

污水处理用高发泡 E/VAC 悬浮填料的研制与应用

刘宇航¹ 陆晓中² 胡翔¹ 赵明² 孙晓民²

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 北京石油化工学院材料与化工学院, 北京 102617)

摘要 采用活性炭填充高发泡(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC), 制备了新型悬浮填料, 用作污水处理中为微生物提供附着生长的载体。研究表明, 当双螺杆挤出温度为 185℃、过氧化二异丙苯质量分数为 1%、偶氮二甲酰胺质量分数为 1.5% 时, E/VAC 的密度和空隙率分别达到 0.85 g/cm³ 和 60%。在复合式生物反应器中处理模拟生活污水, 化学需氧量(COD)去除率为 90%~95%, 氨氮的去除率在 75% 以上。

关键词 高发泡(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物 悬浮填料 多孔载体 污水处理

通常, 污水处理中需要向曝气池投入密度接近于水的悬浮填料作为微生物附着生长的载体^[1,2]。笔者研制开发的新型填料是一种在(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)中填充适量活性炭并采用双螺杆挤出制备的活性通孔弹性体。该填料表面粗糙、比表面积大, 具有更好的亲生物性和化学稳定性, 有利于微生物生长和优势菌属的培养, 具有广泛的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要原材料

E/VAC: EVA-14 型, 上海石油化工股份有限公司;

(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS): 工业级, 北京金银海化工厂;

偶氮二甲酰胺(AC): 工业级, 江西电化有限责任公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 工业级, 潮州市粤东化工轻工公司;

活性炭: 工业级, 江苏溧阳市康宏活性炭厂。

1.2 仪器、设备

同向双螺杆挤出机: TW-34 型, 南京科亚公司;

高速搅拌机: 25 L, 1440 r/min, 张家港机械厂;

电热鼓风干燥箱: 101-3 型, 天津泰斯特仪器有限公司;

污水处理试验装置: 自制。

1.3 试样制备

按配方称取 E/VAC 和活性炭, 配以适量的发泡剂 AC 和交联剂 DCP, 装入高速搅拌机中, 经高速混合均匀, 用同向双螺杆挤出机发泡、挤出, 制得高发泡 E/VAC 试样。采用 SBS 与同样的辅料进行发泡挤出制得发泡 SBS 试样。

1.4 性能测试

(1) 物理性能: 密度 ρ 按 GB/T 1033-1986 测试; 表观密度 ρ 按 GB/T 6343-1995 测试; 空隙率 P 按下式计算:

$$P = (\rho - \rho) / \rho$$

(2) 水质分析方法^[3]: 氨氮按水杨酸-次氯酸盐光度法测定; 亚硝酸盐按 N -(1-萘基)-乙二胺光度法测定; 硝酸盐按紫外分光光度法测定; 化学需氧量(COD)按快速 COD 仪法测定。

2 配方与制备工艺条件的确定

2.1 基体树脂选择

选用 EVA-14 型 E/VAC 和工业级 SBS, 在配方、加工工艺条件基本一致条件下, 经适度交联和发泡后, 制得孔径分布合理, 且具有一定强度的发泡体。两种发泡体的空隙率比较如图 1 所示。由图 1 可知, E/VAC 在不同的发泡体系中的空隙率都比 SBS 的大, 因为在相同的加工温度和剪切速率下, E/VAC 的熔体粘度比 SBS 的熔体粘度更适于包裹住所形成的气泡, 因而制得的发泡体表面粗糙、比表面积大、孔径分布合理、密度较低, 这表明 E/VAC 是一种比较理想的基体树脂。

