

微生物固定化网状聚氨酯载体的研制

张启霞 徐灏龙 吴 斌

(国家环境保护水污染控制工程技术(浙江)中心,杭州 310007)

摘要 介绍微生物固定化网状聚氨酯泡沫塑料载体的制备工艺,着重讨论多元醇种类和用量、发泡剂用量和发泡工艺对泡沫孔径和密度等的影响,并对这种新型载体和陶粒载体的应用实验进行比较。结果表明,在污水处理中,网状聚氨酯泡沫塑料附着的菌量多,是较好的新型微生物固定化载体。

关键词 聚氨酯 固定化 网状载体

随着我国城市污水处理设施的普及、处理率的提高和处理程度的深化,生化污水处理方法得到迅速发展。其中生物固定生长法污水处理方法依赖载体使得微生物在其上面大量繁殖,从而提高微生物的有机降解能力,因而日益受到人们的青睐。聚氨酯、聚丙烯和聚乙烯等塑料是目前国内外污水处理常用的载体材料^[1],此类载体由于密度接近于水,无需固定支架,是一类很有发展前途的载体。

网状聚氨酯泡沫塑料因具有亲水性强、比表面积大、微生物易附着等优点已成为较理想的悬浮载体材料。国外对网状聚氨酯载体的研究较早,早在20世纪60年代,德国的Linde公司和英国的Simon-Hartley公司就开发了聚氨酯悬浮载体及相关的水处理工艺流程^[2-3]。国内自20世纪80年代开始网状聚氨酯载体的研究,但至今生产技术仍不够成熟^[4]。针对现状,笔者对网状聚氨酯泡沫塑料的制备工艺、影响因素等进行研究,并对其应用进行实验。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚醚多元醇:3010,羟值56 mgKOH/g,美国Dow化学公司;

乙烯基聚合物多元醇(POP):2046,山东东大化学工业有限公司;

甲苯二异氰酸酯(TDI):80/20,美国Dow化学公司;

硅油:L-580,美国GE东芝有机硅有限公司;

三乙烯二胺:Dabco 33-LV,美国气体化工产品公司;

双(二甲氨基乙基)醚:Niax A-1,美国联碳公司;

辛酸亚锡:Dabco T-9,美国气体化工产品公司;

二氯甲烷:工业品。

1.2 基本配方

表1列出聚氨酯软泡的基本配方,其中TDI指数为80~110。

表1 聚氨酯软泡的基本配方

材料	用量/份
聚醚多元醇	50~100
POP	20~50
水	3~10
三乙烯二胺	0.1~1.0
双(二甲氨基乙基)醚	0.01~0.5
硅油	2~5
二氯甲烷	0~25

1.3 聚氨酯软泡制备工艺

采用一步法工艺制备聚氨酯软泡。首先按配方量将多元醇和各种助剂置于容器内,搅拌均匀,再将物理发泡剂二氯甲烷和异氰酸酯倒入容器内,在一定的搅拌转速下混合均匀,迅速倒入自制发泡箱中发泡,熟化后切割得到用于网化的软泡。

1.4 网化处理工艺

网化处理的方法有浸渍法、爆炸法、蒸汽水解法和热空气法等,国内通常采用碱液浸泡的方法,产生的污水难以回收处理,污染较大。笔者采用无污染的爆炸法网化处理工艺。爆炸法是利用爆炸性气体产生的瞬间能量和高温,促使聚氨酯泡沫塑料泡孔壁熔化,从而达到网化目的。本研究采用的网化处理装置简图如图1所示。

网化过程为:先将需网化的聚氨酯软泡放入反应器内,抽真空后充入爆炸性气体达到一定压力(0.5 MPa),气体扩散一段时间后点火引爆即可。在爆炸性气体的压力一定时,气体在反应器内的扩散时间是影响网化效果的最重要因素。

