

DOI:10.13409/j.cnki.jdpme.201907050

垃圾填埋场PBFC防渗浆材吸附性能试验研究*

代国忠, 盛炎民, 李书进, 李雄威, 施维成

(常州工学院土木建筑工程学院, 江苏常州 213032)

摘要:以水泥-膨润土为主要材料,以粉煤灰替代部分水泥,辅以碳酸钠,聚乙烯醇(PVA)等外掺剂制备一种低渗透性,对垃圾渗滤液具有较好吸附阻滞效果的防渗浆材(即PBFC防渗浆材)。通过该浆材的吸附阻滞试验及SEM微观分析探讨了其吸附阻滞作用机理。SEM图显示,掺入PVA可使水泥水化反应更充分,从而提高浆材吸附性能。PBFC防渗浆材的PVA掺量为1.5 g/L时,其渗透系数最低可达到 0.7×10^{-8} cm/s。通过PBFC防渗浆材吸附阻滞作用的有效发挥,垃圾场渗滤液中部分有害成分的浓度达到了《城市生活垃圾填埋场污染控制标准》的要求,且PVA掺量为1.5 g/L时,渗滤液有害成分的浓度值降到最低,这与PVA对防渗浆材渗透系数的影响是一致的。PBFC防渗浆材对铅、汞等重金属离子的吸附阻滞率接近100%,满足生活垃圾填埋场的使用要求。

关键词: PBFC防渗浆材; 渗透系数; 聚乙烯醇(PVA); 吸附阻滞作用

中图分类号: TU528.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2132(2021)03-0470-07

Experimental Study on Adsorption Property of PBFC Anti-seepage Slurry in Landfill

DAI Guozhong, SHENG Yanmin, LI Shujin, LI Xiongwei, SHI Weicheng

(School of Civil Engineering and Architecture, Changzhou Institute of Technology, Changzhou 213032, China)

Abstract: A low permeability anti-seepage slurry material (PBFC anti-seepage slurry material) was prepared with cement-bentonite as the main material, fly ash as the substitute for part of cement, together with sodium carbonate, polyvinyl alcohol (PVA), and other admixtures, which has good adsorption and retardation effect on landfill leachate. The adsorption and retardation mechanism of the slurry was discussed through adsorption and retardation tests and SEM micro-analysis. The SEM results show that adding PVA can make cement hydration reaction more sufficient, thus improving the adsorption performance of slurry. When the PVA content of PBFC anti-seepage slurry is 1.5 g/L, the permeability coefficient can be as low as 0.7×10^{-8} cm/s. Through the effective use of PBFC anti-seepage slurry, the concentration of some harmful components in landfill leachate meets the requirement of Pollution Control Standard for Municipal Domestic Waste Landfill. When the content of PVA is 1.5 g/L, the concentration of harmful components in leachate decreases to the lowest level, which is consistent with the effect of PVA on the permeability coefficient of the anti-seepage slurry. The adsorption retardation rate of the PBFC anti-seepage slurry to heavy metal ions, such as lead and mercury

* 收稿日期:2019-07-17;修回日期:2019-10-17

基金项目:国家自然科学基金项目(51678083)资助

作者简介:代国忠(1963—),男,教授,博士。主要从事岩土工程、地下工程等研究。E-mail:464741089@qq.com

ry, is close to 100%, which meets the use requirements of domestic garbage landfills.

Keywords: PBFC anti-seepage slurry; permeability coefficient; polyvinyl alcohol (PVA); adsorption retardation

引言

随着城市的发展与人口的增加,生活垃圾产生的也越来越多,对人类的生活环境造成了十分严重的影响,尤其是垃圾在分解过程中形成的渗滤液对地下水及填埋场周围土壤易形成二次污染。垂直防渗墙技术主要用于卫生填埋场渗滤液水平运移扩散,是目前最为有效的限制渗滤液运移的方法,一般要求防渗墙墙体材料的渗透系数不大于 1.0×10^{-7} cm/s^[1-3]。

