

阳离子型聚氨酯泡沫载体的制备及 对活性污泥的吸附性能*

王德源 冯 权 王玉晓 唐黎明** 邢新会**

(清华大学化工系 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 通过在聚氨酯泡沫塑料制备过程中加入不同用量的 *N*-甲基二乙醇胺(简称 *N*-MDA),并对聚氨酯泡沫进行酸化处理,得到了一系列阳离子型聚氨酯泡沫塑料(简称改性 PUF),并对其结构和性能进行了研究.结果表明,以醋酸和磷酸(质量比为 1:1)作为 *N*-MDA 的催化抑制剂,可在较宽 *N*-MDA 用量范围内顺利合成改性 PUF.随着 *N*-MDA 用量的增加,改性 PUF 的回弹率、拉伸强度及断裂伸长率均出现先增强后降低的趋势,而阳离子含量和亲水性不断增加.进一步将改性 PUF 作为固定化载体用于吸附活性污泥,结果显示,由于亲水性的增强和静电相互作用,改性 PUF 对活性污泥的吸附速度明显高于普通聚氨酯泡沫(简称对比 PUF),其对活性污泥的单位体积吸附量最高可达 180 g/L,是对比 PUF(80 g/L)的 2 倍以上.

关键词 聚氨酯泡沫塑料,亲水性,阳离子,固定化载体

聚氨酯泡沫塑料(PUF)因其孔隙率高、比表面积大、内外孔相通、力学性能良好,是具有特殊吸附、过滤和捕集功能的载体材料^[1,2].同时,其良好的吸附固定性能、有机负载能力及低廉的价格,使其在生物固定化技术方面得到广泛应用,尤其适合作为多孔生物载体材料,比如在水处理领域得到了应用^[3~5].但是,普通 PUF 在固定微生物时存在亲水性差、负载量较少、生物相容性和稳定性差^[6]等诸多问题.如何制备亲水性更好,更有利于形成稳定的微生物膜,同时具有特殊吸附性能的改性 PUF 已成为近期的研究热点.

目前,PUF 的改性技术主要有 2 种,包括表面修饰及添加活性物质.例如,Ozdemir 等^[7]在 PUF 中固定碳酸酐酶,用于封存仿生 CO₂;Tsekova 等^[8]在 PUF 上固定黑曲霉用于去除水中的铜;Quek 等^[9]用 PUF 分别固定了 4 种石油降解微生物,并对比了它们降解石油产品的性能;El-shahat 等^[10]将 Nile blue A 接枝到聚氨酯泡沫材料表面,用于从废水中提取金属离子;Cassella 等^[11]在 PUF 表面加载十二烷基磺酸钠,用于吸收废水中的阳离子染料;Zhou 等^[12,13]在 PUF 中添加纳米活性炭、纳米氧化硅等填充材料,达到增加载体活

性官能团数量的目的.虽然上述方法对聚氨酯泡沫载体具有一定的改性作用,但存在着工序复杂、原料难得、成本高等问题,难以实现工业化应用.

本文基于活性污泥表面带电特性,首次利用直接发泡技术,向聚氨酯骨架中引入叔胺基团并进行酸化处理,制备了阳离子型 PUF,通过改善材料的亲水性及利用载体与活性污泥间的静电相互作用,提高了载体的流化速度及负载量.这种改性方法具有原料易得、工序简单、成本低廉和易于工业化生产的特点.本文主要研究了这种阳离子型 PUF 的合成、结构及性能,并测定其对活性污泥的吸附保留性能.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚醚多元醇 MN3050,羟值 54.5 ~ 57.5 mg KOH/g,工业级,天津石化公司第三石油化工厂;*N*-甲基二乙醇胺(简称 *N*-MDA),分析纯,北京国药集团化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡,分析纯,北京国药集团化学试剂有限公司;有机硅泡沫稳定剂,MATESTAB AK,南京德美世创化工有限公司;二氯甲烷,分析纯,天津市化学试剂厂;磷

* 2011-12-05 收稿,2012-01-09 修稿;国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2009AA062903)和国家自然科学基金(基金号 20874055,21174079)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:tanglm@tsinghua.edu.cn;xing@chemeng.tsinghua.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11382

酸,分析纯,北京化工厂;醋酸,分析纯,北京化工厂;TDI,工业级,烟台万华聚氨酯股份有限公司. 活性污泥,微生物群体及它们所依附的有机物质和无机物质的总称,由北京市高碑店污水处理厂提供.

