

生活垃圾填埋场覆盖层水分调控之保水剂筛选研究

陆文静,牟子申,朱勇,王洪涛,赵晨曦

(清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘要 聚丙烯酰胺(PAM)类高分子合成材料对有机无机物具有较强的絮凝、吸附作用.选择 10 种水溶性以及 4 种非水溶性 PAM 保水剂,通过考察相对分子质量、离子类型、离子度、粒径等性状对保水性能和使用寿命的影响,对各种剂型的保水能力进行比较,确定了以持水性、重复使用性和抗干扰性为主要筛选因素的评判体系,筛选出最佳材料——非水溶性的 JB 和水溶性的 WSN20 两种剂型的保水剂.其中 JB 能使基质砂的饱和水合度增加 32%.而加压机多步出流试验表明,垃圾中添加 0.1% JB 可改善其渗透性、提高持水性能、减缓渗漏,表现为基质势 26.735 kPa 时样品的平衡含水率比对照提高 12% 以上,由此明显改变垃圾的水分特征曲线.

关键词 聚丙烯酰胺(PAM);保水剂;持水性能;生活垃圾;覆盖层

中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)02-0534-07

Screening of Water Retention Agent for Moisture Content Regulation in the Biocover of Municipal Landfill

LU Wen-jing, MOU Zi-shen, ZHU Yong, WANG Hong-tao, ZHAO Chen-xi

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Synthetic materials of polyacrylamide (PAM) are known as the flocculating agent as well as water retention agents. In this study, ten types of water-soluble PAM as well as four types of water-insoluble ones were selected and the influences of relative molecular weight, ion types, charge density and particle size on water retention and service life were determined. Based on the results, evaluation method for performance of water retention agent was established and two optimal PAM (water-insoluble JB and water-soluble WSN20) were screened for further study. It showed that JB increased the degree of hydration of testing soil for 32% compared with that of control. Moreover, multiple-step-outflow test using municipal waste showed that addition of JB (0.1%) had significantly effect on its moisture characteristic curve as evidenced by increasing of equilibrium moisture content over 12% under high matrix potential.

Key words polyacrylamide (PAM); water retention agent (WRA); water retention property; municipal solid waste; landfill cover

垃圾填埋场稳定化过程缓慢(15~30 a,甚至更长),长期占用土地,导致土地资源紧张,选址困难,已成为生活垃圾填埋处置的核心问题之一.通过政策调控管理措施,降低进场垃圾的有机物含量,缩短填埋场稳定化时间,减少对周围环境的污染是今后填埋技术发展的方向,近年来已在欧洲、日本等土地资源受限的发达国家较为成功地实施.而对于目前我国填埋垃圾有机质含量只增不减的现状而言,通过促进有机物降解、加速填埋场稳定化技术研究,达到增加填埋容量,延长其使用寿命是解决现有填埋场问题的主要出路^[1-6].

填埋场垃圾降解过程是由微生物主导的生物化学反应,与普通生化反应一样,介质适宜的含水率范围为 50%~70%,当含水率低于 40%时,微生物降解能力显著下降;低于 20%时,则处于抑制状态;然而在填埋场环境中,垃圾组分颗粒粒径变化较大,持水能力有限,加之管道孔洞的存在和厌氧分解的脱水作用,水分下渗迅速,使得填埋场成为一个水分混

合不均的生物反应器.一方面,渗入填埋场底部的自由水形成了大量的渗滤液需要处理;另一方面,封场后填埋堆体的中、上层由于长期缺水容易形成“干穴”,使微生物活性受抑制,造成降解过程缓慢,稳定化时间长,同时也制约了填埋气(CH₄)的能源回用.目前提出的生物反应器填埋技术主要通过渗滤液回灌达到减少渗滤液产生、净化水质、提高填埋介质生物降解速率的目的^[1,2,5].关于如何加强填埋场内或填埋介质本身的保水持水性能,并由此提高微生物活性,促进有机物降解,加速稳定化,在国内外还鲜有研究和报道.