为研制出对垃圾场渗滤液具有较高吸附阻滞性能好的防渗浆材,国内外学者开展了很多研究工作,通常以水泥-膨润土作为防渗墙体的主要材料来制备防渗浆材,根据需要可加入粉煤灰及一些化学试剂(如碳酸钠、水泥减水剂、膨润土改性剂等),以调节浆材的性能。膨润土-粉煤灰-水泥防渗浆材(简称BFC浆材)已广泛用于垃圾场防渗墙工程,在BFC浆材配制的基础上,加入纤维材料,配制出膨润土-粉煤灰-水泥-纤维防渗浆材(简称BFCE浆材)^[4]。E. Guler等^[5]采用离子聚合物改性膨润土制备土性膨润土材料,测定其渗透系数。结果表明,随着离子聚合物含量的增加,材料的渗透系数先减小,当离子聚合物含量超过2%时,材料的渗透系数保持不变。A. Norris等^[6]采用改性膨润土和硬水(高钙含量)配制土膨润土防渗墙填料,表明高硬度水对降低泥浆渗透性有不利影响。S. L. Garvin等^[7]通过浸渍试验测试了掺有粒化高炉矿渣和粉煤灰的水泥-膨润土材料的抗化学侵蚀能力;L. A. Smith等^[8-9]通过膨润土的有机改性,发现改性土对四氯化碳有较好的吸附效果;选用聚丙烯酰胺和水溶液聚合物对膨润土进行直接插层改性,制备了一种聚丙烯酰胺改性膨润土材料。本文以水泥-膨润土为主要材料,以粉煤灰替代部分水泥,辅以碳酸钠,聚乙烯醇(PVA)等外掺剂制备一种符合垃圾填埋场建造要求,低渗透性,对垃圾渗滤液具有较好吸附阻滞效果的防渗浆材(即PBFC防渗浆材),并对该浆材吸附阻滞性能进行试验研究。

1 试验方案与方法

1.1 试验方案

试验前期采用正交试验法对PBFC防渗浆材进行性能测试,经试验确定了PBFC防渗浆材各原材料合理掺量为:水泥200~220 g/L,膨润土180~190 g/L,聚乙烯醇0.5~2.0 g/L,粉煤灰180 g/L,碳酸钠2.0 g/L,此类配方浆材的渗透系数小于 2.0×10^{-8} cm/s,无侧限抗压强度0.4~2.0 MPa,满足垃圾填埋场防渗工程的防渗标准。

在前期对不同配比的PBFC防渗浆材性能研究的基础上,改变聚乙烯醇(PVA)的掺量进行吸附阻滞试验研究,试验配比见表1。试验采用人工配制的渗滤液,渗滤液的成分及含量见表2。

表1 吸附阻滞试验配比方案

Table 1 Proportion of adsorption and retardation experiment 单位:g/L

编号	水泥	膨润土	粉煤灰	PVA	碳酸钠	水
A0	200	190	180	0	2	800
A1	200	190	180	0.5	2	800
A2	200	190	180	1.0	2	800
A3	200	190	180	1.5	2	800
A4	200	190	180	2.0	2	800

表2 渗滤液的成分及含量

Table 2 Composition and content of artificial leachate

单位:mg/L

组分	含量	组分	含量
NH ₄ -N	1 333	COD _{Cr}	13 333
TP	12	BOD ₅	6 000
TN	67	总Hg	1.3
SO ₄ ²⁻	467	总Pb	20
SS	1 333		

注:NH₄-N为氨氮化合物;TP为总磷;TN为总氮;SO₄²⁻为硫酸根离子;SS为悬浮物;COD_{Cr}为铬的化学需氧量;BOD₅为五日生化需氧量

1.2 试验方法

浆材的吸附性能采用自制的吸附渗滤仪进行

测试,吸附渗滤仪及其工作原理如图1所示。将直径为100 mm,高度为50 mm的样品安装在模具中,其周围用防水材料进行密封。随后将250 mm人工配制渗滤液从开口倒入储液室。然后,在渗滤液顶部施加100 kPa的恒定气压,直到所有渗滤液排出。最后收集渗出渗滤液,对渗滤液中各成分及浓度进行检测。