1.2 改性 PUF 的制备

首先,按照表 1 配方将适量聚醚多元醇、N-MDA、水、催化剂、泡沫稳定剂、二氯甲烷和混合酸(磷酸和醋酸按质量比 1:1 混合)等物料加入混合箱,以 300 r/min 转速搅拌混合 30 ~ 60 s. 然后

在搅拌下将适量 TDI 直接加入混合箱,当混合液开始发白时,将其迅速倒入发泡箱,静置发泡,60 ~ 120 s 发泡完毕,置入 60℃ 烘箱熟化 40 min 后,取出于室温 25℃ 下放置 24 h,经开孔处理后,切割成立方体小块(每边均为 (1.5 ± 0.1) cm),放入 5% 的盐酸溶液中酸化 20 min,然后用蒸馏水洗涤并烘干,即得改性 PUF. 采用类似方法,在 N-MDA 用量为 0.3 g 的条件下合成普通聚氨酯泡沫塑料(简称对比 PUF).

Table 1 Formulation for different PUFs

Sample	PUF-1	PUF-2	PUF-3	PUF-4	PUF-5	Contrast PUF
N-MDA(g)	1.7	3	10	15	20	0.3
TDI(g)	63	64	75	83	91	60

Others: 100 g MN 3050, 2.5 g dibutyltin dilaurate, 1 g foam stabilizer, 5 g deionized water, 4 g dichloromethane, the mixed acid of phosphoric acid and acetic acid (at weight ratio of 1:1) was used at amount of 40 wt% of N-MDA.

1.3 分析及测试

1.3.1 PUF 外观结构表征

通过 XT-413 光学显微镜放大 10 倍后,测量泡孔的孔径,通过统计大约 50 个泡孔的直径,计算出平均孔径. 通过称重和表观体积测量可得到 PUF 的密度. 采用 AccuPyc 1330 型真密度计测得 PUF 骨架的真实密度为 1.37 g/cm^3 ,可用下式求出 PUF 的孔隙率:

$$\text{孔隙率} = 1 - (\text{质量}/\text{真实密度})/\text{表观体积}$$

1.3.2 PUF 力学性能的测定

利用 BLD-200S 型电子剥离试验机做拉伸测试测量 PUF 的力学性能,仪器测量误差小于 1%. 利用 HG/T 2439-1993 落球回弹测定标准测定 PUF 的回弹性能,并由下式求出回弹率:

$$\text{回弹率} = \text{回弹高度}/\text{降落高度} \times 100\%$$

1.3.3 PUF 表面阳离子含量的测定

PUF 所含阳离子基团为经盐酸酸化处理后得到的季铵盐,其浸泡液可近似看作只存在氯离子的 NH_4Cl 稀溶液^[14]. 利用 DDS-11A 型电导率仪测定不同 NH_4Cl 浓度下溶液的电导率,可建立下面 NH_4Cl 稀溶液浓度和电导率之间的线性关系 ($R = 0.999$):

$$\text{电导率 } \sigma (\mu\text{s}/\text{cm}) = 152699.8 \times [\text{NH}_4\text{Cl}] (\text{mol}/\text{L}) + 3.1778$$

将一块 PUF 样品放入烧杯中,加入 35 g 去离子水,浸泡 12 h,测量溶液的电导率. 由于季铵盐阳离子固定在 PUF 表面,不能移动,对电导率起

作用的只有氯离子,所以,浸泡液中游离出来的氯离子浓度可由下式求出:

$$[\text{Cl}^-] (\text{mol}/\text{L}) =$$

$$2 \times (\sigma - 3.1778)/152699.8$$

进而可由下式求出 PUF 表面的阳离子含量:

$$\text{表面阳离子含量} (\text{mmol}/\text{g}) = [\text{Cl}^-] \times (\text{加入水的体积}/\text{样品质量})$$

1.3.4 PUF 表面亲水性的测定

对发泡样品表皮进行酸化处理,利用上海中晨公司的 POWEREACH 型接触角测量仪测量酸化前后泡沫表皮与水滴的接触角.