常用的土壤保水剂聚丙烯酰胺(PAM)在稳定

收稿日期 2009-03-23;修订日期 2009-06-29

基金项目 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06Z350);国家科技支撑计划项目(2006BAC06B05);国家自然科学基金项目(40872151);浙江大学污染环境修复与生态健康教育部重点实验室开放基金项目(EREH0708)

作者简介 陆文静(1973~),女,博士,副研究员,主要研究方向为固体废物处理处置与资源化技术,E-mail: luwenjing@tsinghua.edu.cn

土壤结构,增加土壤的湿润性及持水能力,改善土壤水分状况,减少肥料的流失,提高作物产量等方面都具有显著的效果^[7-10]。本试验选择典型的非水溶性和水溶性 2 类聚丙烯酰胺(PAM)高分子保水剂进行研究,其中非水溶性 PAM 保水剂主要成分为聚丙烯酸盐(钾或钠盐)和聚丙烯酰胺共聚体,水溶性 PAM 是由丙烯酰胺或者丙烯酰胺与丙烯酸单体通过 C—C 加聚制成的线性聚合物^[11]。通过考察保水剂的相对分子质量、离子类型、离子度、粒径等性状对保水性能和使用寿命的影响,筛选出保水性能强、寿命长、受干扰少、并且经济性好的保水剂,为其在改善填埋

场垃圾持水性能的应用研究奠定了基础。

1 材料与方 法

1.1 高分子保水剂

PAM 主要根据相对分子质量、电荷密度以及离子类型区分。从离子类型上主要分为阴离子型、阳离子型、非离子型和两性离子型 4 种,每一种视不同聚合程度又有不同的相对分子质量和离子度。本试验选择了商业上广泛应用的 10 种水溶性和 4 种非水溶性的保水剂作为研究对象,具体理化性质分别见表 1 和表 2。

表 1 水溶性 PAM 保水剂及其性状

Table 1 Characteristics of water-soluble PAM

产品编号	WSN3	WSN12	WSN20	WSP8	WSP13 I	WSP13 II	WSP12	WSP10	WSF12	WSL12
离子类型	阴	阴	阴	阳	阳	阳	阳	阳	非离子	两性
离子度/%	5	5	25	5	15	35	30	60	—	—
相对分子质量	300	1 200	2 000	800	1 300	1 300	1 200	1 000	1 200	1 200
价格/元·kg ⁻¹	21	22	22	30	34	37	36	43	23	50

表 2 非水溶性 PAM 保水剂及其性状

Table 2 Characteristics of water insoluble PAM

产品编号	KL	KM	JB	S
规格(粒径)/mm	1~3.6	0.3~0.7	0.3~0.7	<0.3
吸水倍率	150~200	300	400	400

1.2 保水剂理化性质对其保水性能影响

1.2.1 基质砂的制备

取直径约 1 cm 的砂子过筛(100 目),筛下物用稀酸溶去其中的可溶性有机物后用清水淋洗多次,再放入烘箱 105℃±2℃ 下烘至恒重,冷却待用。

1.2.2 饱和水合度检测

对于非水溶性 PAM 保水剂,一般以吸水饱和时的吸水倍数作为评价保水能力的标准。本研究以保水剂与基质砂混合团聚体的饱和水合度作为评价标准,对比不同水溶性和非水溶性保水剂的吸水性能,具体步骤如下。

(1)称取 50 g 上述基质砂放入已称重为 m_0 的 100 mL 小烧杯中,混入 0.5 g 上述其中一种保水剂,拌均;

(2)缓慢滴加水至基质砂-保水剂混合物中,直至饱和,称重为 m_1 ;

(3)按公式(1)计算饱和水合度:

$$\text{饱和水合度} = \frac{m_1 - m_0 - 0.5 - 50}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

(4)将吸水饱和的混合物放入烘箱(105℃±

2℃)中 24 h,取出冷却后重复上述前 3 步实验 3 次以上,计算平均饱和水合度。

1.3 盐分和 pH 对 PAM 保水能力的影响

除了保水剂自身理化性质外,外界因素对保水剂性能也存在不同程度的干扰,包括温度、pH 值和离子浓度,尤其是高价阳离子浓度。填埋场是一个 pH 变化、离子种类复杂的多因素环境,因此有必要考察环境因子对保水剂性能发挥和使用寿命的影响。本实验考察了 0.9% 的 NaCl 溶液和 pH = 4.50 的酸性溶液对供试保水剂的饱和水合度的影响,具体操作步骤同 1.2.2,不同之处就是把水分别换成 0.9% 的 NaCl 溶液和 pH = 4.50 的 HCl 溶液。