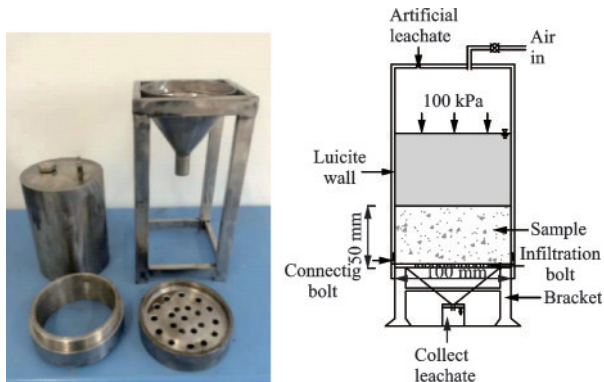


图1 自制吸附渗滤仪及其工作原理

Fig.1 Self-made adsorption infiltrator and its working principle

2 试验结果分析

2.1 PVA 掺量对防渗浆材渗透性能的影响

对表1配比的防渗浆材进行28 d渗透系数测试,测试结果如图2所示。

图2显示随着PVA的加入,渗透系数显著降低,并且随着PVA用量的增加而趋于稳定。PVA掺量从0.5 g/L增加到1.0 g/L,防渗浆材的渗透系数减少了78%,而PVA掺量从1.0 g/L增加到1.5 g/L,防渗浆材的渗透系数只减少了63%。之后随

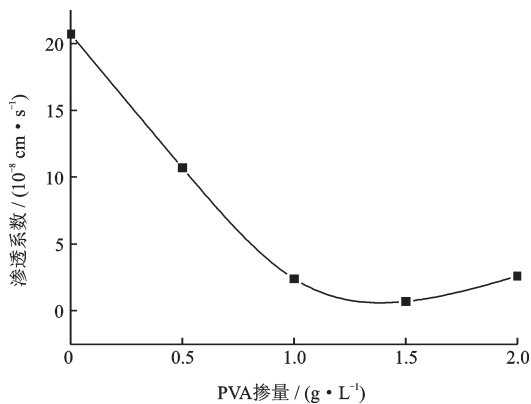


图2 PVA掺量—渗透系数曲线关系

Fig.2 Curves of PVA content and permeability coefficient

着PVA掺量进一步增加,防渗浆材的渗透系数反而增大。PVA能促进水泥的水化过程,从而产生大量的醇羟基与水泥水化产物相互作用^[10],最终改变水化产物的形成和形态,水化产物的填充效果会使得防渗浆材固结体更加致密,渗透系数也随之降低,最低可达到 0.7×10^{-8} cm/s。

2.2 PVA 掺量对防渗浆材吸附性能的影响

对表1中A2和A3配比的防渗浆材进行吸附试验研究,试验结果见表3。

表3 浆材的吸附阻滞试验结果
Table 3 Adsorption and retardation test results of slurry

组分	初始含量	排放标准	单位:mg/L	
			A2	A3
NH ₄ -N	1 333	25	278.2	172.1
TP	12	3	1.978	1.779
TN	67	30	20.9	18.7
SO ₄ ²⁻	467	无要求	86.45	430.3
SS	1 333	30	0.055	0.037
COD _{cr}	13 333	100	150.5	90.3
BOD ₅	6 000	30	20.3	18.7
总Hg	1.3	0.001	0	0
总Pb	20	0.1	0	0.02

从表3试验结果可以看出,在经过吸附试验后,收集的渗滤液中成分经检测后TP、TN、SS、BOD₅、总Pb、总Hg浓度均达到《城市生活垃圾填埋场污染控制标准》^[11]的直接排放控制要求,而NH₄-N、COD_{cr}浓度尚未达到排放要求。但从试验结果分析,随着PVA掺量的增加,防渗浆材对污染物中成分的吸附效果加强,NH₄-N和COD_{cr}的吸附率分别达到83.1%和99.1%。对金属离子、SS和COD_{cr}的吸附效果显著,吸附率大于99%。

由此看出,PVA掺入对防渗浆材的吸附性能增强是有效的,通过调整PVA的加量是能够实现渗滤液直接排放控制要求的。为进一步对PBFC防渗浆材的吸附性能进行研究,对A0~A4五组配比进行吸附试验后,检测渗滤液NH₄-N、COD_{cr}、BOD₅和重金属离子浓度,试验分析结果如图3~图5所示。