1.3.5 PUF 浸泡液的 zeta 电位的测定

将一块 PUF 样品放入烧杯中,加入 35 g 去离子水,浸泡 12 h,利用 ZetaSizer 3000HSA 型激光粒度及 zeta 电位分析仪测量样品浸泡液的 zeta 电位.

1.3.6 PUF 对活性污泥吸附的测定

将多个平均孔径为 2.0 mm、尺寸均为 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ 的改性 PUF 及对比 PUF 放入 3 L 的反应器中,加入一定量的活性污泥(浓度为 2.5 g/L),于 20℃ 下运行 21 天. 期间,在不同时间取样,烘干并称重,按照下面公式计算活性污泥吸附量:

$$\text{吸附量} (\text{g}) = \text{吸附活性污泥后 PUF 重量} - \text{PUF 干重}$$

单位体积吸附量 (g/L) = 吸附量/PUF 体积
为便于区分,此时所使用对比 PUF 中掺杂了少量

炭黑.

2 结果与讨论

2.1 PUF 的合成

首先,采用超声处理并将活性污泥(为各种微生物的团聚体)打散后,测得其水溶液的 zeta 电位为 -22.1 mV ,这表明活性污泥中的微生物在表面具有一定的负电性.我们设计在 PUF 中引入阳离子基团,通过静电相互作用,改善其对活性污泥的吸附能力.为此,在 PUF 制备过程中,添加适量 *N*-MDA 参与发泡反应,直接将叔胺基团引入 PUF 中,经酸化处理后,转变为季铵盐阳离子基团,达到改善泡沫亲水性及吸附能力的目的.

但是,*N*-MDA 除了能参与反应外,还具有催

化反应的作用^[15],添加过多会导致发泡速度过快,发泡时泡孔破裂并塌陷.经过多次尝试,我们发现通过加入适量酸性物质,中和 *N*-MDA,可部分抑制其催化作用.我们以醋酸和磷酸组成混合酸(质量比为 1:1)作为酸性抑制剂,其中醋酸是有机酸,和发泡原料有很好的相容性,而磷酸含有多个活泼氢,抑制效果显著.研究表明,将酸性抑制剂控制在 *N*-MDA 质量的 40%,可在较宽 *N*-MDA 用量范围内(见表 1)顺利发泡,并得到改性 PUF 产品.

2.2 PUF 的结构分析

对比及改性 PUF 的外观见图 1,不同样品的测定结果见表 2,可见,改性 PUF 在孔径、密度和孔隙率方面与对比 PUF 基本一致.

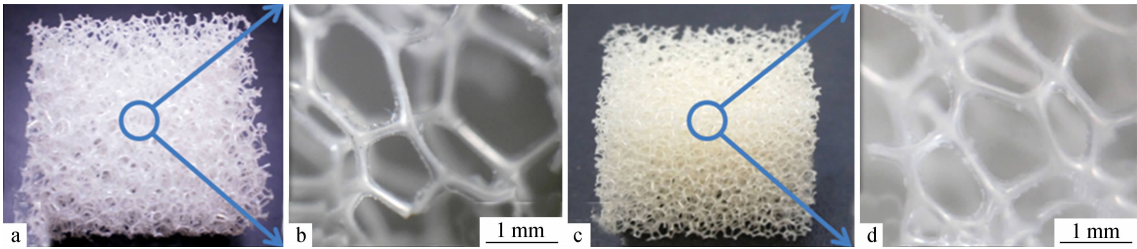


Fig. 1 Appearance of contrast PUF (a, b) and PUF-3 (c, d)

Table 2 Pore size, density and porosity of different PUFs

Sample	PUF-1	PUF-2	PUF-3	PUF-4	PUF-5	Contrast PUF
Range of pore size (mm)	0.5 ~ 1.5	1.5 ~ 2.5	2.0 ~ 3.0	1.5 ~ 2.5	1.5 ~ 2.5	1.0 ~ 3.0
Average pore size (mm)	1.0	2.0	2.5	2.0	2.0	2.0
Density (g/cm^3)	0.038	0.028	0.036	0.021	0.024	0.023
Porosity (%)	97.2	98.0	97.4	98.4	98.2	98.3