1.4 保水剂持水性能的多步出流试验

将上述过程筛选出的最优保水剂按不同的配比与模拟垃圾组分的混合物混合,将装有垃圾混合物的环刀放置在清水中充分吸水,直至达到毛细饱和。通过多步出流装置考察其不同压力下的出流量和出流速率,最终计算出水分特征曲线,分析最优保水剂对垃圾持水性能的影响。

理论出流量用 Michaelis-Menten 公式推导,并计算 k_1 和 k_2 :

$$Q(t) = \frac{k_1}{1 + k_2 t} \rightarrow \frac{1}{Q(t)} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} t \quad (2)$$

式中, $Q(t)$ 是随时间累积出流量, t 是该压力下持续的时间, k_1 和 k_2 是经验参数,通过作 $\frac{1}{Q(t)}$ - t 关系

曲线可拟合求出.

该设定压力下,累积出流量的计算公式为:

$$Q(\infty) - Q(t) = \frac{k_1}{k_2} - \frac{1}{\left(\frac{1}{t} + \frac{k_2}{k_1}\right)} \quad (3)$$

该设定压力下,样品平均基质势 h 的计算公式为:

$$h = p_{air} + \frac{1}{2}H \times 9.8 \quad (4)$$

式中 p_{air} 为空气压力, H 为样品高度, 9.8 为重力加速度.

之后,求得该样品基质势时的平衡饱和含水率,反算公式:

$$\theta_h = \theta_{end} - \frac{Q(\infty) - Q(t)}{M_s} \quad (5)$$

最后,根据上述计算求得的样品基质势和其对

应的饱和含水率,获得水分特征曲线.

2 结果与讨论

2.1 不同保水剂保水性能比较研究

2.1.1 保水剂类型的影响

供试 PAM 保水剂的平均饱和水合度结果如图 1 所示.可以看出,所有添加了保水剂的基质砂的保水能力均比对照有显著提高,但不同类型的保水剂的改善能力存在差异.其中,非水溶性剂型比水溶性剂型保水性能更为显著,前者的饱和水合度比对照平均高 32%,后者比对照平均高 9.8%.保水性最好的是非水溶性 BJ 剂型,其饱和水合度达到 55.1%.

非水溶性保水剂的吸水性能优于水溶性保水剂有 2 个主要原因:

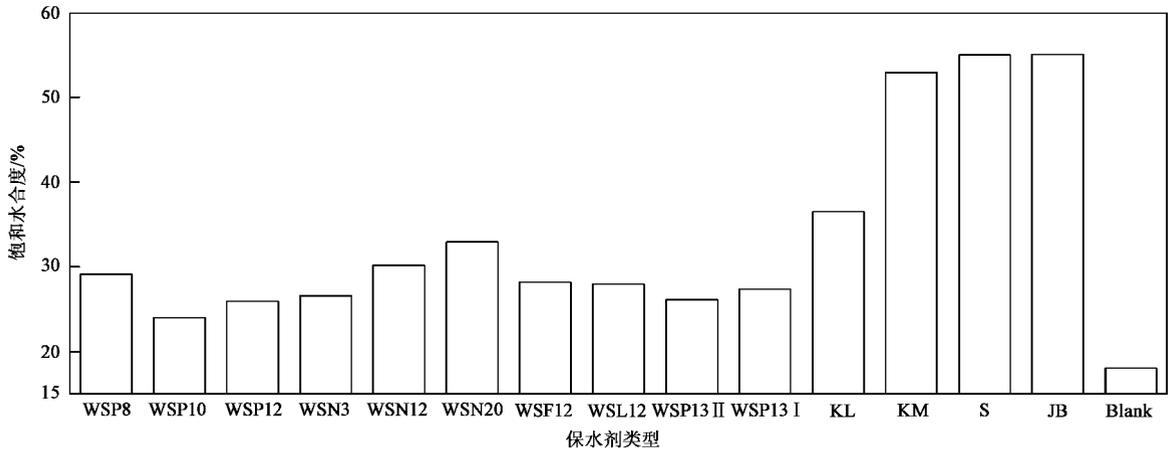


图 1 保水剂混合砂饱和水合度比较

Fig. 1 Comparison of saturated hydration of different PAMs

(1)是由两者分子结构的差异造成,前者是由一类分子中含有极性基团并具有一定交联度的功能高分子,通过化学交联和聚合物分子链间的相互缠绕的物理交联构成的聚合物.吸水前,高分子链相互缠绕在一起彼此交联成网状结构,从而达到整体上的紧固程度;吸水后,聚合物可以看成是高分子电解质组成的离子网络和水分的构成物,其交联网络结构模型如图 2 所示.而水溶性 PAM 保水剂由丙烯酰胺或者丙烯酰胺与丙烯酸单体通过 C—C 加聚制成,属于人造线性聚合体,聚合物之间未网络化,因此锁水性能相对较弱.

(2)非水溶性的 PAM 保水剂具有吸水原动力——渗透压,当聚丙烯酸盐溶于介电常数很高的

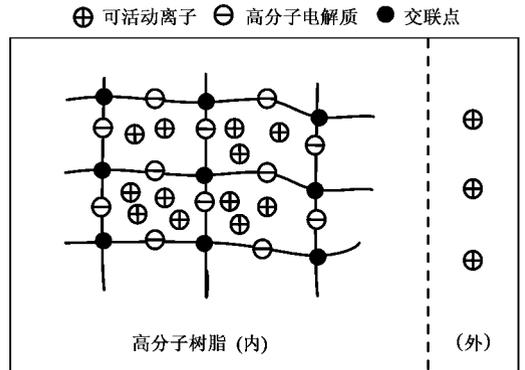


图 2 高分子吸水树脂交联网络结构模型

Fig. 2 Structural model of corsslinking network of the super absorbent polymer

溶剂(如水)中时,会发生离解,结果生成聚合物离子和许多无机离子(Na^+)。 Na^+ 在水中为可移动离子,羧基负离子与链相连,不能向水扩散,所以主链网络骨架均为带负电的羧基离子,其间的排斥产生使网络扩张的动力。 Na^+ 虽具备一定的活动性,但由于受网络骨架相反电荷的吸引、束缚,使得 Na^+ 只能存在于网络中,这样网络内部 Na^+ 浓度大于外部 Na^+ 浓度,离子内外产生渗透压,加上聚电解质本身的水合能力强,水可以在短时间内大量进入网络。随着水进一步渗透,部分正负离子对离解, Na^+ 脱离聚合物分子链向溶剂扩散,导致聚合物分子链带了多余负电荷,由于静电斥力,聚合物分子链进一步得以扩张,这样,水就更容易进入聚合物中。另一方面,聚合物本身的交联网状结构及氢键结合,又限制了聚合物分子网络不能无限制地扩大。这2种相反作用造成了高吸水聚合物具有一定的吸水能力及吸水后维持凝胶状的结果^[12]。

对于水溶性的PAM保水剂,由于线型高分子能在溶剂中充分伸展,因此它主要是利用自身的亲水性,而不存在与非水溶性保水剂相同的吸水原动力——渗透压。在土壤中,通过与土壤颗粒形成持水性能好的团聚体及PAM水溶液的黏度特别大,不易下渗来实现保水功能。