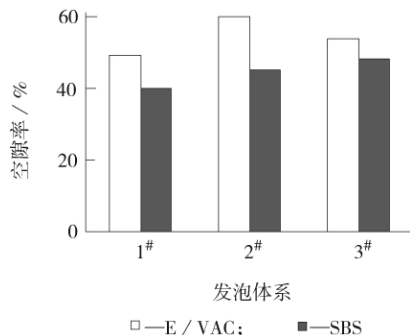


图 1 高发泡 E/VAC 与发泡 SBS 的空隙率比较

2.2 DCP 用量对高发泡 E/VAC 空隙率的影响

交联剂 DCP 在 150 ~180℃范围内开始分解,这一分解温度与双螺杆挤出机加料段的温度刚好相适应,既可避免发泡剂的过早分解,又能保证初始阶段树脂的快速塑化,故选用它作为 E/VAC 体系的交联剂。图 2 示出 DCP 用量对高发泡 E/VAC 体系空隙率的影响。由图 2 可以看到,当 DCP 质量分数小于 1% 时,体系粘度较低,使发泡剂分解的大部分气体逃逸,造成制品泡孔密实,空隙率较小;过高的 DCP 用量也会使体系的交联度过大,阻碍气泡的膨胀,空隙率也小。当 DCP 质量分数为 1% 时,高发泡 E/VAC 体系空隙率达到最高值(60%)。

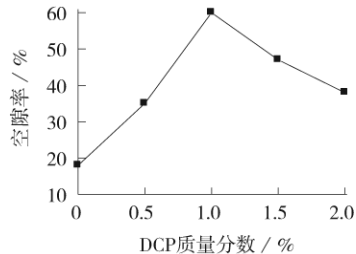


图 2 DCP 用量对高发泡 E/VAC 体系空隙率的影响

2.3 发泡剂用量对高发泡 E/VAC 空隙率的影响

发泡剂 AC 的分解温度范围为 190 ~230℃,与交联剂 DCP 的分解温度相差 40℃,这对于 E/VAC 体系的发泡成型是十分不利的。因此还需加入硬脂酸钙、氧化锌等来缩小发泡剂 AC 与交联剂 DCP 的分解温度差。发泡剂 AC 用量对体系空隙率的影响如图 3 所示。由图 3 可知,当加入少量 AC 时,产生的气泡较少,E/VAC 很难形成良好的通孔结构;当 AC 质量分数达到 1.5% 时,AC 分解气体的速率与 DCP 交联反应的速率相适应,使熔体内的气体充分膨胀,因而 E/VAC 体系的泡孔分布合理,达到 60% 这一理想的孔隙率;继续增加 AC 的用量,其空隙率反而降低,这是因为熔体内的气体逸出量逐渐增多,当熔体不能包住气体时,部分气泡冲破熔体而逸出到空气中,导致制品的空隙率降低。

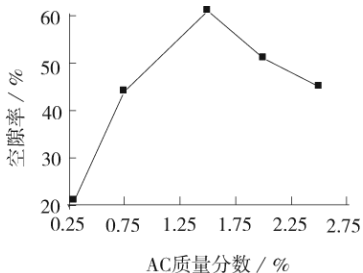


图 3 AC 用量对高发泡 E/VAC 空隙率的影响

图 2、图 3 表明,当 DCP 质量分数为 1% 时体系

交联的粘度刚好能包裹住质量分数 1.5% 的 AC 所分解的气泡,使制品具有理想的空隙率。

2.4 螺杆转速和温度的影响

螺杆转速不同时,发泡剂在挤出机内的停留时间不同,发泡剂的分解程度和气体漏失程度存在差异,同时螺杆转速决定了熔体剪切压力的大小,即熔体粘度直接受螺杆转速所影响。因此,要获得密度恰当的制品,挤出速度必须认真选择。经试验确定螺杆转速 10 ~20 r/min、喂料转速 15 ~25 r/min 为宜。

挤出机加料段的温度不能过高,以避免发泡剂过早分解,但又必须保证挤出过程初始阶段树脂的快速塑化,形成对喂料口的熔体密封。塑化段和计量段的温度要足够高,以保证发泡剂的正常分解和物料的充分塑化;但温度设置也不能过高,否则会使发泡剂的分解速率过大或者使熔体粘弹性匹配不当。发泡挤出温度应控制在物料塑化温度与发泡剂的分解温度以上、物料的热分解温度以下的范围内。经反复试验,所设定的挤出机温度参数如表 1 所示。

