

试验研究

立体网络结构载体的改性试验与应用

郑利祥, 郑彭生, 郭中权

(煤科集团杭州环保研究院, 浙江 杭州 311201)

摘要:为改善微生物载体污水处理性能,以聚醚多元醇和二苯甲基二异氰酸酯(MDI)为主要原料,三乙烯二胺等为催化剂,水和二氯甲烷为发泡剂,通过熔膜开孔制备立体网络结构载体。介绍了载体的制备工艺,讨论了原料种类、用量和发泡工艺等因素对载体孔径和密度的影响,进行了立体网络结构载体和软性纤维载体的应用对比实验。结果表明,以100份聚醚多元醇、MDI指数1.05、4.0份催化剂、2.25份水、20~30份二氯四烷和0.6~2.0份硅油,原料温度 25 ± 2 °C,搅拌转速600~900 rpm条件下,立体网络结构载体网化开孔效果好,是一种较好的污水处理用微生物固定化载体。

关键词:立体网络结构;微生物载体;污水处理

中图分类号:X703.1

文献标识码:C

文章编号:1006-8759(2016)05-0014-04

EXPERIMENT AND APPLICATION OF MODIFYING CARRIER WITH THREE-DIMENSIONAL NETWORK STRUCTURE

ZHENG Li-xiang, ZHENG Peng-sheng, GUO Zhong-quan

(CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou 311201, China)

Abstract:In order to improve the wastewater treatment performance of microbial carrier, polyether polyol and MDI as the main raw material, triethylenediamine as the catalyst, water and dichloromethane as the vesicant, the carrier was prepared by melting reticular layer. The process of the three-dimensional network structure carrier was introduced. The influences of the type, amount of raw materials, the foaming process and other factors on the pore size and the density were discussed. The comparative experiment was carried out on the application of the three-dimensional network structure carrier and the soft fiber carrier. The results showed that under the conditions of polyether polyol(100), MDI index(1.05), catalyst(4), water(2.25), dichloromethane(20~30) and silicone oil(0.6~2.0), temperature (25 ± 2 °C) and stirring speed(600~900 rpm), the melting reticular layer was perfect. The three-dimensional network structure carrier was the preferable material for wastewater treatment.

Key words: Three-dimensional network structure; Microbial carrier; Wastewater treatment

污水生物处理常规方法有活性污泥法和生物膜法等,近年来后者倍受关注。生物膜填料作为微生物载体,决定着其上微生物量和内部传质效果,

制约着处理效果、工程投资和动力消耗等问题^[1-3]。传统填料较多,一些新型填料也在研制中,其中有机高分子生物填料(如PU,树脂等)成为了生物膜法的主要载体^[4,5]。

立体网络结构载体是由聚氨基甲酸酯软泡经改性网化处理后得到的一种立体网络结构的泡沫塑料。因具有亲水性强、比表面积大、流动阻力小

收稿日期:2016-04-08

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)项目-固定床气化废水处理利用关键技术与示范(2015AA050501)。

第一作者简介:郑利祥(1982-),男,浙江绍兴人,工学硕士,助理研究员,从事水处理方面研究与工程应用工作。

和微生物易附着等优点成为理想的污水处理用生物载体^[6,7]。国内自 20 世纪 80 年代开始研究,至今生产技术仍不够成熟,配方系列仍不够完善,产品存在网化程度低、无法准确控制孔棱损伤等问题。

本文研究了气态熔膜法制备立体网络结构载体的配方、工艺和影响因素,并对其应用进行了试验评价。

1 实验部分

1.1 主要材料与基本配方

主要材料和基本配方见表 1。

表 1 主要材料和基本配方

主要材料	规格	重量份
异氰酸酯(MDI)		0.8~1.2
聚醚多元醇	羟值 56(mg KOH/g)	60~100
乙烯基聚合物多元醇		30~50
三乙醇胺		2~6
二羟甲基丁酸	化学纯	1~3
三乙烯二胺	AR250g	1.5~3.5
双醚	Niax-A-1	0.1~1.0
硅油	AK0085	0.5~4