采用 Nicolet560 型红外光谱分析仪测定对比 PUF, PUF-2, PUF-3 和 PUF-5 的红外光谱图,由图 2 可见所有样品在 3300 cm^{-1} 附近均出现了 N—H 强吸收峰,在 $2800 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$, $1300 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 附近出现甲基和亚甲基的吸收峰,在 $1450 \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 处出现 TDI 中的苯环特征吸收峰,在 $1000 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 处出现 C—O 键伸缩振动峰, 1100 cm^{-1} 处出现 C—O—C 醚键的强吸收峰.另外,随着 *N*-MDA 含量的增加(谱图 a 到 d), 2274 cm^{-1} 处属于 TDI 中—NCO 基团的特征吸收峰逐渐减弱,这是由于 *N*-MDA 是催化水与 TDI 反应的有效催化剂^[15],随着 *N*-MDA 用量的增加,其催化能力也逐渐增强,因此残余—NCO 基团的含量也相应减少.另外,随着 *N*-MDA 用量的增加, 1724 cm^{-1} 处属于季铵盐阳离子基团的特征吸收峰也逐渐增强^[16].

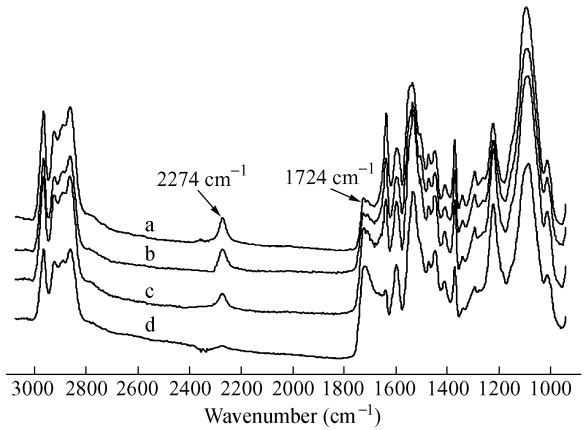


Fig. 2 IR spectra of contrast PUF (a), PUF-2 (b), PUF-3 (c) and PUF-5 (d)

2.3 PUF 的力学性能

测定改性及对比 PUF 的力学性能,结果见表

3 和图 3, 可见随 N-MDA 用量的增加, 材料的回弹率、断裂伸长率和抗拉强度均出现先增加后减少的变化过程. 当 N-MDA 用量较少时, 由于其分子尺寸较小, 增加了 PUF 中刚性链段的含量, 使

PUF 的力学性能增加; 但 N-MDA 用量进一步增加时, PUF 交联密度降低, PUF 变得软而易断, 因此, 其力学性能降低.

Table 3 Elastic resilience of different PUFs

Sample	Contrast PUF	PUF-1	PUF-2	PUF-3	PUF-4	PUF-5
Elastic resilience(%)	14.60	18.48	29.30	26.10	16.96	9.30

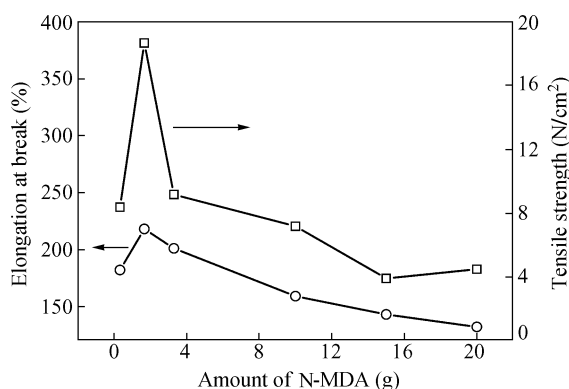


Fig. 3 Influence of N-MDA on tensile strength and elongation at break of PUFs

2.4 PUF 的阳离子含量及亲水性

采用电导率仪分析不同 PUF 样品的表面阳离子含量, 并测定酸化前后, 泡沫皮膜对水滴的接触角, 结果见图 4. 可见, 随着 N-MDA 用量的增加, 材料表面的阳离子含量逐渐增加. 并且, 在酸化处理后, 皮膜的接触角变化不大, 均在 80° 以上. 经酸化处理后, 样品的接触角随着 N-MDA 用量增加而迅速降低, 表明其亲水性有明显改善. 由于改性 PUF 表面具有叔胺基团, 经酸化处理后转变为强亲水性的季胺盐, 提高了材料的亲水性.

