压力过大对PP纤维膜的孔隙率产生不利影响。

2.2.2 正交实验：根据单因素实验所筛选得出的对PP纤维膜的孔隙率有正相关影响的实验条件设计正交实验，以PP纤维膜的孔隙率作为目标函数通过正交实验及极差分析结果确定PP纤维膜的最佳熔喷工艺条件和因素主次顺序，其正交实验结果见Tab.2。根据极差（*R*值）可知，料筒压力极差最大为2.8，热风温度极差最小为2.0，结果表明，料筒压力对PP基纳米纤维膜的制备影响最为显著。通过*K*值确定最优制备条件为热风温度295 ℃、热风压力400 kPa、料筒压力为400 kPa。根据最优制备条件制备的PP基纳米纤维膜的孔隙率为88.3%。

2.2.3 PP基纳米复合纤维膜的孔隙率：纤维膜的孔隙率对其吸附和光降解性能有着较大的影响，纤维膜的孔隙率越大，表面积也就越大，因此其吸附能力也会相应增强。测定不同m@TiO_2添加量的PP基纤维的孔隙率，其结果见Fig.6。

Fig.6为PP/m@TiO_2纳米复合纤维膜的孔隙率。从Fig.6中可以看出，随着m@TiO_2添加量的增加，PP/m@TiO_2纳米复合纤维的孔隙率逐渐增大，当m@TiO_2的质量分数为0.07%时，PP5的孔隙率达到最大值96.3%。这归因于m@TiO_2促进了PP的结晶速率，提高了其结晶度。熔喷过程中，在热风的牵引

下PP熔体可以快速结晶成型,纤维结构较好,其比表面积也大。当添加量超过0.07%后,m@TiO_2在PP基体中发生团聚,阻碍了PP分子链的活动,导致PP熔体流动性变差,制备的纤维直径偏大,比表面积减小,所以孔隙率有所下降。

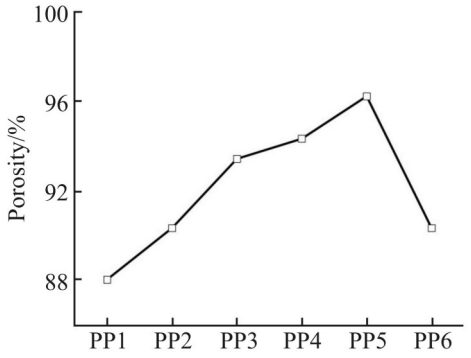


Fig. 6 Porosity of PP/m@TiO_2 nanocomposite fibers

2.2.4 PP基纤维形貌分析:通过SEM分析了PP1和PP5的微观形貌,如Fig.7所示。由Fig.7(a)和Fig.7(b)可见,PP1纤维形貌较差,有大量的纤维发生粘连,并且纤维直径偏大。由Fig.7(c)和Fig.7(d)可知,PP5纤维成型较好,纤维分散均匀、无粘连情况。PP5纤维的平均直径为3.8 μm,PP1纤维的平均直径为5.6 μm。这归因于m@TiO_2的添加提高了PP的结晶度,进而加速了在纤维加工过程中纤维成型的速度,确保了纤维间不发生粘连,提高了纤维的表面积,为去除煤化工废水COD奠定了良好的结构基础。

2.2.5 PP1与PP5的DSC分析:Fig.8为PP1与PP5的DSC曲线分析。由Fig.8中可以看出,PP1与PP5在160 ℃左右有1个最大吸热峰,且PP5的吸热峰面积增大,即熔融焓增大。且通过计算可知,PP1的结晶度为35.6%,PP5纳米纤维膜的结晶度为37.6%,这说明随着m@TiO_2的添加量增大,PP纤维膜的结晶度也会随之增加,将有利于在熔喷过程中提高纤维膜的成膜性及形貌稳定性。结晶度提高的原因为