从图3~图5看出,随着PVA的掺入,经过吸附试验后收集的渗滤液污染物中NH₄-N、COD_{cr},

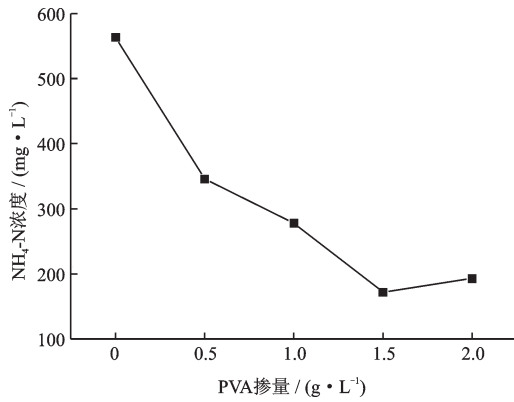


图3 PVA 掺量—NH₄-N浓度曲线关系

Fig.3 Curve of PVA content and NH₄-N concentration

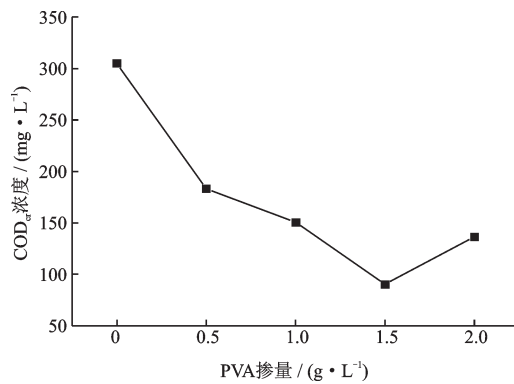


图4 PVA 掺量—COD_{cr}浓度曲线关系

Fig.4 Curve of PVA content and COD_{cr} concentration

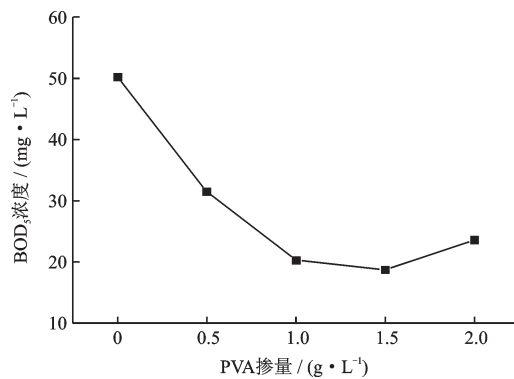


图5 PVA 掺量—BOD₅浓度曲线关系

Fig.5 Curve of PVA content and BOD₅ concentration

BOD₅等成分浓度显著降低,且PVA掺量为1.5 g/L时,这些成分浓度值降到最低,这与PVA对防渗浆材渗透系数的影响是一致的,说明防渗浆材的吸附性能与渗透系数有一定的关联度。特别是防渗浆材中掺入了PVA后,对重金属离子的吸附性能显著增强,掺入了PVA后,收集的渗滤液中重金属离子浓度基本检测不出(吸附阻滞率接近100%)。

3 防渗浆材的吸附机理分析

为研究防渗浆材对渗滤液的吸附机理,需对不同配比的防渗浆材进行微观试验,研究其反应机理。对于未掺入PVA的防渗浆材养护28 d的SEM如图6所示,而掺入PVA的防渗浆材(其他组分配比相同)养护28 d的SEM如图7所示;未掺PVA防渗浆材进行吸附阻滞试验后的SEM如图8所示,而掺入PVA的防渗浆材进行吸附阻滞试验后的SEM如图9所示。

从图6和图7可以看出,未掺加PVA的防渗浆材SEM图中有较多针状晶体也就是钙矾石(AFt)存在,而在掺入PVA的防渗浆材SEM图中并没有发现AFt的存在。一般在充分水化的水泥石中,C-S-H凝胶约占70%,Ca(OH)₂约占20%,AFt和AFm(单硫型水化硫铝酸钙)约占7%^[12],从图5可以看出,在防渗浆材的微观结构中AFt的比例明显远大于7%,说明未掺入PVA的防渗浆材中水泥的水化反应并不完全,而在图7中,C-S-H凝胶的比例较多,而AFt的比例相对较少,比较两种防渗浆材的SEM图可以知道,PVA的掺入能有效使得水泥