表 1 设定的挤出机温度参数

项 目	区间				
	1 区	2 区	3 区	4 区	5 区
机筒温度	135	145	155	165	175
口模温度	185				

3 E/VAC 用作污水处理填料的性能及应用

3.1 性能

作为生物流化床污水处理的填料,球形是最理想的形状,但为了便于生产,将高发泡 E/VAC 制备成长径比为 1 的圆柱形,其性能参数如表 2 所示。

表 2 载体的性能参数

外观	规 格		密度 / g · cm ⁻³	空隙率 / %
	直径 / mm	高度 / mm		
圆柱体	7	7	0.85	60

3.2 E/VAC 填料的应用

图 4 为污水处理试验装置示意图。其反应器由直径 10 cm、高度 50 cm 的有机玻璃筒制成,有效容积为 4.5 L,反应器内 E/VAC 载体投配率为 30%,

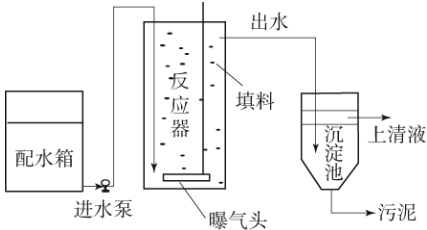


图 4 污水处理试验装置示意图

采用连续进水的方式进行污水处理。

3.2.1 COD 的去除

图 5 示出 E/VAC 填料去除 COD 效果曲线。由图 5 可以看出, 在进水 COD 浓度为 400 ~1000 mg/L 时, 高发泡 E/VAC 填料的 COD 去除率达 80% 以上, 且大都在 90% ~95% 范围内, 说明 E/VAC 填料内部的多孔微观结构在较长时间内相对保持稳定, 因此受外界环境变化的影响较小, 处理效果稳定, 具有较强的抗冲击能力和对高浓度废水处理的优越性。

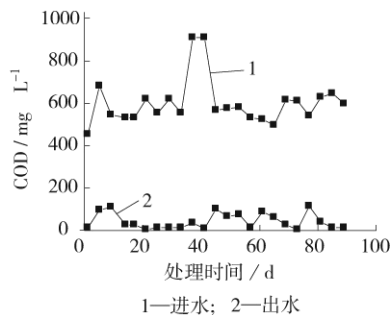


图 5 E/VAC 填料去除 COD 效果曲线

3.2.2 氨氮的去除

图 6 示出 E/VAC 填料在中、低、高溶氧阶段的氨氮浓度变化曲线。图 6 表明, 反应器从中溶氧阶段运行到低溶氧阶段时, E/VAC 填料的氨氮去除率由 75% 下降到 50% 左右。因为亚硝酸菌氧饱和常数一般为 0.2 ~0.4 mg/L, 硝酸菌为 1.2 ~1.5 mg/L, 均为绝对的好氧菌, 在低溶氧下, 亚硝酸菌和硝酸菌增殖速率下降, 导致氨氧化速率降低, 但此时测定两体系出水的硝氮和亚硝氮浓度均有降低。在反应的第三阶段 (高溶氧阶段) 溶解氧增加到 3.0 ~3.2 mg/L, E/VAC 填料的氨氮去除率均达到 81% 以上, 但硝氮和亚硝氮的出水浓度均大为提高。由于 E/VAC 填料的通孔结构限制了氧扩散, 在生物膜内产生溶解氧梯度, 形成有利于实现同步硝化反硝化反应的微环境。溶解氧过低不利于氨氮的去除, 过

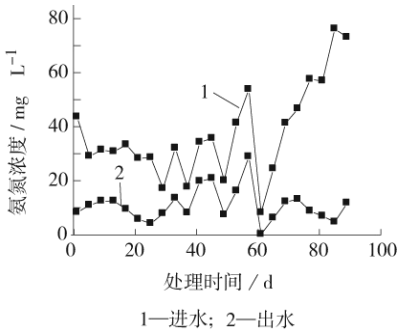


图 6 E/VAC 填料在中、低、高溶氧阶段的氨氮浓度变化曲线

高的溶解氧会破坏载体内部的缺氧微环境, 不利于反硝化的进行, 因此这种新型 E/VAC 填料在中溶氧 (2.0 ~2.2 mg/L) 阶段, 氨氮去除率为 75% 左右, 反硝化效果比较理想。