2.1.2 离子类型的影响

为考察离子类型对保水剂保水能力的影响,选择相对分子质量均为1200的4种不同离子类型的水溶性保水剂进行对照试验,比较其平均饱和水合度。

从图3中可以看出,对于水溶性PAM,相对分子质量相同时,保水能力的排序为:阴离子型>非离

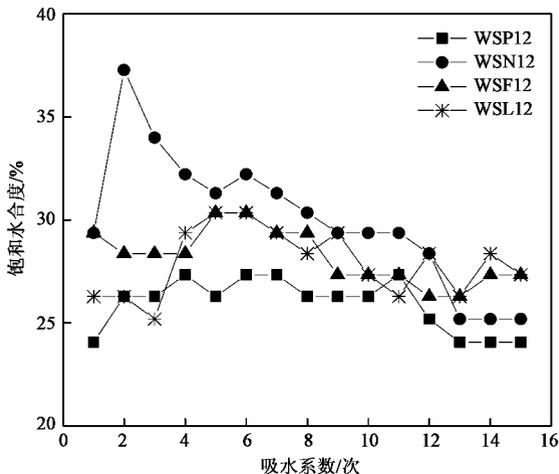


图3 不同离子类型PAM保水能力

Fig. 3 Water retention capacity of PAMs with different ionic types

子型 \geq 两性离子型>阳离子型。但就重复使用的稳定性而言,阴离子型吸水性能受重复使用的影响最为显著,在第13次烘干后,其饱和水合度 $<26\%$ 。阳离子型和非离子型的吸水性能相对较稳定,但总体而言,阴离子型保水剂性能优于其它类型。在Flory-Huggins热力学理论中,认为当标准化学位之差 $\Delta U_0 < 0$ 时,水在聚合物相中稳定,即高分子膨胀,水会不断渗入高分子相直至达到平衡为止,而阴离子型PAM中存在的阴离子基团有利于氢键的生成,能提高这种倾向,使吸水性能增强^[14]。

2.1.3 离子度的影响

图4中WP13 I和WP13 II均为相对分子质量1300的阳离子型水溶性保水剂,但两者具有不同的离子度,前者为15%,后者为35%。从试验结果可知,对于阳离子型PAM,离子度越大,吸水能力越小。其原因可能是在高离子度聚合物溶液中,周围溶液阳离子浓度较高引起聚合物分子之间的相互排斥,致使聚合物分子链互相缠绕,降低土粒对其的吸收程度,阻碍了水稳性土壤团聚体的形成。但2种不同离子度的PAM在反复吸水和干燥(105吸)10次以上后,吸、持水能力趋于相同。

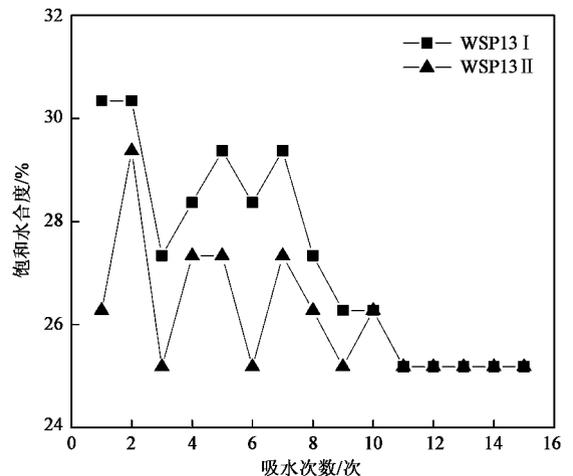


图4 离子度对阳离子型PAM吸水能力影响

Fig. 4 Effect of ion exponents on water retention ability of PAMs

2.1.4 相对分子量的影响

聚合物相对分子量大小对水溶性保水剂保水能力产生影响。不同相对分子量阴、阳离子型聚合物的饱和水合度如图5、图6所示。研究显示,阳离子型PAM的吸水能力与其相对分子量大小没有相关性,显示出无规律可循的状态。而对于阴离子型PAM,在吸水次数较少情况,则遵循一般认为的聚合物分子量越大,吸水能力越强,保水效果越好的规律。

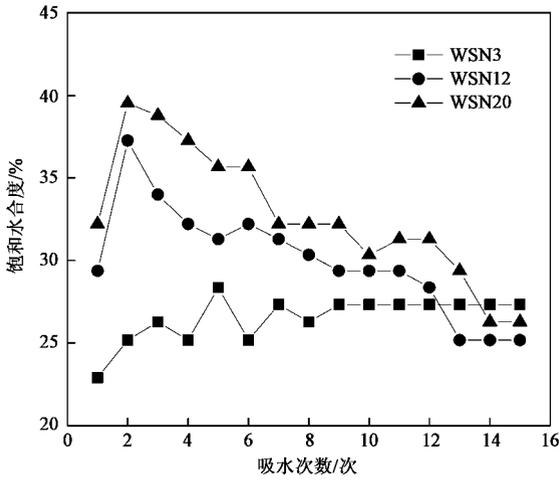


图 5 不同相对分子质量阴离子型 PAM 吸水能力
Fig. 5 Water absorbing capacity of anionic PAMs with different molecules