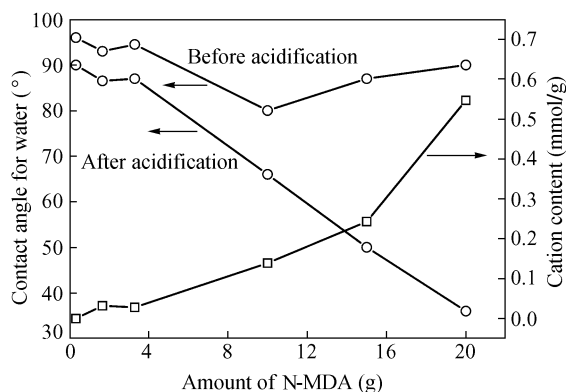


Fig. 4 Influence of N-MDA on the contact angle for water and cation content of PUFs

采用称重法测定 PUF 的吸水率, 在相同平均

孔径 (2.0 mm) 及孔径范围 (1.5 ~ 2.5 mm) 的情况下, PUF-2, PUF-4 和 PUF-5 的吸水率分别为 29.8 倍、31.0 倍和 39.8 倍, 进一步说明材料的亲水性随着 N-MDA 用量的增加而增加.

2.5 改性 PUF 对活性污泥的吸附性能

综合考虑 PUF 的力学性能及亲水性能, 选择 PUF-3 进行活性污泥吸附性能研究, 同时测定对比 PUF 的吸附性能. 在不同时间下, 从反应器中取出泡沫块并称重, 活性污泥吸附量随时间的变化见图 5. 与对比 PUF 相比, 改性 PUF 的吸附速度明显要高, 2 ~ 3 天即开始流化 (以泡沫浸入水中并开始流动判断) 并吸附活性污泥, 而对比 PUF 则需要 6 天以上. 10 天后, 改性 PUF 的最高单位体积吸附量可达到 180 g/L, 为对比 PUF (仅为 80 g/L) 的 2 倍以上. 另外, 污泥吸附量在达到峰值后会略有下降, 这是由于吸附保留在载体的活性污泥从载体表面部分脱落所致.

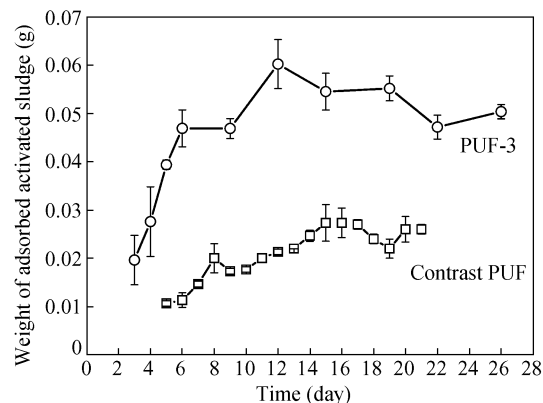


Fig. 5 Weight of adsorbed activated sludge at different time for PUF-3 and contrast PUF

将吸附了活性污泥的泡沫块取出, 明显看出活性污泥已附着在 PUF 表面. 将其烘干并从中部切开, 发现对比 PUF 内部几乎没有吸附上活性污泥, 而 PUF-3 内部有较多的活性污泥 (如图 6 所示). 我们将对比 PUF 和 PUF-3 浸入水中润湿并用手挤干水分, 再次放入水中, PUF-3 很快浸入水

底,而对比 PUF 则漂浮在水面(见图 7). 可见,改性 PUF 具有更好的亲水性,水更加容易在其骨架表面铺展而进入内部,促进了泡沫载体的流化,同

时水也携带着活性污泥进入 PUF 内部,增加了载体对活性污泥的吸附量.