3.3 E/VAC 填料的应用性能比较

表 3 列出 E/VAC 悬浮填料与近期开发的聚氨酯填料^[4]和无纺布填料^[5]的应用性能比较。表 3 表明, 在相同的实验条件下, 三种悬浮填料去除 COD 和氨氮的出水水质均符合《排入地表水体及其汇水范围的水污染物排放标准》中二级排放标准 (COD、氨氮排放标准分别为 60 mg/L 及 15 mg/L) 要求, 其中 E/VAC 填料的去除效果最好, 而且其制备工艺简单可行, 载体表面粗糙, 孔径分布合理, 密度低, 生产成本也较低廉, 是一种比较理想的水处理用悬浮填料。

表 3 几种悬浮填料去除效果的比较

项目	E/VAC 填料	聚氨酯填料	无纺布填料
载体填充率/%	30	30	29
水力停留时间/h	5	4 ~6	6
进水的 COD/mg · L ⁻¹	453.2	548	318
出水的 COD/mg · L ⁻¹	11.6	62	35
COD 去除率/%	97.4	88.7	88.9
进水的氨氮浓度/mg · L ⁻¹	28.3	28	45
出水的氨氮浓度/mg · L ⁻¹	5.73	8	15
氨氮去除率/%	79.7	71.4	66.7

另外, 由于 E/VAC 载体中最主要的成分为弹性体和活性炭, 二者与其它塑料、橡胶的相容性很好, 可将污水处理使用后的 E/VAC 用作塑料、橡胶制品的填料, 既可降低橡塑制品的成本, 又能对作为载体使用的 E/VAC 进行二次利用, 对环保有着重要的意义。

4 结论

(1) 在螺杆转速为 10 ~20 r/min, 喂料转速为 15 ~25 r/min, 挤出机口模温度为 185℃ 的条件下, 在 E/VAC 中配以质量分数为 1% 的 DCP, 质量分数为 1.5% 发泡剂 AC, 可制得高发泡 E/VAC 悬浮填料, 其密度和空隙率分别是 0.85 g/cm³ 和 60%。

(2) 高发泡 E/VAC 悬浮填料的 COD 去除率均达 80% 以上, 且大都在 90% ~95% 范围内, 具有较强的抗冲击能力; 溶解氧为 2.0 ~2.2 mg/L 时, 氨氮的去除率达 75% 以上。污水处理效果比聚氨酯填料和无纺布填料的去除效果更理想。

参考文献

1 Wang Jianlong. Wastewater treatment by a hybrid biological reactor (HBR): Effect of loading rates. Process Biochemistry, 2000, 36: 297

- 2 张景丽,幸福堂. 移动床生物膜工艺特点、研究现状及发展. 工业安全与环保, 2003, 29(4): 13
- 3 魏复盛. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 258

- 4 李彦锋,周林程,马鹏程,等. 活性炭复合亲水性聚氨酯泡沫微生物固定化载体. CN 02141723. 7. 2002-08-30
- 5 金冬霞,田刚,施汉昌. 悬浮填料的选取及其性能试验研究. 环境科学学报, 2002, 22(3): 333

PREPARATION AND APPLICATION OF HIGH FOAMING E/VAC SUSPENDED FILLER FOR SEWAGE DISPOSAL

Liu Yuhang¹, Lu Xiaozhong², Hu Xiang¹, Zhao Ming², Sun Xiaomin²

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Faculty of Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

ABSTRACT A new kind of suspended filler which can provide carrier for microorganism to congregate and grow in sewage disposal is prepared from high foaming E/VAC filled with active carbon. The results show that the density reach 0.85 g/cm^3 and void ratio reach 60% when extrusion temperature is 185°C , mass percent of cross-linking agent DCP is 1% and foaming agent AC is 1.5%. The removal ratios of COD and NH_4^+-N are 90% ~95% and above 75% respectively when high foaming E/VAC carriers are used to treat the simulative sanitary sewage in Hybrid Biological Reactor.