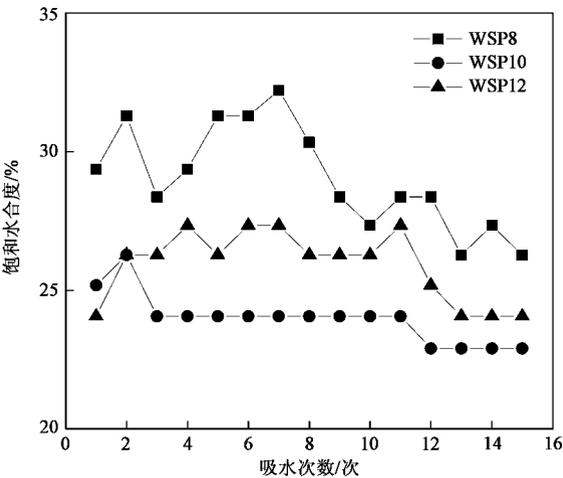


图 6 不同相对分子质量阳离子型 PAM 吸水能力
Fig. 6 Water absorbing capacity of cationic PAMs with different molecules

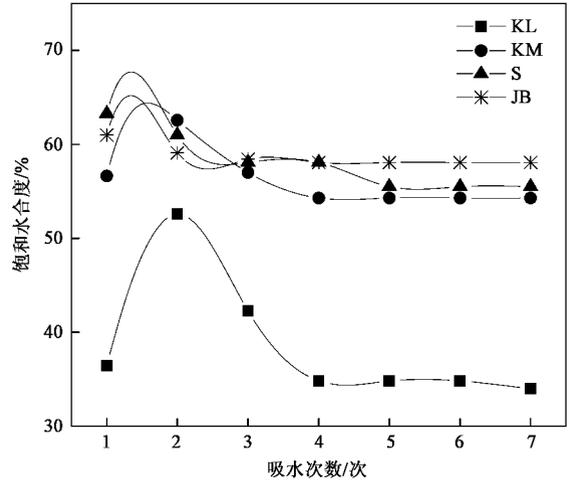


图 7 粒径对非水溶性 PAM 吸水能力影响
Fig. 7 Effect of diameter on water absorbing ability of water-insoluble PAMs

2.1.5 粒径的影响

对于非水溶性的聚丙烯酸盐类保水剂而言,其吸水能力亦受干固体粒径的影响.选取相同相对分子量但粒径不同的非水溶性 PAM (分别简称 KL、KM、JB、S,粒径参见表 2),分别测定其对去离子水的饱和水合度,其结果如图 7 所示,可看出对于相同分子量的非水溶性保水剂而言,其颗粒粒径越小,比表面积越大,吸水持水能力越强.其中 JB 型保水剂饱和水合度最大,且重复使用稳定性最佳.

2.1.6 外界环境对保水剂吸水性能的影响

PAM 保水剂在加压下的纯水吸水速率为 150 ~

300 倍,吸水倍率和速率不如淀粉接枝型保水剂(可达 600 倍),但其稳定性好,强度高,寿命长,是发达国家保水剂的主导产品^[15].然而,根据高分子保水剂的吸水机制,可知周围环境溶液的阳离子的存在,会降低其吸水原动力——渗透压.另外,填埋场产生的酸性渗滤液也可能影响保水剂的保水能力.因此,本部分内容将上述饱和水合度测定实验中的去离子水分别换成 0.9% 的 NaCl 溶液和 pH = 4.50 的 HCl 溶液,以测定保水剂对这 2 种溶液的饱和水合度,考察外界溶液离子浓度和 pH 值对不同保水剂性能的干扰程度.

