

PAM 和自然土壤的相互作用试验研究

闫晓前¹ 张勋江²

(1. 陕西国防工业职业技术学院 化学工程学院 陕西 西安 710302; 2. 陕西化建工程有限公司 陕西 西安 712100)

摘要: 通过选用不同电荷密度及分子量的 PAM 分析研究了其对区域性自然土壤凝聚作用的影响。结果表明,不同分子量和电荷密度的 PAM 均对粘粒(高岭土)和粉砂粒含量较高的粘土和细壤土具有显著的凝聚作用,其最佳的絮凝浓度为絮凝浓度为 $1 \sim 3 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。PAM 对粘粒(蒙脱石)含量低的砂土凝聚效果较差,需加入少许溶质以提高凝聚速度,且当 PAM 的浓度高于最佳絮凝浓度时,其凝聚力反而会下降。

关键词: PAM; 自然土壤; 絮凝; 浑浊度

中图分类号: G711 文献标识码: A 文章编号: 94007 - (2013) 04 - 0025 - 05

PAM 作为土壤结构改良剂,具有增加土壤表层颗粒间的凝聚力,防止土壤结皮,维系良好的土壤结构,增强土壤的入渗,减少地表径流,防止土壤流失,抑制土壤水分蒸发,具有保水、保土、保温、保肥增产等作用^[1]。

不同电性、电量及分子量的 PAM 和纯净粘土矿物的相互作用研究表明:影响粘土胶体絮凝与分散的主要因素是 PAM 所带电荷性质和电量的大小,用金属阳离子抵消粘土颗粒所带负电,是阴离子 PAM 作为凝聚剂使用的先决条件。PAM 的电性和粘土矿物的理化性质决定了粘土矿物对 PAM 的吸附,且该吸附过程是不可逆的。PAM 与粘土间复杂错综的交互作用关系构成了 PAM 在土壤改良、混水净化应用中的理论基础^[2]。自然土壤的改良主要是通过土壤颗粒和 PAM 的吸附来实现的。阴离子 PAM 对环境没有危害,且类似于带有负电荷的自然土壤有机质(天然高分子化合物),故被广泛的用做土壤的改良剂^[3]。土壤颗粒表面带有负电荷,本应与阴离子 PAM 分子相互排斥,但其却能通过阳离子桥的作用与阴离子 PAM 分子结合。土壤颗粒表面和阴离子 PAM 的负相可以分别结合土壤中的二价阳离子(如 Ca^{2+}),形成阳离子桥,即 $\text{PAM}-\text{Ca}^{2+}$ —颗粒^[4-9]。不同地域的自然土壤具有不同的理化特

征,将 PAM 用于各地的水土保持,不可能是一个固定不变的应用配比和使用模式,必须对选定地域的土壤进行针对性的试验分析,才能筛选出合适有效的 PAM 类型和使用配比,以便为该地域的水土保持应用提供依据。

1 实验

1.1 材料、试剂与仪器

从山东、江西采集了 4 种深土层的土样,风干后过 2mm 的筛子,备用。PAM 美国氰特公司;磷酸钠(分析纯)、甘油(分析纯)、氯化镁(分析纯)、醋酸铵(分析纯),天津市福晨化学试剂厂。

PAM1 分子量为 $15 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,电荷密度为 0。PAM2 分子量为 $16 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,电荷密度为 7%。PAM3 分子量为 $15 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,电荷密度为 18%。PAM4 分子量为 $14 \sim 7.5 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,电荷密度为 20%。PAM5 分子量为 $16 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,电荷密度为 30%。PAM6 分子量为 $28 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,电荷密度为 30%。

WGZ-2000P 型浊度仪,上海昕瑞仪器仪表有限公司;X'pertMPD 型 X 光衍射仪,荷兰帕纳科分析仪器公司;BW-3AC 型 PH 计,南京宝威仪器仪表有限公司;ICPS-8100 型 ICP 发射光谱仪,日本