1.2 发泡工艺

按配方将聚醚多元醇和助剂置于容器内搅拌均匀,再将水和 MDI 倒入容器内,以一定转速搅匀后迅速倒入发泡容器中发泡,熟化后得到用于网化的软泡。

1.3 网化工艺

网化采用气态熔膜法,即将一定比例的爆炸性气体(氢气、氧气和氮气)混合,点火爆炸瞬间产生的高温和高压将泡沫孔膜熔化,而孔棱不损伤。网化装置如图 1 所示。

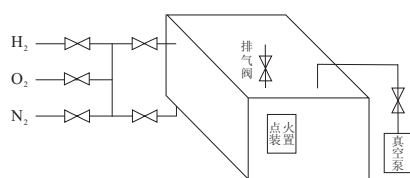


图 1 网化装置示意

工艺流程:网化装置中放入聚氨酯甲酸酯软泡,密闭后利用真空泵将软泡内部和装置空隙抽成一定真空度;注入可燃气体(H_2)、 O_2 和 N_2 ,混合气体充满泡沫内部后,从底部注入 N_2 ,排除软泡与装置空隙间爆炸气体;点火并打开排气阀,排出生成的气体至一个大气压,再用泵抽成一定真空度,再次打开排气阀恢复至一个大气压即可。

1.4 性能评价

密度按 GB/T 6343-2009,硬度按 GB/T 10807-2006 测试。泡孔结构采用显微镜观察,孔径采用长轴与短轴长度的平均值,选 30 个样本作算术平均值确定。应用试验在污水处理装置上进行,完成立体网络结构载体的挂膜性能及处理效果评价。

2 结果与讨论

2.1 异氰酸酯

异氰酸酯主要有二苯甲基二异氰酸酯(MDI)和甲苯二异氰酸酯(TDI)等。前者较适合卫生安全性要求较高的材料制备。

MDI 用量对发泡性能有很大影响。过量程度以 MDI 指数表示。试验结果发现,指数增大,泡沫硬度增大。指数过高则会形成大孔和闭孔,甚至还会引起泡沫烧心;指数过低则会产生裂纹,弹性差。试验中 MDI 指数采用 1.00~1.05 制备的软泡系列性能良好。

2.2 多元醇

多元醇原料主要有聚醚多元醇和聚酯多元醇。由于污水处理的微生物载体长久浸泡水中,对耐水解性要求较高,因此试验选用聚醚多元醇。

试验为改善开孔效果,提高成品率,选取乙烯基聚合物多元醇作为聚醚多元醇的部分替代物。试验结果表明,增加乙烯基聚合物多元醇替代量可增大立体网络结构载体的表观密度,产品开孔率和成品率有所增加。考虑到经济性,选用乙烯基聚合物多元醇替代 35% 的聚醚多元醇是较为合适的。

2.3 助剂

2.3.1 催化剂

催化剂主要作用是调节发泡和凝胶反应速率,使之处于良好平衡状态。试验中叔胺类催化剂选用三乙烯二胺和双醚,两者合用。有机锡类催化剂选用辛酸亚锡。

试验结果可知,当胺类催化剂用量过多时,发泡过程产生沸腾冒烟现象,软泡开裂,出现中空。这是由于在协同催化下水与 MDI 加速反应,生成大量 CO_2 ,同时放热,使二氯甲烷(物理发泡剂)迅速气化所致;当胺类催化剂用量过少时,发泡程度不充足,产品产生收缩。这是由于发泡速度太慢,发泡气体气化不充分,孔膜无法形成或形成不完善(仍为封闭结构),随后降温使封闭气体收缩导

致泡沫的收缩变形。

有机锡类催化剂作用体现在催化凝胶反应中。当辛酸亚锡用量过多时,泡沫粘度增加过快,发泡气体气化不充分,孔膜内的封闭气体随后降温导致泡沫收缩,随之形成底皮和边皮;当辛酸亚锡用量过少时,凝胶反应缓慢,发泡后期不能及时固化,出现泡沫开裂现象。