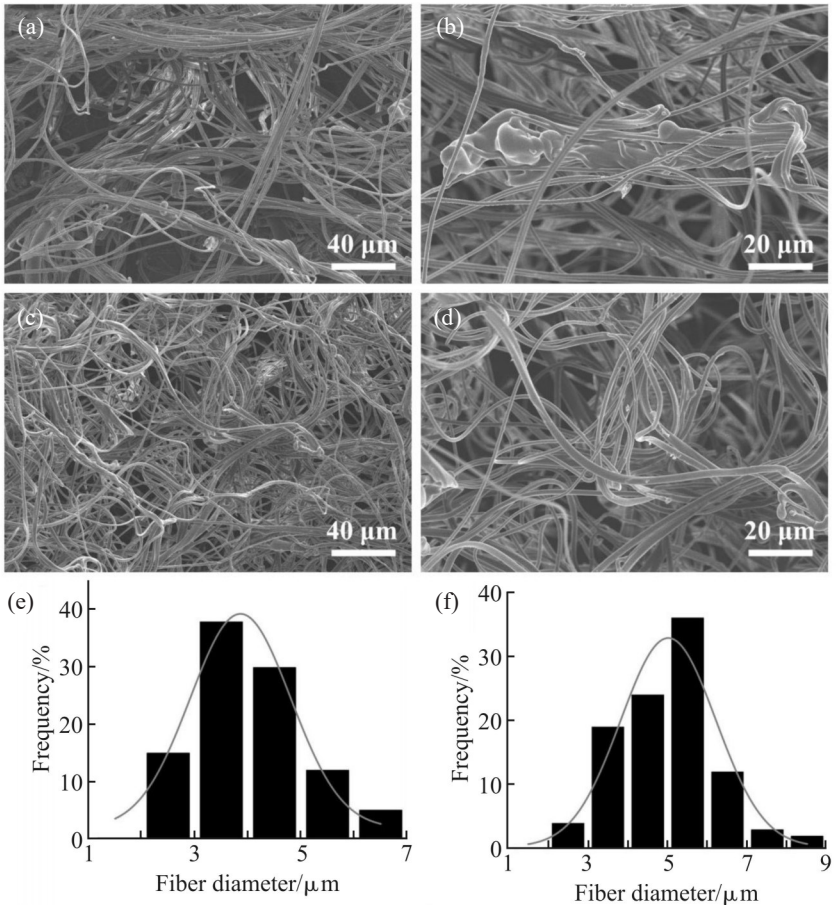


Fig. 7 SEM and morphology analysis of PP based nanofibers: (a) and (b) PP1; (c) and (d) PP5; (e) PP1 diameter distribution; (f) PP5 diameter distribution

m@TiO_2可以均匀地分散在PP基体内并作为异相成核剂，促进PP晶体的形成和生长，从而提高了PP的结晶度。

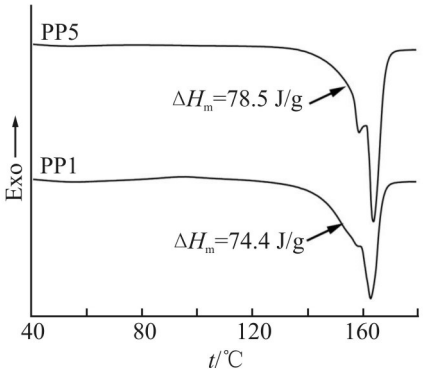


Fig. 8 DSC curves of PP1 and PP5

2.2.6 PP1和PP5的TG与DTG分析：Fig.9为PP1和PP5的TG与DTG曲线。由Fig.9可知，PP5的最大热分解温度（T_d）为457.45 ℃，PP1的T_d为453.26 ℃，所以PP5的热稳定性比PP1高。这归因于m@TiO_2可以提高PP的结晶度，结晶度升高可以降低PP分子链的自由体积，使分子链更加紧密地排列，减少分子链之间的自由体积，从而降低聚合物分子在高温下的热运动和分子间作用，提高聚合物分子的热稳定性。另外，m@TiO_2具有耐热性能，其较高的熔点和热稳定性，可以在高温下保持其结构稳定性。在PP熔喷纤维加工过程中，加入m@TiO_2可以增加纤维的热稳定性，使PP5在高温下不易发生变形、熔融和分解等现象。