收稿日期: 2013-10-15

作者简介: 闫晓前(1969-),女,陕西户县人,硕士,副教授,主要从事高分子材料及高职教学研究,Email: : xry1008@163.com。

岛津公司; FA2004 型电子天平,上海精科天平厂; 4K15 型台式离心机, SIGMA; ZHWY-200B 型恒温震荡器,上海智城分析仪器有限公司。

1.2 粒级组成分析

称取 50g 的土样于 250mL 的塑料瓶中,加入 100mL5% 磷酸钠的分散液。震动 2h 后,转入 1000mL 的量筒中,加纯净水至 1000mL,放置数小时,使其与室温保持一致。用力搅拌悬浮液 20s,然后分别在搅拌后的 40s 和 2h 用比重计测量悬浮液和空白溶液比重,记录比重计的读数。用测得的溶液比重和下列计算公式,计算其粘粒($<2\mu\text{m}$),粉砂($2\sim 50\mu\text{m}$)和砂粒($>50\mu\text{m}$)的百分比:

粘土的含量 = (2h 时的读数 - 空白溶液读数) $\times 2$;

粘土和粉砂的含量 = (40s 时的读数 - 空白溶液读数) $\times 2$;

粉砂的含量 = 粘土和粉砂的含量 - 粘土的含量;

砂粒的含量 = 100 - 粉砂的含量 - 粘土的含量。

1.3 粘土矿物的测定

主要粘土矿物的类型(包括蒙脱石、高岭土、蛭石、云母)和不同粘土矿物间的比例关系用 X 光衍射仪测得。将 50g 的土样放入 1000mL 的塑料瓶中,加入 500mL 5% 磷酸钠的分散液,震动 24h。之后转入 6 支离心管中,1000r \cdot min⁻¹ 下,离心 5min,将悬浮液(含 $<2\mu\text{m}$ 的粘粒)倒入另一个容器。清洗离心管之后,将悬浮液倒回离心管中,在 5000 r \cdot min⁻¹ 下,离心 15min,弃去上清液,将沉淀物(含 $<2\mu\text{m}$ 的粘粒)合并,加入 25mL 0.5M MgCl₂ 溶液,振动 3min,在 5000 r \cdot min⁻¹ 下,离心 15min,再次弃去上清液,重复 3 次。之后用纯净水洗涤沉淀物 4 次,5000 r \cdot min⁻¹ 离心 15min,洗去过剩的镁离子。再加入适量的纯净水在 1500 r \cdot min⁻¹ 下离心 8min,将悬浮液(含 $<1\mu\text{m}$ 的细粘粒)倒入另一个离心管中,沉淀物则为粗粘粒($1\sim 2\mu\text{m}$)。给沉淀物中加入适

量的纯净水,使粘粒含量在 2% 左右,在振荡器上震动 1min,使其形成均匀的粘土胶体悬浮液。在玻璃切片上,用吸管滴数滴悬浮液,将切片放于湿度较高的容器内,缓慢风干。风干后,滴加两滴甘油,放在干燥箱中,干燥。将切片在扫描仪上扫描,对所得的图谱进行解读,分别确定每种粘土矿物的峰值位置,并测量其面积。该粘土矿物的面积占总面积的比例则作为该矿物占总矿物的重量百分数。

1.4 pH 值测定

称 20g 土样放入试管中,加入 20mL 的纯净水,搅匀,待粗粒泥沙沉淀后测量溶液 pH 值。

1.5 代换性阳离子的测定

称 10g 风干土样于烧杯中,加入 40mL1N 的 NH₄OAC(醋酸铵)溶液,搅拌均匀,静置 1h 后,将泥沙混合液转移到放有 42 号滤纸直径为 5.5cm 的平底漏斗中,待渗漏完后,加入 10mL 的 1N 的 NH₄OAC。再重复前几步 4 次,将所有的过滤液转入 100mL 的容量瓶中,加入 1N NH₄OAC 至 100mL 刻度线。用 ICP 光谱仪测定过滤液中的 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺ 和 K⁺ 的浓度,并计算出其的代换量。