试验表明,胺类催化剂用量 3.5 份,辛酸亚锡用量 0.5 份时,立体网络结构载体制备效果良好。

2.3.2 发泡剂

试验中水作为化学发泡剂,选用二氯甲烷作为物理发泡剂,两者协同发泡。水与 MDI 反应生成大量 CO₂,促使泡沫开孔膨胀,发散热量;同时二氯甲烷吸收热量,协助发泡开孔和吸热防止泡沫烧心。

试验结果发现,增加水量可提高双取代脲的生成量,加大泡沫硬度,降低泡沫密度。用水量过高,泡沫出现烧心和燃烧现象。试验表明,当选用 2.25 份水,20~30 份二氯四烷时,发泡效果良好。

2.3.3 泡沫稳定剂

选用硅油作为泡沫稳定剂。泡沫稳定剂属于表面活性剂,能够增加组分间的互溶性,起到乳化泡沫物料,稳定泡沫和泡孔结构的作用,还可改变发泡体系混合料的表面张力,防止泡沫倒塌,并控制开孔的大小和均匀度等。试验通过控制硅油加入量调节立体网络结构载体的密度和开孔均匀性等性能。由试验结果可知,在 100 份聚醚多元醇原料基础上,选用 0.6~2.0 份硅油,可制备出泡孔均匀,开孔程度好的软泡塑料,但制备的泡沫密度差异较大,见表 2。

表 2 硅油用量对泡沫密度的影响

硅油用量	泡沫密度(kg/m ³)
0.6~1.1	35
0.7~1.3	25
1.1~1.6	20
1.6~2.0	<20

2.4 其它因素影响

工艺温度和搅拌转速对泡沫性能存在一定影响。环境温度 20~28 ℃,原料温度宜控制在 25±2 ℃。原料温度的升降对发泡和凝胶反应的速率影响不同。温度升高,凝胶反应速率的增速比发泡反应要大得多。搅拌转速对孔径和结构的影响见表 3。

表 3 搅拌速度对泡孔的影响

搅拌速度(rpm)	孔径(mm)	结构特征
<350	-	局部边缘发生变形,泡孔塌陷
350~600	>1.5	泡孔大,孔膜厚,孔棱粗
600~900	0.6~1.2	泡孔较大,孔膜薄且均匀,孔棱均匀
900~1600	0.2~0.6	泡孔较小,孔膜较厚,孔棱细
>1600	0.1~0.2	泡孔细小,孔膜不明显,孔棱损伤

由表 3 可知,搅拌转速宜控制在 600~900 rpm,软泡泡孔结构良好,利于网化。

2.5 网化开孔效果

软泡熟化后泡孔间存在孔膜,无法形成贯通体系。孔膜尺寸小,表面温度在气体爆炸瞬间达到熔点。孔棱尺寸较孔膜厚,传热速率较慢,在高温持续时间内达不到熔化温度。一般孔膜厚度不均,中心较薄,孔棱附近处较厚,因此孔膜熔化的液体会均匀地附着和凝集在孔棱上,加强孔棱强度。制备的泡沫骨架光滑、有光泽,强度大。四种规格的立体网络结构载体见表 4。

表 4 四种规格的立体网络结构载体

序号	网化骨架	目数	孔径	硬度
1		10±5PPI	1.1~4.0mm	65±5°
2		20±3PPI	0.7~0.8mm	60±5°
3		25±3PPI	0.6~0.7mm	60±5°
4		35±3PPI	0.4~0.5mm	55±5°

2.6 应用试验

试验以改性研制的立体网络结构聚氨基甲酸酯为生物载体,研究其在污水处理中的挂膜性能和处理效果。试验装置如图 2 所示。

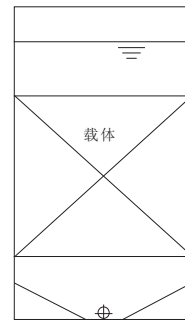


图 2 污水处理实验装置

试验装置由反应器、进水泵、风机和管阀件等组成。反应器规格 1.5×1.0×1.3 m,有效容积 1.5 m³,载体填充率 60%,载体几何尺寸 5×5×5 cm。采用连续曝气和进水方式,挂膜成功后连续取样监测,以 COD 和 NH₃-N 去除为效果考核指标。