2.3 PP/m@TiO_2纳米复合纤维对煤化工废水的吸附性能

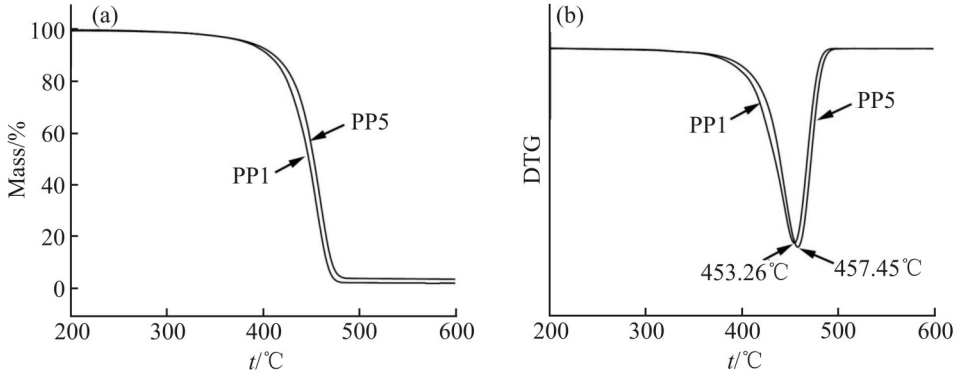


Fig. 9 TG and DTG curves of PP1 vs. PP5: (a) TG; (b) DTG

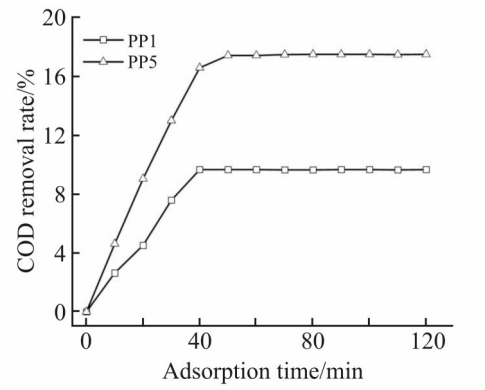


Fig. 10 Relationship between COD removal rate and adsorption time of coal chemical wastewater via PP1 and PP5

2.3.1 吸附时间对PP基纤维膜吸附性能的影响：Fig.10为PP1与PP5对煤化工废水COD去除率与吸附时间的关系曲线。由图可知，PP1和PP5在初始阶段对COD的去除速率比较快，这是因为纤维上的吸附位点相对较多，有机物的浓度相对较大，传质动力强，加快了有机物与纤维上的吸附位点的结合。当在25 ℃，pH=6的条件下吸附进行到60 min时，纤维上的吸附位点基本达到饱和，有机物很难再被吸附。所以随着吸附时间的增加，PP5纤维对COD的去除率达到平衡。最终，PP5对COD的去除率达到17.4%，高于PP1对COD的去除率（9.6%）。这归因于PP5中添加的m@TiO_2在PP基体中被均匀的分散，提供了更多的吸附位点，能使更多的有机物被吸附在纤维表面。

2.3.2 吸附温度对PP基纤维膜吸附性能的影响：Fig.11为PP1和PP5对煤化工废水COD去除率与吸附温度的关系曲线。PP1与PP5纳米纤维膜在pH=6的条件下，分别在不同温度（25 ℃，30 ℃，35 ℃，40 ℃和45 ℃）下的煤化工废水中吸附60 min。由图

可知,随着温度的升高,PP纤维对COD去除率逐渐增加。25 ℃时,PP5对COD的去除率由17.2%增加到45 ℃时的19.8%。这归因于温度升高导致有机物分子的热运动能量增大,从而促进对COD的去除效果。另外,有机物在溶液中的扩散速率与温度有关,在温度升高的情况下,有机物分子的热运动能量增大,其扩散速率也会相应增加[13]。这样,有机物分子更容易进入纤维膜孔道中,与纤维表面发生吸附作用,从而提高COD的去除率。