KEYWORDS high foaming ethylene/vinyl acetate copolymer, suspended filler, porous carrier, sewage disposal

医用塑料业将进入大发展时期

我国医用塑料产业将进入大发展时期。据中国塑协医用塑料专委会统计, 2005 年我国医用塑料市场需求规模将达 120 亿 ~150 亿元, “十一五”期间将提升至 200 亿 ~250 亿元。目前我国医用塑料制品结构正逐步发生变化, 随着应用领域对医用塑料要求的提高, 更多的生产企业已经或正准备投资生产高附加值的医用塑料制品。

我国医用塑料发展起步较晚, 但 10 年来取得了长足的进步, 应用领域从药品、药剂包装和点滴瓶等一次性制品, 延伸到外科仪器等一次性设备。2005 年国内医疗器械市场需求规模将达 600 亿元, “十一五”期间将大幅提升至 1000 亿元。医用塑料制品将占整个塑料制品的 20% ~25%。

国内医用塑料制品结构也在发生变化。随着医疗技术水平的提高和医保的逐步完善, 为体外微创循环设备配套的高档导管的使用范围越来越广, 未来市场需求会大大超过预期。以糖尿病人所需的价值 1 万元糖尿病泵耗材为例, 目前全国约有 5000 万糖尿病人, 如果按 10% 需配戴此泵计, 市场需求规模就达 500 亿元。另外, 人工心脏导管每套需 1 万多元, 未来年需求规模也将达 1000 亿元。而每套 1000 元以上的自体血回收装置的市场也很大, 现在国内只有京精和万东等 4 家医疗企业在生产。

尽管原料和加工工艺一直是阻碍国内高附加值医用塑料制品发展的瓶颈。但这一现象将有所改观。据美国 GE、德国拜耳等生产商披露, 我国不少医用塑料生产企业都在向他们了解高档原料的性能。天津塑料研究所已拥有 30 多项发明专利, 该所近几年向国外设备厂商学了不少东西, 预计很快会突破加工工艺方面的难题。

(红)

我国 BOPET 膜将供过于求

目前国内多家企业正在新建或扩建双向拉伸聚对苯二甲酸乙二酯(BOPET)生产线, 预计今年新建和扩建项目年

生产能力将超过 25 万 t。而统计数据显示, 2004 年我国 BOPET 的表观需求量约为 23 万 t, 若扩建和新建项目在今年全部投产, 国内生产能力将比 2002 年几乎翻两番, 供过于求在所难免。今年乌德英威达-费希尔公司与浙江欧亚薄膜材料公司合作在绍兴建设的 12 万 t/a BOPET 熔体直接拉膜生产线现已投产。这样, 该公司就可年产 20 万 t 聚酯薄膜(12 万 t BOPET 薄膜和 8 万 t 高速膜级切片)。

佛塑股份公司与佛山杜邦鸿基薄膜有限公司等在宁波市共同投资组建的宁波杜邦-帝人鸿基薄膜有限公司, 其 BOPET 膜生产线今年 5 月投产, 初期年生产能力为 1.2 万 t, 使宁波聚酯薄膜年生产能力增至 5 万 t。佛山杜邦鸿基薄膜有限公司还在佛山新增 1 条年生产能力为 1.7 万 t 的聚酯薄膜生产线, 并已成功开启年产 3 500 t 厚膜生产线。

在建项目还有山东潍坊新立克集团的 1.5 万 t/a 生产线。扩建项目主要有南京中达制膜(集团)股份公司的 1.4 万 t/a 生产线, 绍兴无名皮塑集团的第 2 条 1.3 万 t/a 生产线。新进入聚酯薄膜行业的有绍兴翔宇绿色包装公司、浙江大东南塑胶集团公司(计划生产能力 3 万 t/a)、宁波舜塑科技实业公司、苍南中大印务公司、上海邦凯塑料科技公司、绍兴中发实业集团公司等。

(伯章)

全球聚甲醛亚洲用量过半

据统计, 2004 年亚洲聚甲醛(POM)需求量为 36 万 t, 约占全球需求量的 55%。预计未来几年亚洲市场 POM 的需求年增长率为 8.0% ~8.5%。中国内地需求量已由 1992 年的 1.6 万 t 迅速增长到 2004 年的 16.8 万 t, 预计 2005 年将超过 18 万 t。2004 年中国内地进口量为 17.8 万 t, 比 2003 年增长 20%。日本 POM 的产销量在亚洲占重要地位, 但其国内需求增长缓慢。2004 年 POM 需求量为 8.4 万 t, 年增长率仅为 1.0% ~1.2%。2004 年中国台湾省的 POM 需求量为 1.63 万 t, 未来几年的需求年增长率约为 5%。

(章文)