研究结果表明,外界环境 pH 及离子浓度对不同高分子保水剂的保水能力影响各异(图 8).对水溶性保水剂而言,其受外因子干扰较小,表现为在酸溶液和盐溶液中其饱和水合度几乎不受影响.而环境因子对非水溶性保水剂的保水性能产生一定的负面影响,并且高盐离子(阳离子)浓度的影响大于低 pH 值对其的干扰,前者相对于纯水的饱和水合度降低了 32.8% (平均值),后者降低 22.8%(平均值).

由以上结果的分析可知,非水溶性保水剂 JB 无论从饱和水合度、重复使用性能、抗外因子干扰性能以及成本等方面,均是最理想剂型.此外,水溶性 PAM 保水剂吸水能力低于非水溶性 PAM,但其具有很强的抗外界环境干扰能力;在所测试的水溶性 PAM 中,WSN20 剂型的保水能力最优.因此,在后续的试验中首先研究了非水溶性保水剂 JB 对填埋场覆盖层水分调节的功效.

2.2 保水剂对垃圾水分特征曲线影响分析

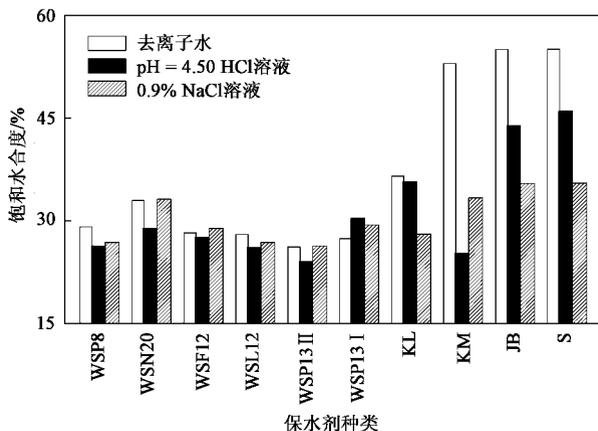


图 8 环境溶液中阳离子浓度与 pH 对保水剂保水能力的影响

Fig. 8 Effect of cation concentration and pH on water retention ability of PAMs

通过多步出流试验对比了添加 0.1% 非水溶性 PAM 保水剂 JB 和无添加的垃圾水分特征曲线. 从累积出流-时间关系曲线可以看出, 空白样品在刚刚开始加压 $p_1 = 7.5 \text{ kPa}$ 时就迅速出流, 随着样品中水分的渗出, 样品中水的正压很快被样品基质势所抵消, 在第 15 min 出流速度急剧减小并保持为一个常数. 此时即使再增压至 $p_2 = 26 \text{ kPa}$, 也未使得出流速度大幅提高(图 9).

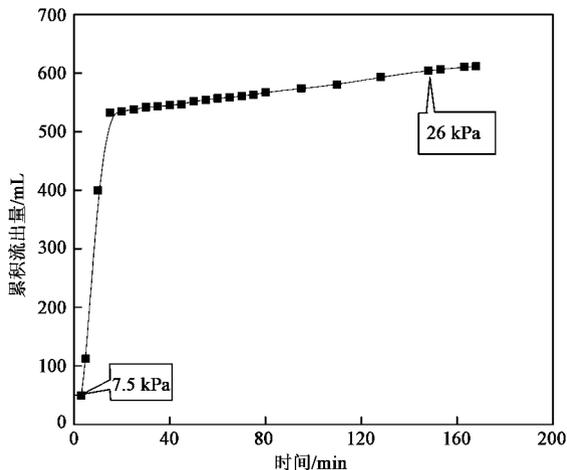


图 9 空白样品的累积出流量-时间关系

Fig. 9 Time course of accumulative outflow of control trail (waste without PAMs)

而混合了保水剂 JB 的垃圾样品一直保持着稳定较低の出流速度, 即使将外压增至 $p = 26 \text{ kPa}$ 时, 其出流速度也没有明显地加快(图 10). 可见, 要达到相同的渗透速率, 对混有保水剂的样品所施加的

压力远远高于空白样品. 此外, 反算得到的基质势为 26.735 kPa 时样品的平衡含水率及试验结束后烘干法实测的样品含水率均显示, 保水剂处理的样品高于空白样品, 前者为 45.4% , 后者为 32.8% . 进一步证明保水剂可显著地提高填埋介质持水能力, 改变水分的运移特性, 从而取得减少或减缓水分渗漏、避免大量渗滤液产生的效果, 具有很强的实用性.