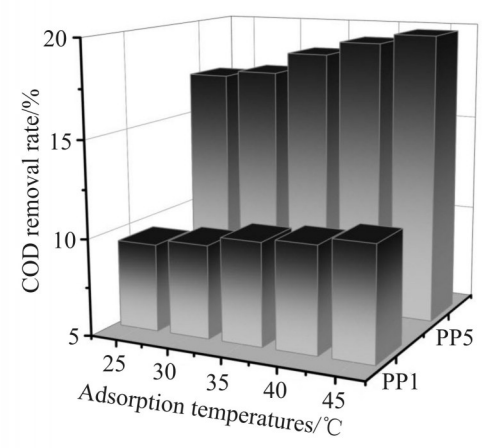


Fig. 11 Relationship between COD removal rate and adsorption temperature of coal chemical wastewater via PP1 and PP5

2.3.3 pH对PP基纤维膜吸附性能的影响:Fig.12为不同pH值时PP1和PP5对煤化工废水COD去除率的影响、(PP1与PP5纳米纤维膜在温度为25℃条件下,对不同pH的煤化工废水吸附60 min)。由图可知,溶液的pH由3逐渐增加到10时,PP5对COD去除率由22.7%逐渐降低到6.5%,PP1对COD去除率由13.7%逐渐降低到3.1%。这是因为煤化工废水中含有大量的酚类等有机物,pH值的变化会影响酚类物质的赋存状态。当pH值较低时,废水中的酚类物质以游离状态存在,有利于对其进行吸附和捕集。当pH值较高时,废水中的酚类物质容易产生乳化[14],其在废水中的溶解性加强,不利于PP5对酚类物质的吸附和捕集,从而降低了其对煤化工废水的COD去除率。因此,在PP基纤维膜吸附去除COD时,在酸性条件下可以提高其对COD的去除效果。

2.3.4 最优条件下PP基纳米复合纤维膜对煤化工废水COD的去除率:Fig.13所示为在最佳条件下PP1与PP5对煤化工废水COD的去除率。在pH=3,温度为45 ℃的条件下,使用PP1和PP5对废水中的COD进行吸附去除。结果表明,当吸附时间为60 min时,PP5对COD的去除率达到了20.1%,显著高于PP1的11.1%。此外,与pH=6,温度为25 ℃时相比,PP5在最佳条件下对COD的去除效率有所提升,从17.4%增加到20.1%。

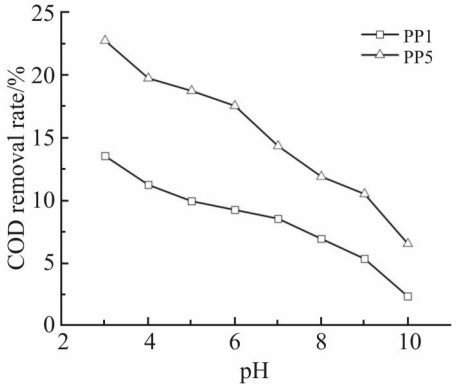


Fig. 12 Relationship between COD removal rate and pH value of coal chemical wastewater via PP1 and PP5

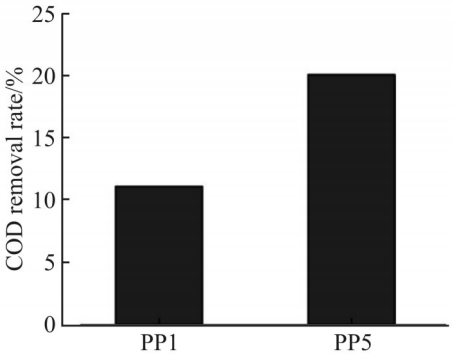


Fig. 13 Removal rate of COD from coal chemical wastewater via PP1 and PP5 under optimal conditions

2.3.5 PP/m@TiO_2纳米复合纤维膜对煤化工废水的光降解:Fig.14为PP1和PP5对煤化工废水的光降解性能结果。在25 ℃下采用PP1和PP5分别对煤化工废水进行光降解实验。结果表明,从吸附开始至120 min时为无光照的吸附过程。此过程中PP5和PP1对煤化工废水的COD去除率均不高,但PP5对废水COD的去除率明显高于PP1。在PP纤维吸附煤化工废水120 min后开启紫外辐照(365 nm)光催化过程,光降解时间为180 min。结果表明,PP5在光催化阶段对煤化工废水COD的去除率从17.4%提升至82.5%,而PP1对煤化工废水COD的去除率始终维持在9.6%左右,基本保持不变。这归因于纳米二氧化钛在光催化下可以直接分解煤化工废水中的有机物,生成水和二氧化碳。因此,PP/m@TiO_2纳米复