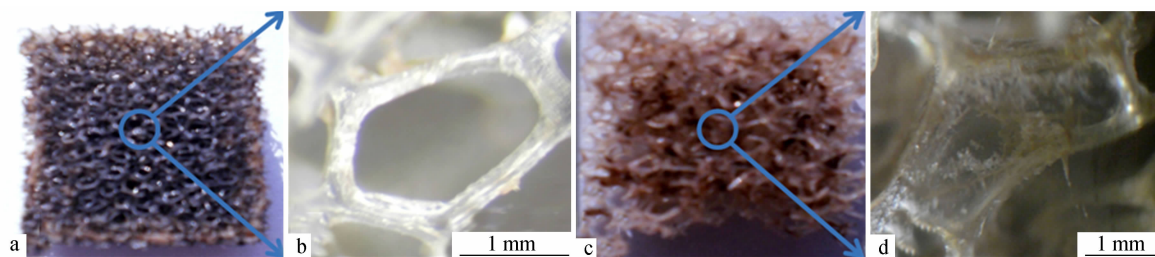


Fig. 6 Appearance and interior of contrast PUF ((a) and (b)) and PUF-3 ((c) and (d)) after adsorbing activated sludge

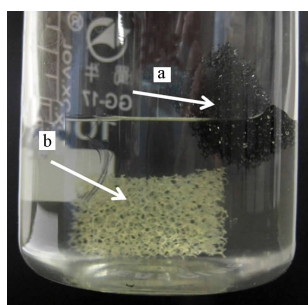


Fig. 7 The state of contrast PUF (a) and PUF-3 (b) in water

Zeta 电位可以反映出溶液中带电微粒及离子的电量特性及大小. 经测定,对比 PUF 浸泡过的水溶液的 zeta 电位仅为 3.3 mV,表示其骨架表面几乎不带电;而 PUF-3 浸泡过的水溶液的 zeta 电位为 -25.9 mV,表明 PUF-3 骨架上带有正电荷,其反离子(带负电荷)进入水溶液,使溶液的 zeta 电位为负值. 由于活性污泥具有一定的负电性,与 PUF-3 表面带电性相反,它们之间可通过静电相互作用而吸引,促进活性污泥在泡沫表面的吸附.

总结不同亲水性载体吸附活性污泥的过程如图 8 所示. 对于改性 PUF,由于其表面亲水性强,水易于在其表面铺展,水携带着活性污泥进入其内部;同时,由于静电吸附作用,活性污泥接触到改性 PUF 后会快速沉积在其表面,进而更多的活性污泥通过沉积作用固定在泡沫载体上. 而对比 PUF 因为亲水性差,水难以在其表面浸润并铺展,只有泡沫块的外围部分能够与水接触并吸附活性污泥,因此,其吸附速度较慢且单位体积的吸附量也较低. 总之,这种改性泡沫载体具有成本低廉、易于制备的特点,其对活性污泥的高吸附速率和高吸附量将使其成为一种具有良好工业应用前景

的新型微生物固定化载体材料.

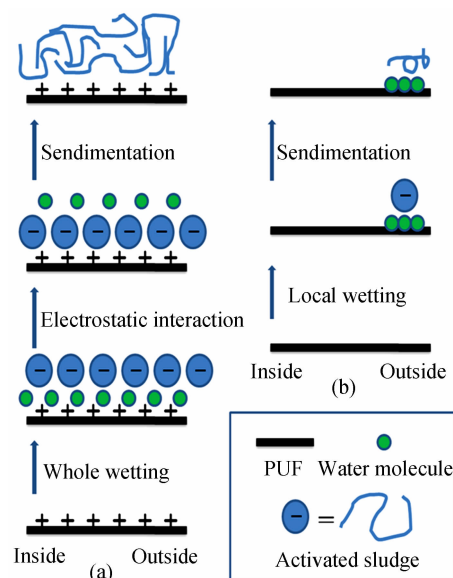


Fig. 8 The adsorbing processes for activated sludge by PUF-3 (a) and contrast PUF (b)

3 结论

本文通过加入 N-MDA 直接发泡并进行酸化处理,合成了一系列阳离子型聚氨酯泡沫塑料(改性 PUF),在发泡过程中,通过加入适量混合酸抑制 N-MDA 的催化性能,可在较宽 N-MDA 用量范围内顺利合成出改性 PUF. 随着 N-MDA 用量的增加,PUF 的力学性能出现先增强后降低的结果,而阳离子含量和亲水性持续增加. 其对活性污泥的吸附性能表明,由于亲水性的增强和载体与活性污泥间的静电相互作用,改性 PUF 对活性污泥的吸附速度明显提高,其最高单位体积吸附量达 180 g/L,超过对比 PUF(80 g/L)的 2 倍,在微生物固定化方面显示出良好的应用潜力.