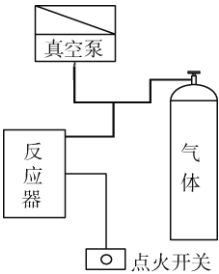


图 1 网化处理装置图

1.5 分析评价方法

在污水处理实验装置上比较网状聚氨酯泡沫塑料载体与常用陶粒载体的挂膜性能及纳污量,完成载体性能评价。

2 结果与讨论

2.1 异氰酸酯的选择

泡沫塑料中常用的异氰酸酯有 TDI、二苯甲基二异氰酸酯(MDI)、多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)等。由于异氰酸酯基在分子中的位置不同,导致不同异氰酸酯的反应活性有所不同。以软泡常用的TDI来说,它主要有两个异构体,即2,4-TDI和2,6-TDI。实验证明,在40℃以下时,2,4-TDI中的异氰酸酯基团要比2,6-TDI中的异氰酸酯基团的反应速度快5~10倍。但在工业生产中一般不进行TDI异构体的分离,而是采用两种异构体的混合物直接用于泡沫塑料的制备,反应活性则主要依靠催化剂加以调节。近年来,考虑到卫生和安全性问题,已经开始推广全MDI软泡,尤其是汽车内饰件制品,全MDI聚氨酯内饰件将逐步替代TDI制品。但TDI软泡仍可以用作微生物载体材料,且成本低于MDI软泡,因此笔者采用TDI(2,4-TDI和2,6-TDI的比例为80/20)为原料进行研究。

2.2 多元醇的影响

合成聚氨酯的多元醇分为聚醚多元醇和聚酯多元醇两大类。其中聚酯多元醇在聚合过程中生成酯基,不耐水解,不适合用作污水处理用微生物载体。聚醚多元醇在聚合过程中形成醚基,耐水解性较好。因此选择聚醚多元醇为原料。

POP是以通用聚醚多元醇为基础聚醚,与丙烯腈、苯乙烯、氯乙烯等单体及引发剂聚合而成。表2列出POP对载体材料性能的影响。

从表2可以看出,POP代替部分聚醚多元醇进行反应时,材料的网化效果变好,成品率较高。但同时载体的表观密度逐渐增大,增加了成本。综合这两方面来考虑,添加30%的POP较为合适。

表 2 聚合物多元醇对载体性能影响

聚醚多元醇质量/g	POP 质量/g	成网性	表观密度 / kg · m ⁻³
100	0	后处理中被破坏,不能网化	20
80	20	部分网化,部分损毁	22
70	30	完全网化,损坏很少	25
60	40	完全网化,但易碎	29

2.3 载体密度调节

为了降低泡沫密度,国内很多原材料厂家通常采用在组合料中添加发泡剂的方法,如添加二氯甲烷、氟里昂-11等发泡剂,使泡沫密度下降。由于氟里昂-11损害大气臭氧层,二氯甲烷也是有一定毒性的挥发性有机物,采用这些发泡剂不符合环保要求^[5]。

研究表明,异氰酸酯的反应是逐步的,TDI先与水反应而后与聚醚多元醇反应^[6]。笔者主要通过水量来调节载体密度。由于水量的变化影响到TDI用量及实际操作的温度控制的问题,因此进行了一系列实验,结果见表3。

表 3 水量和 TDI 指数对反应的影响

水量/g	3.6	4.5	5.5	5.5	7
TDI 指数	105	100	100	95	90
实验现象	无异常	无异常	放热过多,容易烧芯	无异常	无异常
表观密度 / kg · m ⁻³	45	30	-	25	22

注:各配方中物理发泡剂二氯甲烷的用量为5份。

从表3可以看出,增加水量可以降低材料密度,从而降低载体成本,但容易出现过热烧芯现象。笔者通过降低TDI指数以减少泡沫制品中硬段脲键的生成,可以防止烧芯现象。同时TDI指数降低可以减少价格较高的TDI的用量,有利于降低成本。因此在提高水量的同时,通过调整TDI指数可以降低材料密度,较好地控制载体成本。

2.4 搅拌速度对泡沫孔径的影响

合成聚氨酯泡沫塑料工艺条件中,聚合温度、湿度、搅拌速度等对泡沫塑料的性能都有一定的影响,其中搅拌速度对孔径及孔径分布、孔膜等影响很大。在同样的配方条件下,不同搅拌速度对泡沫孔径的影响如表4所示。