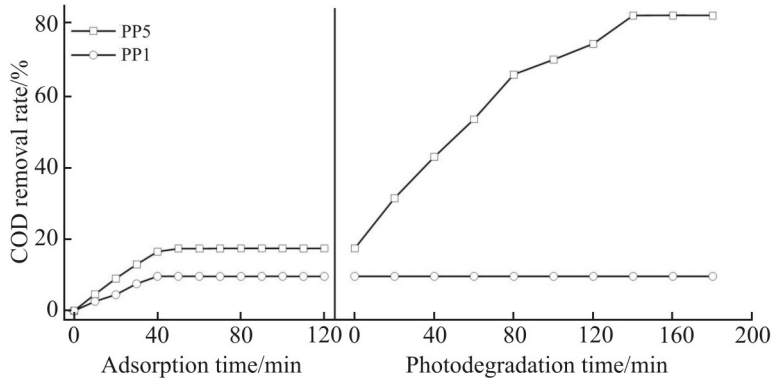


Fig. 14 Curves of adsorption and photocatalytic degradation of COD in coal chemical wastewater by PP/m@TiO_2 nanocomposite fibers

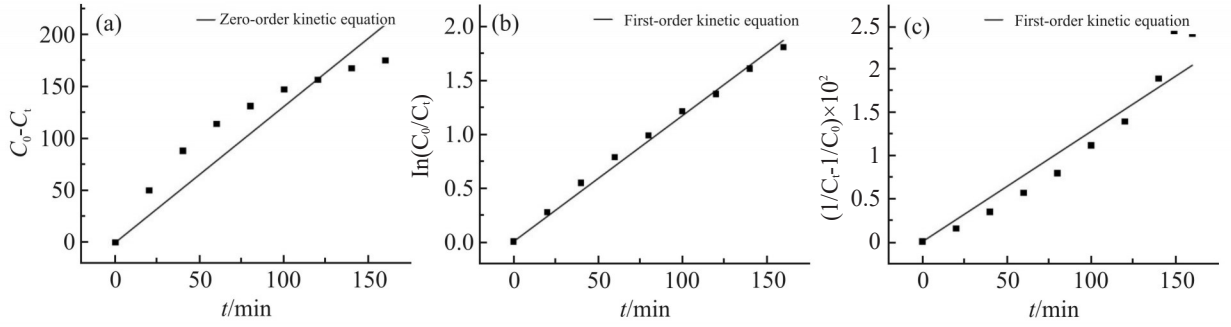


Fig. 15 Photocatalytic fitting curve of PP5: (a) zero-order kinetic equation; (b) first-order kinetic equation; (c) second-order kinetic equation

Tab. 3 Kinetics fitting parameters of photocatalytic degradation of COD via PP5

Zero-order kinetic equation		First-order kinetic equation		Second-order kinetic equation	
k/ (mg·L^{-1}·min^{-1})	R^2	k/min^{-1}	R^2	k/((mg ·L^{-1})$^{-1}$·min^{-1})	R^2
1.3140	0.8012	0.0116	0.9917	0.0001	0.9398

合纤维对煤化工废水的COD去除率得到了显著提高。m@TiO_2对于煤化工废水的有机物可以通过光催化反应实现光降解。

2.4 光催化动力学研究

光催化动力学拟合方程可以描述化学反应的动力学过程，从而可以预测反应速率、评估反应机理以及优化反应条件。通过零级动力学方程(式(4))[15]，一级动力学方程(式(5))[16]及二级动力学方程(式(6))[17]对光降解法降低水体COD值过程进行拟合。

$$C_0 - C_t = kt \tag{4}$$

$$\ln\frac{C_0}{C_t} = kt \tag{5}$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = kt \tag{6}$$