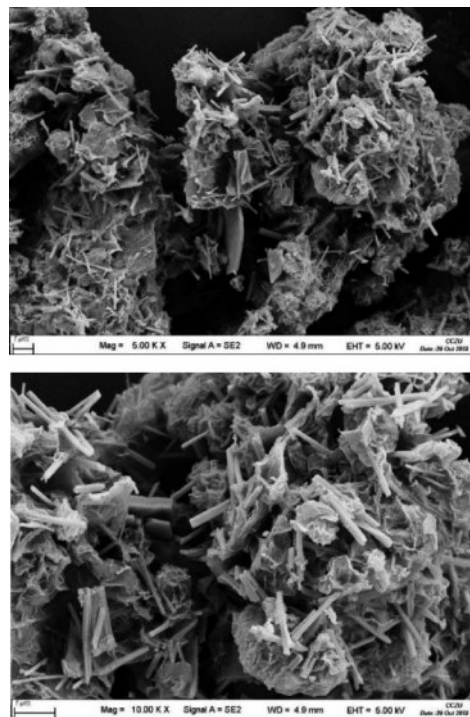


图6 未掺入PVA的防渗浆材养护28 d的SEM图

Fig.6 SEM images of anti-seepage slurry without PVA before adsorption tests

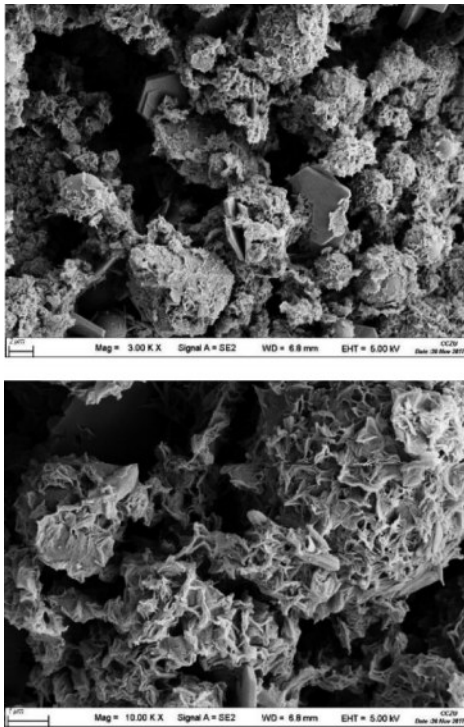


图7 掺入PVA的防渗浆材养护28 d的SEM图

Fig.7 SEM images of anti-seepage slurry with PVA before adsorption tests

的水化反应完全。从图8和图9可知,对渗滤液中有害成分起到吸附阻滞作用的主要是膨润土和水泥水化形成的胶凝材料,而AFt在防渗浆材中吸附阻滞作用发挥的更强。从图8可以看出,在经过吸附阻滞试验后,未掺入PVA的防渗浆材中AFt晶体仍旧存在,不能有效发挥好浆材的吸附阻滞作用,且AFt晶体存在比例较高。从图9可以看出,在经过吸附试验后,掺入PVA的防渗浆材内部颗粒表面吸附了大量的渗滤液有害成分。因此,掺入了PVA后防渗浆材内部比表面积增大,对渗滤液中污染成分的吸附阻滞能力更强^[13]。

PBFC防渗浆材对 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的吸附阻滞作用主要表现形式是:首先,PVA中有醇羟基基团存在,会与渗滤液中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 成分形成氢键^[14],在氢键的作用下,防渗浆材的吸附效果更好;其次,膨润土经改性后由钙基膨润土向钠基膨润土转化,钠基膨润土的离子交换性和膨胀性更好,对 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的吸附作用更强^[15];再有,吸附阻滞试验阶段早期的含氧硝化作用^[16-17]。在这些作用的共同作用下,掺入PVA后的防渗浆材对 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的吸附性能显著提高。