1.6 絮凝试验

称 5g 土样于 100mL 的烧杯中,加入 100mL 的纯净水,搅匀。用微型吸管加入预先配好的 1000 mg \cdot L⁻¹ 浓度的 PAM 溶液,使烧杯中 PAM 的浓度在 0 ~ 10mg \cdot L⁻¹ 之间。加入 PAM 后,搅动 10 秒钟,静置 30 秒后,用浑浊度仪探头在 1 ~ 4cm 的深度间测量浑浊度。每个浓度重复测三次。

2 结果与讨论

2.1 土壤样品的理化特征

所分析土壤样品的粘土矿物、理化性质见表 1、表 2 所列。

表 1 土壤样品的粘土矿物组成

编号	蒙脱石		高岭土		蛭石		云母	
	$<1\mu\text{m}$	1-2 μm	$<1\mu\text{m}$	1-2 μm	$<1\mu\text{m}$	1-2 μm	$<1\mu\text{m}$	1-2 μm
	粗粘粒	细粘粒	粗粘粒	细粘粒	粗粘粒	细粘粒	粗粘粒	
样品 1	64	13	11	42	7	11	18	26
样品 2	90	60	0	11	0	2	10	27
样品 3	8	0	80	88	12	10	0	1
样品 4	0	0	90	96	9	2	1	2

表2 土壤样品的理化性质

编号	质地	粘粒%	砂粒%	粉砂粒%	pH	有机碳%	Ca ²⁺ 代换性 钙 Cmolc · Kg ⁻¹	Mg ²⁺ 代换性 镁 Cmolc · Kg ⁻¹
样品1	砂土	4.6	90.0	5.4	8.0	0.15	4.3	0.2
样品2	砂土	3.8	93.2	3.0	7.4	0.2	9.0	0.2
样品3	粘土	50.0	28.5	21.5	5.1	0.35	0.9	0.4
样品4	细壤土	32.0	37.5	30.5	5.0	0.16	0.1	0.1

四种土壤样品中主要粘土矿物的种类为:高岭土、蒙脱石、蛭石、云母。其中土样3和土样4的粘土矿物主要是高岭土,占80%以上。另外土样1和土样2的主要粘土矿物为蒙脱石,故其代换性离子(尤其是钙)的浓度相对较高。

四种土样的质地分别为砂土、粘土和细壤土。砂土的含砂量高达90%,粉砂粒和粘粒的含量均小于5%左右。粘土的粘粒含量为50%,砂粒和粉砂粒的含量分别为28.5%和21.5%。细壤土的粘粒含量为32%,砂粒和粉砂粒的含量分别为37.5%和30.5%。四种土样的有机碳含量较低,在0.1%和0.35%之间。可代换性钙介于0.1~9.0 Cmolc · Kg⁻¹之间,可代换性镁离子则介于0.1~0.4 Cmolc · Kg⁻¹之间。pH介于5和8之间,基本属于中性。

2.2 PAM 降低浑浊度的有效性

图1、图2、图3、图4分别显示4种不同电荷密度的PAM在九个不同浓度下对土样1、土样2、土样3、土样4浑浊度的影响。图1、2、3、4中横坐标为对数刻度。在同一PAM浓度下,不同字母表明PAM处理间的差异在P=0.05的统计水平上显著。

从图中可以看出,除土样1外,当PAM的浓度介于2~4 mg · L⁻¹之间时,混合液的浑浊度(NTU)一般均会达到最小值。不同电荷密度的PAM均对土样3和4的絮凝效果最佳,对土样2次之,对土样1的效果最差。对于土样1,随着PAM浓度由零增加到大约2 mg · L⁻¹,浑浊度略有下降,但下降幅度甚小,见图1。

图1显示的结果分析:当PAM的浓度小于0.1 mg · L⁻¹时,四种PAM的絮凝能力没有什么差别。当PAM的浓度在0.1和0.8之间时,电荷密度为7%的PAM絮凝效果相对最好,18%和30%密度的PAM次之,而非离子PAM最差。但当PAM的浓度在2 mg · L⁻¹左右时,絮凝的相对有效性为:非离子 > 7% > 18% > 30%,絮凝能力似乎与电荷密度呈现负相关。这种不同PAM间的相对絮凝能力随PAM