式中：C_0——光催化开始COD浓度，mg/L；C_t——光催化时间t时COD浓度，mg/L；k——速率常数；t——光催化时间，min。

Fig.15为PP5对COD的光催化降解反应的拟合曲线。Tab.3为光催化降解COD的反应动力学拟合参数。结果表明，零级动力学方程线性拟合相关系数为0.802，二级动力学线性拟合相关系数为0.9398，均低于一级动力学方程线性拟合相关系数0.9917，说明一级动力学方程能更好地描述光催化降解法去除COD的反应过程。因此，PP5对煤化工废水的有机物光降解反应符合一级动力学模型。说明光催化反应的速率与反应物浓度成正比。因此煤化工废水中的反应物的浓度对其光催化反应影响较大。

3　结论

针对煤化工废水COD含量高、污染物成分复杂等问题，本文以TiO_2为原料制备了m@TiO_2，通过熔喷非织造工艺制备了PP/m@TiO_2纳米复合纤维膜，对其制备工艺及结构进行了研究，并考察了其在煤化工废水处理中的应用性能。结果表明，通过硅烷偶联剂容易实现对纳米二氧化钛的表面改性，而且反应工艺条件简单。m@TiO_2对于PP的结晶有异相成核的作用，有助于提高其结晶度和热稳定性，有利于熔喷过程中PP的纤维纺丝性能，也有利于纤维的形貌稳定性。此外，m@TiO_2对废水COD具有较强的光降解性能，动力学初步研究表明PP/m@TiO_2纳米复合纤维对COD的光降解反应符合一级动力学模型。PP/m@TiO_2纳米复合纤维膜具有很强的吸附和光催化降解性能，在煤化工废水处理方面具有进一步的应用前景。

参考文献：

[1] Shi J, Xu C, Han Y, *et al.* Case study on wastewater treatment technology of coal chemical industry in China[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2021, 51: 1003-1044.

[2] 许丹, 李成才, 刘国金, 等. 芬顿氧化技术在膜上的应用现状[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(6):175-181.
Xu D, Li C C, Liu G J, *et al*. Current status of Fenton oxidation technology application on membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(6):175-181.

[3] Guo M, Liang H, Luo Z, *et al*. Study on melt-blown processing, web structure of polypropylene nonwovens and its BTX adsorption[J]. Fibers and Polymers, 2016, 17: 257-265.

[4] Sun S, Wang Y, Sun B, *et al.* Versatile janus composite nonwoven solar absorbers with salt resistance for efficient wastewater purification and desalination[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 24945-24956.

[5] Al-Shomar S M, Mansour D, Hedhili F, *et al*. Photocatalytic treatment of industrial effluent containing clopidogrel using europium doped TiO_2 thin films under solar irradiation[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2022, 135: 2813-2825.

[6] Feng B, Hao L, Deng C, *et al*. A highly hydrothermal stable copper-based catalyst for catalytic wet air oxidation of m-cresol in coal chemical wastewater[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, 57: 338-348.

[7] 李晴, 钱付平, 董伟, 等. 硅烷偶联剂KH570改性TiO_2超疏水滤料的制备与性能[J]. 材料工程, 2022, 50(2): 144-152.
Li Q, Qian F P, Dong W, *et al.* Preparation and properties of superhydrophobic filter material modified by silane coupling agent KH570 and TiO_2[J]. Material Engineering, 2022, 50(2):144-152.

[8] 杨佳豪, 朱根民, 王北福, 等. 处理含油废水与重金属的新型PAN混合基质膜研究[J]. 机械工程师, 2023(3):83-87.
Yang J H, Zhu G M, Wang B F, *et al*. Research on new PAN composite membrane for treating oily wastewater and heavy metals[J]. Mechanical Engineer, 2023(3): 83-87.

[9] 孟鑫, 范敏, 童闯闯, 等. 分子筛负载有机磷酸酯成核体系对聚丙烯性能的影响研究[J]. 中国塑料, 2021, 35(9): 95-102.
Meng X, Fan M, Tong C C, *et al.* Study on the effect of zeolite-loaded organophosphorus ester nucleating system on the properties of polypropylene[J]. China Plastics, 2021, 35(9): 95-102.

[10] 张国强, 康戈文, 黄建国, 等. 紫外分光光度法测定水质COD的技术研究[J]. 环境污染与防治, 2007(4): 320.
Zhang G Q, Kang G W, Huang J G, *et al*. Technical research on the determination of water quality COD by UV spectrophotometry[J]. Environmental Pollution and Control, 2007 (4): 320.