表 4 搅拌速度对泡沫孔径的影响

搅拌速度 / r · min ⁻¹	泡沫孔径
> 1500	泡沫细小
1 000 ~ 1500	泡沫较细
600 ~ 1000	泡沫较大
300 ~ 600	泡沫粗大,乱孔多
< 300	塌陷

由表4可见,搅拌速度对孔径影响很大。搅拌速度过大,孔孔细小,孔膜不明显;搅拌速度过小,则容易出现并泡现象,导致泡孔塌陷。实验表明,要想获得孔径在0.5~1.5 mm之间的聚氨酯软泡,必须控制搅拌速度在600~1000 r/min范围内。

2.5 爆炸工艺对网化效果的影响

笔者主要研究爆炸气体扩散时间对网化效果的影响。研究发现,相对于气体压力等因素,爆炸气体在反应器内的扩散时间对泡沫网化的效果影响最大。同时,扩散时间的长短直接影响了生产效率。实验结果见表5。图2分别是扩散时间为10、15、20 min引爆后网化聚氨酯载体切片的照片。从表5及图2可以看出,气体在反应器内扩散15 min后即可达到较好的网化效果。

表5 爆炸气体扩散时间对网化效果的影响	
扩散时间/min	网化效果
5	存留大部分泡膜
10	泡沫内深度一半处泡膜未去除
15	泡膜完全去除,泡孔清晰
20	泡膜去除,泡孔清晰,略有碎片

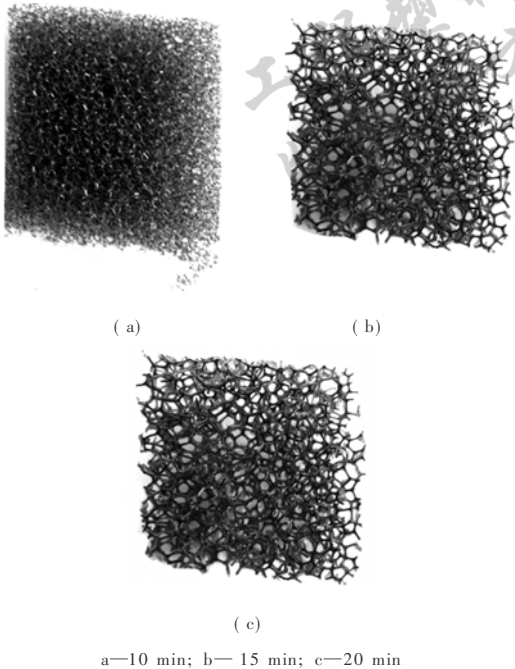


图2 不同扩散时间时的网化聚氨酯载体照片

2.6 应用实验

为解决目前生物载体挂膜时间长,纳污量小的缺陷,笔者根据以上研究,自行研制开发出新型网状聚氨酯生物载体,所制备的载体具有以下特征:网状聚氨酯泡沫具有清晰的网络经脉状结构;表观密度为22~25 kg/m³;孔隙率为90%~95%。

应用实验装置(见图3)由反应器、蠕动泵、风机、流量控制阀等组成。反应器的规格:柱体高200 mm,直径160 mm,有效容积3.5 L,设中、下两个3 mm的穿孔管曝气。反应器内装入250 g载体填料。每天换一次水,间歇曝气法,控制曝气时间3 min,停曝时间30 min。

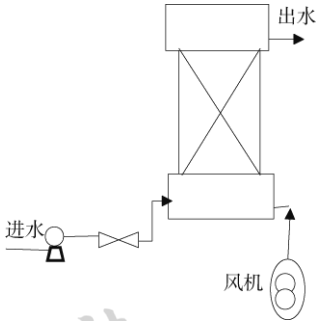


图3 污水处理实验装置

将网状聚氨酯裁剪为一定大小的立方块填充到污水处理装置中,选择相同尺寸的轻质陶粒进行对比实验。图4示出不同温度下这两类载体的微生物挂膜速度。从图4可以看出,温度对挂膜时间影响较大,特别是在15℃以下时,微生物生长速度非常慢,挂膜时间大大延长;在相同的温度下,网状聚氨酯载体的挂膜时间明显比陶粒短。另外比较了相同条件下两种载体的纳污量,结果见表6。