掺入PVA后防渗浆材对 COD_e , BOD_5 的吸附能力增强主要原因在于:PVA作为有机高分子材料



图8 未掺PVA防渗浆材吸附试验后SEM图

Fig.8 SEM images of anti-seepage slurry without PVA after adsorption tests

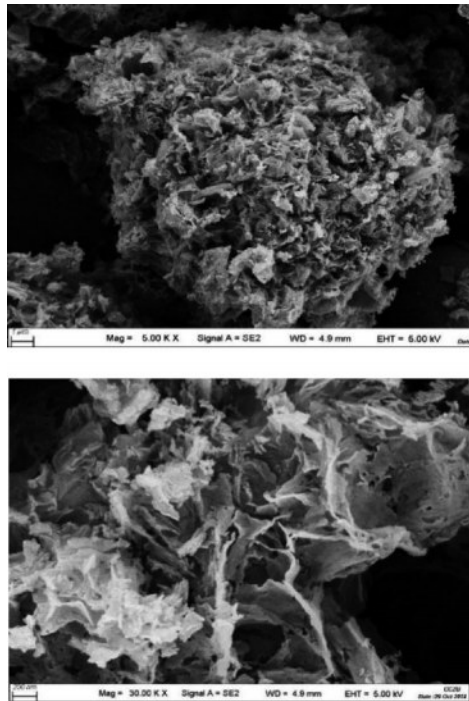


图9 掺入PVA防渗浆材吸附试验后SEM图

Fig.9 SEM images of anti-seepage slurry with PVA after adsorption tests

本身对有机物具有很强的吸附性能;PVA中羟基通过离子交换作用进入膨润土空间,取代蒙脱石层间可交换阳离子,将膨润土内层与层之间空间撑大,

从而使得膨润土的比表面积增大,提高其吸附性能;PVA的掺入使得水泥水化更加充分,水化产物中C-S-H胶凝成分增加,而AFt成分减少,从而使防渗浆材的吸附性能增强。

此外,对于掺入PVA的防渗浆材在进行吸附阻滞试验时,通过吸附在膨润土表面PVA分子空间的卷扫作用使得重金属离子由渗滤液向膨润土表面移动,进而通过黏土颗粒的静电引力而被吸附到改性膨润土表面,改性膨润土颗粒表面吸附的阳离子再与重金属离子进行离子交换,从而使得PBFC防渗浆材对重金属离子的吸附阻滞性能得以增强^[18]。

4 结 论

(1)对于PBFC防渗浆材,随着PVA的加入,浆材的渗透系数显著降低,并且随着PVA用量的增加而趋于稳定。PVA掺量为1.5 g/L时,防渗浆材的渗透系数最小。这是由于PVA能促进水泥的水化过程,从而产生大量的醇羟基与水泥的水化产物相互作用,最终改变水化产物的形成和形态,水化产物的填充效果会使得防渗浆材固结体更加致密,渗透系数也随之降低,最低可达到 0.7×10^{-8} cm/s。

(2)通过PBFC防渗浆材吸附阻滞作用的有效发挥,垃圾场渗滤液中部分有害成分的浓度达到了《城市生活垃圾填埋场污染控制标准》的要求,无需经过进一步加工处理。随着PVA的掺入,经过吸附试验后收集的渗滤液污染物中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 COD_{cr} 、 BOD_5 等成分的浓度显著降低,且PVA掺量为1.5 g/L时,这些成分的浓度值降到最低,这与PVA对防渗浆材渗透系数的影响是一致的。

(3)因浆材PVA醇羟基基团的存在,会与渗滤液中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 成分形成氢键,从而增强防渗浆材对 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的吸附作用。而PVA中羟基通过离子交换作用进入膨润土空间,取代蒙脱石层间可交换阳离子,将膨润土内层与层之间空间撑大,从而使得膨润土的比表面积增大,提高其对 COD_{cr} 和 BOD_5 吸附性能。在膨润土离子交换作用和PVA分子空间分子卷扫作用的共同作用下,防渗浆材对重金属离子的吸附能力也得到增强。PBFC防渗浆材对铅、汞等重金属离子的吸附阻滞率接近100%。

参考文献:

- [1] 曹先艳. 老龄渗滤液氨氮在地下咸水条件下变迁过程研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(增1): 41-45.
Cao X Y. Natural attenuation process of $\text{NH}_3\text{-N}$ in aged leachate leakage under the salt water condition[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(Sup 1): 41-45. (in Chinese)
- [2] 张延玲, 丁选明, 刘汉龙, 等. 重庆某废铅冶炼厂重金属污染土壤微观结构特性研究[J]. 防灾减灾工程学报, 2018, 38(5): 809-814.
Zhang Y L, Ding X M, Liu H L, et al. Microstructure characteristics of heavy metal contaminated soil in a waste lead smelter in Chongqing[J]. Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering, 2018, 38(5): 809-814. (in Chinese)
- [3] 刘睿, 杜延军, 梅丹兵, 等. 土-膨润土系竖向隔离工程屏障阻滞重金属污染物运移特性试验研究[J]. 防灾减灾工程学报, 2018, 38(5): 815-821.
Liu R, Du Y J, Mei D B, et al. Experimental study on characteristics of soil-bentonite vertical isolation engineering barrier to prevent heavy metal pollutants from moving[J]. Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering, 2018, 38(5): 815-821. (in Chinese)
- [4] 代国忠, 盛炎民, 李书进, 等. 垃圾填埋场PBFC防渗浆材可灌性的试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(2): 1-4.
Dai G Zh, Sheng Y M, Li Sh J, et al. Experiment analysis on the groutability of PBFC impervious material of waste landfill[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(2): 1-4. (in Chinese)
- [5] Guler E, Ozhan H O, Karaoglu S. Hydraulic performance of anionic polymer-treated bentonite-granular soil mixtures [J]. Applied Clay Science, 2018, 157: 139-147.
- [6] Norris A, Di Emidio G, Malusis M A, et al. Modified bentonites for soil-bentonite cutoff wall applications with hard mix water[J]. Applied Clay Science, 2018, 158: 226-235.
- [7] Garvin S L, Hayles C S. The chemical compatibility of cement-bentonite cut-off wall material[J]. Construction & Building Materials, 1999, 13(6): 329-341.
- [8] Smith L A, Barbour S L, Hendry M J, et al. A multi-scale approach to determine hydraulic conductivity in thick claystone aquitards using field, laboratory, and nu-