[11] Tian N, Gao Y, Wu J, *et al*. Water- resistant HKUST- 1 functionalized with polydimethylsiloxane for efficient rubidium ion capture[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43: 15539-15547.

[12] 张敏, 郭晨晨, 王瑜, 等. 金红石型纳米二氧化钛/聚二甲基硅氧烷复合改性制备多功能胶原海绵[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(2): 26-35.
Zhang M, Guo C C, Wang Y, *et al*. Preparation of multifunctional collagen sponge modified with rutile-type nano titanium dioxide/polydimethylsiloxane composite[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(2): 26-35.

[13] 宋瑶瑶, 于斌, 孙辉. ZIF-8@PAN纳米纤维膜基多孔碳材料的制备及对镉离子的吸附性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(8): 42-49.
Song Y Y, Yu B, Sun H. Preparation of ZIF-8@PAN nanofiber

membrane-based porous carbon materials and their adsorption performance for cadmium ions[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(8): 42-49.

[14] 白雪. 酚氨回收生产工艺关键控制点[J]. 化工设计, 2017, 27(6): 32-33.
Bai X. Key control points in the production process of phenolamine recovery[J]. Chemical Engineering Design, 2017, 27(6): 32-33.

[15] Shao S, Wu J, Meng F, *et al.* Natural attenuation of sulfometuron-methyl in seawater: Kinetics, intermediates, toxicity change and ecological risk assessment[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 313: 114980.

[16] Koh P W, Yuliati L, Lee S L. Kinetics and optimization studies of photocatalytic degradation of methylene blue over Cr-doped TiO_2 using response surface methodology[J]. Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science, 2019, 43: 95-103.

[17] Guo L, Zhang M, Xie S, *et al*. Catalytic ozonation of high-salinity wastewater using salt-resistant catalyst Fe-Bi@γ-Al_2O_3 [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 49: 103160.

Preparation of Polypropylene/Modified Titanium Dioxide Nanocomposite Fibers and Application in Coal Chemical Wastewater Treatment

Tengfei Shao[1], Yang Li[1], Weijun Zhen[1], Yusheng Zhou[2], Chunmei Ma[2], Pengtao Sun[2], Qing Ge[2], Jianbo Xu[2], Buning Chen[2]

(*1. State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources, Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uygur Autonomous Region, School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830017, China; 2. Xinjiang Shinning Environmental Energy Co., Ltd., Hami 839000, China*)

ABSTRACT: Modified titanium dioxide was prepared using titanium dioxide as raw material, and then used as additive to prepare polypropylene/m@titanium dioxide nanocomposite fiber membrane through melt-blown nonwoven technology. Through orthogonal experiment, the optimal preparation process conditions were determined as follows: the hot air temperature is 295 ℃, the hot air pressure is 400 kPa, and the barrel pressure is 400 kPa. The structure and thermal properties of the polypropylene/m@titanium dioxide nanocomposite fiber membrane were characterized, and its application performance in coal chemical wastewater was studied. The results show that the crystallinity of the PP5 nanocomposite fiber membrane is 37.6%, the porosity is 96.3%, the average fiber diameter is 3.8 μm, and it has high thermal stability. When the pH is 3, the temperature is 45 ℃, and the adsorption time is 50 min, the adsorption treatment of coal chemical wastewater by PP1 and PP5 reduces the chemical oxygen demand (COD) value. The results show that the COD removal rate of PP5 reaches 20.1%, which is much higher than that of PP1 (COD removal rate of 11.1%). After the photocatalytic degradation at 25 ℃, the COD removal rate of PP5 reaches 82.5%, indicating that PP5 has excellent photocatalytic degradation of organic matter in coal chemical wastewater and the photodegradation reaction of PP5 on organic matter in coal chemical wastewater complies with the first-level kinetics learning model. Polypropylene/m@titanium dioxide nanocomposite fiber membrane shows good application prospects in reducing COD of coal chemical wastewater.

Keywords: polypropylene; modified titanium dioxide; melt-blown nonwoven; nanocomposite fiber; coal chemical industry wastewater