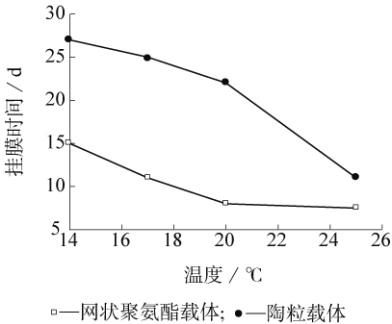


图4 温度对两种载体挂膜速度的影响

表6 载体尺寸与生物纳污量的比较

载体粒径/mm	纳污量/kg·m ⁻³	
	网状载体	陶粒载体
4~8	3~6	1.0~1.5
6~12	8~16	2.2~2.7
15~25	18~25	3.0~3.5

由表6可以看出,载体的纳污量随着载体尺寸的增大而增加,但大尺寸载体会产生膜通透性不好、脱膜困难等问题。研究发现,采用粒径为15~25 mm的载体较为适宜。由表6还可看出,网状聚氨酯载体的纳污量约为陶粒的6倍。因此该新型网状聚氨酯载体挂膜快,纳污量大,是一种较好的微生物

固定化载体。

3 结论

(1) 乙烯基聚合物多元醇的加入有利于网状聚氨酯泡沫的制备, 从保持材料性能及成本控制角度考虑, 加入量应小于 30%。

(2) 水和助发泡剂是调节聚氨酯软泡密度的途径。为了控制反应热, 水量和 TDI 用量的相应反向调节是必要的。

(3) 控制搅拌速度是重要的孔径调节手段, 为了得到孔径合适的载体材料, 需要调控搅拌速度。

(4) 应用实验表明, 网状聚氨酯泡沫塑料的挂膜效果优于陶粒, 其纳污量约为陶粒的 6 倍。是较为理想的新型微生物固定化载体。

参考文献

- [1] 钟世云, 胡艳. 塑料在污水处理悬浮载体生物膜工艺中的应用[J]. 中国塑料, 2004, 18(9): 84-89.
- [2] Reimann H. The LINPOR-process for nitrification and denitrification[J]. Wat Sci Tech, 1990, 21(718): 297-298.
- [3] Nicol Jean-Paul. Activated aludge system with biomass particle support structures. Biotechnology and Bioengineering, 1988, 31: 682-695.
- [4] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 169-170.
- [5] 秦建兵, 张勇, 钱文浩. 全水发泡低密度聚氨酯高回弹泡沫的研制[C]. 2003 中国聚氨酯行业整体淘汰 ODS 国际论坛论文集, 2003: 335-337.
- [6] 苏莉. 聚氨酯泡沫低密度全水发泡代替氯氟烃[J]. 天津化工, 2001(4): 24-26.

STUDY ON IMMOBILIZED MICROBIAL RETICULATE POLYURETHANE CARRIERS

Zhang Qixia, Xu Haolong, Wu Bin

(Environmental Science Research and Design Institute of Zhejiang Province, Hangzhou 310007, China)

ABSTRACT The producing process of immobilized microbial reticulate polyurethane (PU) carrier was introduced, and the effect of the types and quantities of polyalcohol and surfactants, technical condition impact on foam aperture and density were particularly discussed. Ceramics and this PU carrier were used for wastewater treatment respectively as biofilm carrier. The results showed that the reticulate PU foam had good property of biomass formation, and it was the preferable material for treating polluted water.

KEYWORDS polyurethane, immobilized, reticulate carrier

优惠销售 2000 ~2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2006 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 7 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 尤其突出了我国工程塑料行业“十一五”发展规划、加入 WTO 的对策等行业规划、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费)销售, 欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价 200 元/套, 单册价格如下:

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 50 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 45 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 40 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 35 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 150 元/盘。

本光盘除收录上述 7 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 中国工商银行济南八一分理处

帐号: 1602001229014425546

网上订购:

<http://www.epa1973.com>