2.6.1 孔径对处理效果的影响

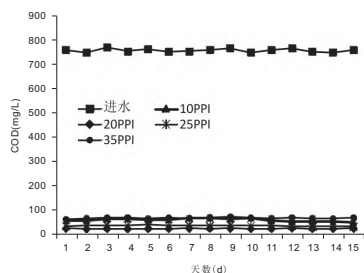


图3 孔径对 COD 处理效果影响

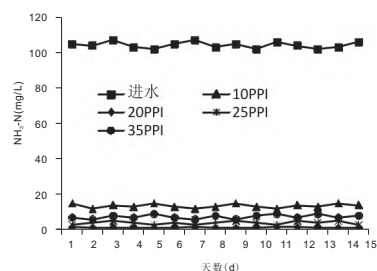


图4 孔径对 NH₃-N 处理效果影响

由图3和图4可知,20 PPI 孔径对 COD 和 NH₃-N 的去除效果优于其它。结果表明,系统对有机物和氨氮有较好的去除效果,这是由立体网络结构载体独特结构营造的高纳污量特性所决定的。

2.6.2 不同载体的处理效果对比

试验选用上述 20 PPI 孔径的立体网络结构载体与传统的软性纤维载体进行处理效果对比。其它试验条件不变,结果如图5所示。

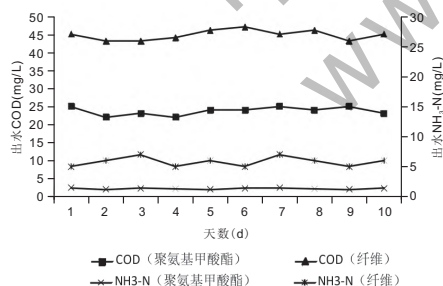


图5 两种不同载体处理效果对比

由图5可知,立体网络结构载体对 COD 和 NH₃-N 的去除效果优于软性纤维载体。

3 结论

乙烯基聚合物多元醇替代 35 % 聚醚多元醇可改善载体开孔网化效果,提高成品率。

三乙烯二胺、双醚、辛酸亚锡、水、二氧化碳和硅油是立体网络结构载体制备的重要助剂,可调节组分比例控制载体性能。

搅拌转速是改变立体网络结构载体孔径的重要因素,宜控制在 600~900 rpm,泡孔结构良好,利于网化。

应用试验表明,立体网络结构载体用于污水处理中去除 COD 和 NH₃-N 效果优于传统软性纤维载体,是一种新型有机高分子生物载体。

参考文献

- [1] 许怡,杜国勇,赵立志. 生物法处理废水的现状与展望[J]. 环境技术,2004,6:40-43.
- [2] 彭玉梅,吴歆悦,施金豆,等. 生物膜-膜生物反应器废水处理技术进展[J]. 环境科学与技术,2013,36(6L):217-222.
- [3] Hsun -Hao Tsai,Varaddarajan Ravindran,Massoud Pirbazari. Model for predicting the performance of membrane bioadsorber reactor process in water treatment application [J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60:5620-5636.
- [4] 姬晓那,王福梅,张洪美,等. 水质净化过程中生物载体的应用现状与发展[J]. 水处理技术,2009,35(8):9-13.
- [5] 马国平,何玉凤,杨宝芸,等. 高分子填料在生物法处理废水中的应用进展[J]. 化学通报,2007,1:41-46.
- [6] Damasceno L H S, Jose A D Rodrigues, Ratusznei S M, et al. Effect of mixing mode on the behavior of an ASBBR with immobilized biomass in the treatment of cheese whey [J]. Braz J Chem Eng, 2008, 25(2):291.
- [7] El-shahat M F, M oawed EA. Preconcentration and separation of iron, cadmium and mercury from waste-water using Nile blue a grafted polyurethane foam[J]. Talanta, 2003, 59(5):851-866.