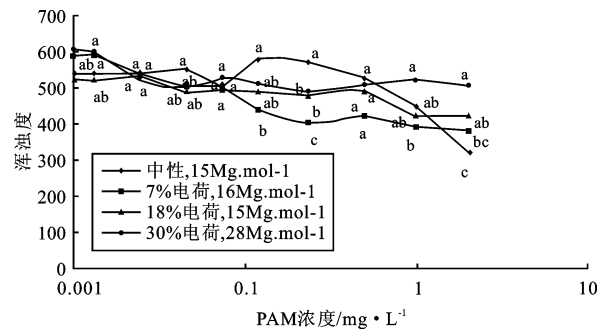


图1 不同电荷密度和浓度的PAM对土样1浑浊度的影响

浓度而变化的现象充分印证了PAM与粘土颗粒间非常复杂的交互作用关系。当PAM浓度较高时(≥2 mg · L⁻¹),因缺乏足够的阳离子桥,吸附有PAM的粘土颗粒(复合体)所带的负电量(粘土和PAM所带负电量之和)与PAM的电荷密度成正相关。即PAM的电荷密度越大,所形成的复合体的负电量就越大,相互间的静电排斥力也就越大,絮凝的可能性也就越小。除静电作用外,复合体外围所吸附的PAM分子(常以尾巴或套圈形式悬浮在溶液中)会相互碰撞,并阻碍了粘土颗粒进一步靠近。只有当粘土颗粒间的距离小于使其范德华引力起主导作用的临界距离时,迅速絮凝才会发生。这种因PAM分子占据有效空间而影响絮凝的现象常会发生在当PAM分子被过量吸附或当溶液中PAM浓度较高的情况下。就土样1而言,絮凝现象不明显的原因可能有三点。其一,该土样中的细粘粒主要由蒙脱石组成,蒙脱石的颗粒一般较高岭土小,即使发生部分絮凝,也很难在30秒之内,凝聚成大块而沉降到4cm深度以下。其二,该土样中粉砂粒含量较低(不到5%)。其三,缺乏阳离子桥,不仅混合液中的阳离子浓度很低,而且粘粒上的可代换的钙和镁的量也很低。