REFERENCES

- 1 Wang Song(王松), Chen Chaohui(陈朝辉), Chen Hongmei(陈红梅), Xie Kai(谢凯), Hong Xiaobin(洪晓斌). Journal of Materials Science & Engineering(材料科学与工程学报), 2003, 21(2): 298 ~ 301
- 2 Yu B. Agricultural Science & Technology, 2008, 9(4): 149 ~ 152
- 3 Venkata M S, Chandrasekhara R N, Sarma P N. J Hazard Mater, 2007, 144(1-2): 107 ~ 117
- 4 Ignacio O, Romero L E, Cantero D O. Process Biochem, 2004, 39(5): 547 ~ 555
- 5 Xing X H, Jun B H, Yanagida M, Tanji Y, Unno H. Biochem Eng J, 2000, 5(1): 29 ~ 37
- 6 Nakajima-Kambe T, Shigeno-Akutsu Y, Nomura N, Onuma F, Nakahara T. Appl Microbiol Biotechnol, 1999, 51(2): 134 ~ 140
- 7 Ozdemir E. Energy Fuels, 2009, 23: 5725 ~ 5730
- 8 Tsekova K, Llieva S. Appl Microbiol Biotechnol, 2001, 55(5): 636 ~ 637
- 9 Quek E, Ting Y P, Tan H M. Bioresource Technol, 2005, 97(1): 32 ~ 38
- 10 El-shahat M F, Moawad E A. Talanta, 2003, 59(5): 851 ~ 866
- 11 Robaina N F, Soriano S, Cassella R J. J Hazard Mater, 2009, 167: 653 ~ 659
- 12 Zhou L C, Li Y F, Bai X, Zhao G H. J Hazard Mater, 2009, 167(1-3): 1106 ~ 1113
- 13 Zhou L C, Li Y F, Bai X, Ma P C. Environ Eng Sci, 2008, 25(9): 1235 ~ 1241
- 14 Ren Tianbin(任天斌), Huang Xiaobin(黄小彬), Zhao Xi'an(赵喜安), Tang Xiaozhen(唐小真). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (3): 361 ~ 367
- 15 Fang Yuesheng(方禹声), Zhu Lümin(朱吕民). Polyurethane Foaming Plastic (2nd edition)(聚氨酯泡沫塑料)(第二版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1994. 251 ~ 264
- 16 Qi Na(齐娜), Wang Ke(王珂), Xiao Jijun(肖继君). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (5): 483 ~ 488

PREPARATION OF CATIONIC POLYURETHANE FOAM CARRIERS AND THEIR ADSORPTION PROPERTIES FOR ACTIVATED SLUDGE

De-yuan Wang, Quan Feng, Yu-xiao Wang, Li-ming Tang, Xin-hui Xing

(Laboratory of Advanced Materials, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A series of hydrophilic cationic polyurethane foams (defined as modified PUFs) were prepared by using *N*-methyl diethanolamine (defined as *N*-MDA) as the reactant and treating the foams by hydrochloric acid. The catalytic activity of *N*-MDA was effectively inhibited by using the mixture of phosphoric acid and acetic acid as the acidic inhibitor and the PUFs were successfully prepared at high amount of *N*-MDA. The structures and properties of the resulting samples were analyzed by IR spectrometer, contact angle measuring instrument, electronic stripping tester, conductivity meter and zeta potential meter. With increasing the amount of *N*-MDA, the cation content and hydrophilicity of the samples increased gradually, but the elastic resilience, tensile strength and elongation at break increased first and then decreased. Furthermore, The modified sample was used as a novel microorganism immobilized carrier for adsorbing activated sludge. The results indicated that the modified PUF displayed a higher adsorption rate for activated sludge than the unmodified one (defined as contrast PUF). And its highest adsorption capacity for activated sludge could reach 180 g/L, more than two times of the capacity (80 g/L) of the contrast PUF. The adsorbing processes of these two carriers were explained based on the hydrophilicity of their backbone surfaces and the electrostatic attraction between the carrier and activated sludge. The improved adsorption property should make the modified PUF suitable for application in microbial immobilization.

Keywords Polyurethane foam, Hydrophilicity, Cation, Immobilized carrier