- merical modeling methods [J]. *Water Resources Research*, 2016, 52(7): 5265-5284.
- [9] 刘学贵,王跃冲,邵红,等.改性膨润土作为垃圾渗透液防渗层的实验研究[J].*环境工程学报*, 2013, 7(11): 4513-4518.
Liu X G, Wang Y Ch, Shao H, et al. Experimental study on landfill liners made from modified bentonite[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(11): 4513-4518. (in Chinese)
- [10] 刘志刚,张彩文,杨克锐.聚乙烯醇对土聚水泥强度的影响及机理[J].*河北理工学院学报(自然科学版)*, 2006, 28(4):93-96.
Liu Zh G, Zhang C W, Yang K R. Effect of polyvinyl alcohol on strength of geopolymeric cement and its mechanism [J]. *Journal of North China University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2006, 28(4):93-96. (in Chinese)
- [11] 城市生活垃圾填埋场污染物控制标准: GB16889—2008[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2008.
Standard for pollution control on the landfill site of municipal solid waste: GB16889—2008[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008. (in Chinese)
- [12] 田卒士,田野,金南国,等.硅酸盐水泥水化电阻率法和热量法的相关性[J].*硅酸盐学报*, 2018, 46(5):58-64.
Tian Z Sh, Tian Y, Jin N G, et al. Relation between resistivity method and thermodynamic method on assessment of portland cement hydration [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(5): 58-64. (in Chinese)
- [13] Dai G Z, Zhu J, Shi G C. Analysis on the basic properties of PBFC anti seepage slurry in landfill[J]. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2018, 16(6): 7657-7667.
- [14] Huang X, Xiao K, Shen Y. Recent advances in membrane bioreactor technology for wastewater treatment in China[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2010, 4(3):245-271.
- [15] 董兴玲,董书宁,王宝,等.土工合成黏土衬垫对煤矸石渗滤液中 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 的吸附特性[J].*煤炭科学技术*, 2017, 45(12):7-12.
Dong X L, Dong Sh N, Wang B, et al. Adsorption performance of Zn^{2+} and Mn^{2+} from coal gangue leachate on geosynthetic clay liners[J]. *Coal Science and Technology*, 2017, 45(12):7-12. (in Chinese)
- [16] 吴莉娜,彭永臻,王淑莹,等.游离氨对城市生活垃圾渗滤液短程硝化的影响[J].*环境科学*, 2008, 29(12): 3428-3432.
Wu L N, Peng Y Zh, Wang Sh Y, et al. Effect of free ammonia on the short-cut nitrification of the municipal landfill leachate [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(12):3428-3432. (in Chinese)
- [17] 吕斌,杨开,周培疆,等.晚期垃圾渗滤液实现短程硝化影响因素分析[J].*哈尔滨工业大学学报*, 2006, 38(6): 931-933.
Lyu B, Yang K, Zhou P J, et al. Factors effecting shortcut nitrification for treatment of advanced stage landfill leachate [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2006, 38(6):931-933. (in Chinese)
- [18] Hassan M, Xie B. Use of aged refuse-based bioreactor/biofilter for landfill leachate treatment[J]. *Apply Microbiol Biotechnol*, 2014, 98(15):6543-6553.

(本文责编:苏泽云)