图2显示的结果分析:土样2的质地和粘土矿物成分与土样1基本相同,即砂粒含量超过90%,而粉砂粒和粘粒含量均小于3%左右,且粘土矿物

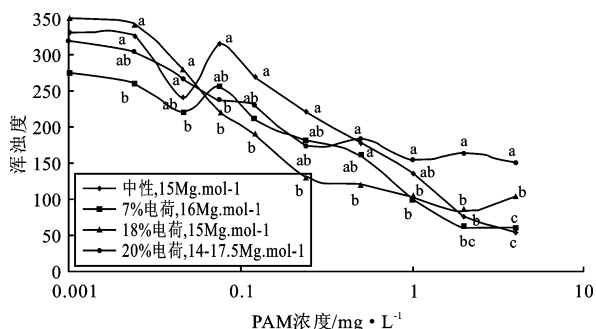


图2 不同电荷密度和浓度的 PAM 对土样 2 浑浊度的影响

的主要成分是蒙脱石。与土样 1 相比, PAM 降低浑浊度的能力明显较高, 其主要原因是土样 2 中钙的代换量明显较高; 代换性钙可以作为阳离子桥来增加对阴离子 PAM 的吸附, 进而增加絮凝能力。随着四种 PAM 浓度的增加, 浑浊度以幂函数的形式减小 (注 x 轴是对数坐标)。当 PAM 浓度大概小于 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 电荷密度为 7% 的 PAM 较其它 PAM 更为有效。当浓度在 $0.08 \sim 0.8$ 之间时, 电荷密度为 18% 的 PAM 相对最为有效, 非离子 PAM 最差, 而密度为 7% 和 20% 的 PAM 则介于二者之间。当 PAM 的浓度从 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中, 电荷密度为 20% 的 PAM 处理的浑浊度基本不变, 7% 和中性 PAM 处理的浑浊度略有下降, 但 18% PAM 处理的浑浊度反而上升。当 PAM 的浓度在 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PAM 减小浑浊度的能力依次为 $0\% > 7\% > 18\% > 20\%$ 。这个次序和土样 1 在 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度时的次序相同。这个结果表明当 PAM 的浓度超过某一临界浓度后或者说当 PAM 的浓度过高时, PAM 的电荷密度越大, 其分散能力会越强, 而絮凝能力会越低。其主要原因是粘土颗粒和 PAM 分子所带电荷的交互作用所致。粘粒和 PAM 复合体所带的净负电荷会随着 PAM 电荷密度的增加而增加, 过剩的负电量会相互排斥, 进而削减了 PAM 的絮凝能力。另外, 当 PAM 的浓度过高时, 会发生过量吸附, 被吸附在粘粒周围的 PAM 分子会阻碍粘粒相互接触, 进而减小凝聚的可能性。

土样 3 和土样 4 的共同特点是: 土样中粘土矿物以高岭土为主, 占总粘土矿物的 80% 以上, 高岭土的颗粒一般较蒙脱石的颗粒大, 较易发生絮凝沉淀。土样中粘土含量较高, 分别为 32% 和 50% 左右。粉砂含量也较高, 分别为 31% 和 22% 左右。当粘粒与粉砂粒凝聚时, 沉降速度会相对较快。pH 在 5.0 左右。两个土样中钙和镁的代换量均很低, 故阳离子桥在絮凝过程中作用有限。

图 3、4 显示, 土样 3 和土样 4 的浑浊度随着 PAM 浓度的增加呈现迅速减小的趋势, 当 PAM 的浓度从 0 增加至 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 浑浊度由 1800 左右降至 50 以下。这种快速凝聚的现象与粘土矿物的类型和含量有密切的关系。这两个土样的粘土含量均较高, 且粘土类型以高岭土为主。高岭土的颗粒一般较大, 易凝聚和沉降。另外, 当悬浮液中粘土浓度较高时, 颗粒间发生碰撞、凝聚的几率也较高。

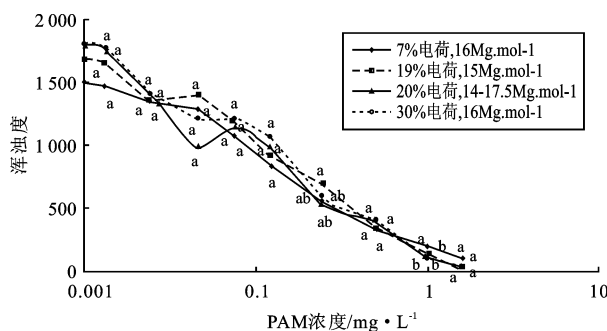


图3 不同电荷密度和浓度的 PAM 对土样 3 浑浊度的影响

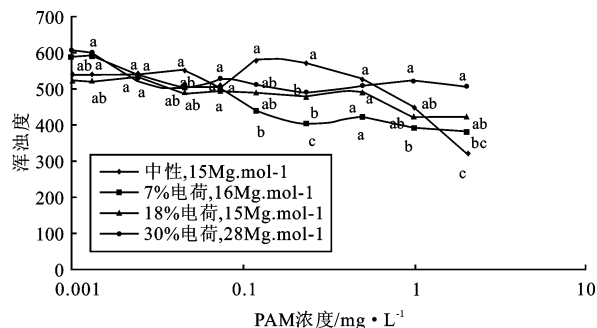


图4 不同电荷密度和浓度的 PAM 对土样 4 浑浊度的影响

图 4 显示当 PAM 浓度在 0 到 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时, 四种 PAM 对土样 4 的絮凝能力在统计上没有显著差别。当浓度在 0.1 到 1 之间时, 分子量较大的 PAM (电荷密度 30%, 分子量 $28 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 较电荷密度为 7% 的 PAM (分子量 $16 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 更为有效, 但与电荷密度为 18% 和 30% 的 PAM (分子量 $15 \sim 16 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 没有统计上的显著差异。值得一提的是电荷密度相同 (30%) 但分子量不同 (16 和 $28 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的两种 PAM 的絮凝能力总的来讲没有明显的差异。仅有在浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 分子量为 $28 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 PAM 较 $16 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 PAM 更为有效。