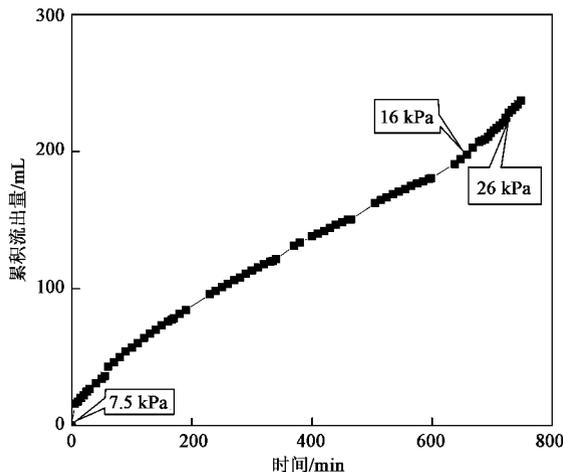


图 10 混有保水剂垃圾样品累积出流量-时间关系

Fig. 10 Time course of accumulative outflow of waste mixed with PAMs

3 结论

(1) 通过对不同类型的 PAM 保水剂的保水性能的比较, 分析了影响保水剂性能的主要因素, 并筛选出非水溶性的 JB 和水溶性的 WSN20 为最佳保水剂.

(2) 对比有无保水剂的垃圾水分特征曲线, 表明其对于增加水分渗透性, 减少出流具有明显功效, 为进一步探讨保水剂对生活垃圾填埋场的水分调控作用奠定了良好的基础.

参考文献:

[1] Barlaz M A , Kilke M W , Ham R K. Gas production parameters in sanitary landfill simulators[J]. Waste Manage Res ,1990 ,5 : 27-39.

[2] Noble J J , Arnold A E. Experimental and mathematical modeling of moisture transport in landfills[J]. Chem Eng Comm ,1991 , 100 95-111.

[3] 何若, 沈东升, 方程冉. 生物反应器填埋场系统的特性研究 [J]. 环境科学学报, 2001 21(6): 763-767.

[4] 赵由才, 黄仁华, 赵爱华, 等. 大型填埋场垃圾降解规律研究 [J]. 环境科学学报, 2000 20(6): 737-740.

[5] 何若, 沈东升. 生物反应器-填埋场处理渗滤液的试验[J].

- 环境科学 2001 22(6) 99-102.
- [6] 何若,沈东升,朱荫湄. 生物反应器填埋场处理生活垃圾的研究进展[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版),2004 30(3) 252-258.
- [7] 王辉,王全九,邵明安. 聚丙烯酰胺(PAM)对不同土壤坡地水分养分迁移过程的影响[J]. 灌溉排水学报 2004 27(2): 86-89.
- [8] 杜社妮,白岗栓,赵世伟,等. 沃特和 PAM 施用方式对土壤水分及玉米生长的影响[J]. 农业工程学报,2008 24(11): 30-34.
- [9] 曹丽花,赵世伟,梁向锋,等. PAM 对黄土高原主要土壤类型水稳性团聚体的改良效果及机理研究[J]. 农业工程学报 2008 24(1) 45-49.
- [10] 杨永辉,武继承,赵世伟,等. 施加 PAM 条件下土壤养分淋溶试验研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2007, 35(12):121-124.
- [11] 王兴润. 大庆油田三采化学助剂聚丙烯酰胺吸附降解特性研究[D]. 北京:清华大学 2003.
- [12] 杨俊华. 国内外高吸水树脂发展概况[J]. 化工新型材料, 1992 2:1-9.
- [13] 蒲敏,王海霞,周根树,等. 吸水凝胶材料的研究现状与发展趋势[J]. 材料导报,1997 11(4) 43-45.
- [14] 李建颖. 高吸水与高吸油性树脂[M]. 北京:化学工业出版社 2005.
- [15] 吴德瑜. 保水剂在农业上的应用进展[J]. 作物杂志,1990, 1:22-23.