3 结论

(1) PAM 对粘土和壤土 (土样 3、4) 的絮凝作用非常显著。当 PAM 的浓度由 0 增至 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,

水沙混合体的浑浊度在 30 秒之内由大约的 1800 降至 50 左右。

(2) PAM 对土样 1 (砂土) 的絮凝作用甚微。PAM 对土样 2 的絮凝效果比对土样 1 要好,尽管该土样的质地和粘土矿物的种类与土样 1 相似。其主要原因是该土样中可代换性钙离子的含量较高所致。

(3) 当 PAM 的浓度超过 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时电荷密度大的 PAM 溶液的混浊度反而会增加,说明过多吸附阴离子 PAM 分子会使粘粒——PAM 复合体间的静

电排斥力增大,进而降低了 PAM 的凝聚能力。

总的来讲,除土样 1 外,所测试的 PAM 均能快速有效地降低水沙混合液的浑浊度,其最有效的 PAM 浓度介于 $1 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。该试验还表明了不同 PAM 之间的相对有效性则随 PAM 浓度的不同而异,也就是说不同 PAM 对不同区域土壤的改良效果不同。对某一种土壤而言,如何选用最佳 PAM 类型,如何确定最合适的施放量和施放方法,将是未来 PAM 改良土壤研究中的一个重要挑战,需要做大量的实验和积累更多的资料来实现。

Study on Interactions Test of Natural Soil and PAM

YAN Xiaoqian, ZHANG Xunjiang

(1. Department of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an, Shaanxi 710302, China;

2. Shaanxi Province Petroleum & Chemical Construction Co., LTD, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Selected various types of PAM (with different charge density and molecular weights) and Natural soils with different clay minerals, and studied PAM's ability to flocculate regional natural soil. The experiment showed that six different PAMs have different charge properties and molecular weights were very effective in flocculating clay and silt soils having high kaolinite and silt contents, and the optimal flocculation ranged from $1 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The studied PAMs were not effective in flocculating sandy soils having low smectite and silt contents, implying that addition of divalent salts would speed up the flocculation. It should be pointed out that when PAM concentration is higher than the optimal flocculation concentration, the PAM's flocculation power tends to decrease.

Key Words: PAM; Natural soil; Flocculate; Turbidity

参 考 文 献

- [1] 张蕊,于健,等. 聚丙烯酰胺在农业生产中的应用及研究进展[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(10): 6093 - 6095.
- [2] 闫晓前,张勋江. PAM 与粘土矿物的相互作用试验研究[J]. 化学与生物工程, 2013, 30(1): 75 - 78.
- [3] 夏卫生,雷廷武,刘纪根. PAM 防治水土流失的研究现状及评述[J]. 土壤通报, 2002, 33(1): 78 - 80.
- [4] Laird, D. A. Bonding between polyacrylamide and clay mineral surfaces[J]. Soil Science 1997, 162(11): 826 - 832.
- [5] Malik, M., and Letey, J. Adsorption of polyacrylamide and polysaccharide polymers on soil materials [J]. Soil Sci. Soc. Am. J. 1991, 55: 380 - 383.
- [6] 龙明杰,等. 水土保持通报 2000 20(3): 5 - 9.
- [7] Green V S, Stott D E, Norton L D, Graveel J G. Soil Soc AmJ 2000 64: 1786 - 1791.
- [8] 陈渠昌,雷廷武,李瑞平. PAM 对坡地降雨径流入渗和水力侵蚀的影响研究[J]. 水利学报 2006 (11): 1290 - 1294.
- [9] 谷晓岩,李凤英,潘英华等. 聚丙烯酰胺对土壤电导率的影响及其机理研究,土壤通报, 2009, 40(5): 1026 - 1030.