



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202211037 中图分类号 X705 文献标识码 A

王涵, 李季, 刘爱荣, 等. 普鲁兰多糖基恶臭气体阻隔喷膜的制备及性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(2): 617-624. [WANG Han, LI Ji, LIU Airong, et al. Preparation and performance of polymer pullulan-based film spraying agent for garbage odor barrier[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(2): 617-624.]

## 普鲁兰多糖基恶臭气体阻隔喷膜的制备及性能

王涵, 李季, 刘爱荣<sup>✉</sup>, 周涛, 刘静, 赵由才

同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092

**摘要** 针对存余垃圾在开挖、运输过程中释放的恶臭气体, 研发一种具有阻隔功能的环保型喷膜配方。选取水溶性的高分子普鲁兰多糖作为成膜基质材料制备成喷膜溶液后, 通过改变成膜基质的质量分数, 添加表面活性剂、纳米功能性材料等途径进行成膜配方优化, 使其在应用中快速成膜发挥阻隔作用。结果表明, 质量分数为 1% 普鲁兰多糖、0.1% 吐温 80 所制成的喷膜溶液, 最短可在 5 min 内形成致密的薄膜, 并且对质量浓度  $70 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  的硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 和氨气 ( $\text{NH}_3$ ) 的气体截留率分别达到 84.73% 和 86.43%。在此基础上添加质量浓度  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的纳米零价铁 (nanoscale zero-valent iron, nZVI), 喷膜溶液对相同质量浓度的  $\text{H}_2\text{S}$  气体截留率提高至 91.74%,  $\text{NH}_3$  气体截留率提高至 99.08%。以上研究结果可为存余垃圾资源化利用, 尤其是中途转运过程中的恶臭气体阻隔提供参考。

**关键词** 存余垃圾; 恶臭阻隔; 硫化氢; 氨气; 喷膜溶液

截至 2021 年底, 我国城镇生活垃圾年清运量为  $2.487\times 10^8 \text{ t}$ , 其中生活垃圾无害化处理量达  $2.484\times 10^8 \text{ t}$ , 占比接近 100%<sup>[1]</sup>。在垃圾无害化处理过程中, 恶臭气体释放是亟待解决的难题之一。它不仅会污染空气, 还会对周边居民的身体健康造成危害<sup>[2-5]</sup>。目前, 应用于治理恶臭气体的方法主要包括物理、化学和生物法 3 种方法<sup>[6-8]</sup>。常用的除臭技术如垃圾覆盖技术和除臭剂技术等, 都是将上述多种方法综合应用, 从而达到较好的除臭效果。其中常用于处理垃圾填埋场的恶臭气体的覆盖技术, 以物理法阻隔为主, 化学法联合除臭为辅。该技术具有使用规模较大、持续时间长的优点, 但存在操作、运输不便的缺点。除臭剂技术可利用多种具有不同去除原理的除臭剂进行恶臭气体的去除, 如物理吸附除臭剂、化学法除臭剂、植物除臭剂、微生物除臭剂等。除臭剂具有便于运输储存的优点, 但存在效果不稳定、持续时间较短的缺点。尤其是在垃圾中途转运过程中, 因路途颠簸的等特点特性, 单独使用上述 2 种除臭技术很难实现恶臭气体的有效阻隔。高分子喷涂薄膜技术, 能够方便快捷地形成兼具物理覆盖以及化学、生物法联合的恶臭去除的薄膜, 从而实现恶臭气体的有效去除<sup>[9-11]</sup>。

普鲁兰多糖是一种天然线性高分子<sup>[12]</sup>, 由于其具有良好的成膜性<sup>[13]</sup>, 且无毒无害, 有较好的生物可降解性能, 已在医疗、食品、石油、化工、轻工业等领域广泛应用。非离子型表面活性剂吐温 80 由于其无毒、无害, 常应用于医药配方、食品薄膜等领域<sup>[14]</sup>, 能够增加所制备薄膜的粘附性, 使其更紧密地黏附在垃圾表面。除此之外, 在成膜材料中添加功能纳米材料, 能够增强薄膜

收稿日期: 2022-11-06; 录用日期: 2022-12-15

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2018YFC1901402)

第一作者: 王涵 (1999—), 女, 硕士研究生, 2132808@tongji.edu.cn; ✉通信作者: 刘爱荣 (1975—), 女, 博士, 副教授, liuirong@tongji.edu.cn

对于恶臭气体的吸附。其中, 纳米零价铁 (nanoscale zero-valent iron, nZVI) 具有典型的核壳结构, 内核为零价铁, 外层为氧化铁<sup>[15]</sup>, 能够作为填充物填充到有机高分子链的孔隙中, 使其形成的薄膜更加致密, 提高薄膜的物理阻气能力; 另因 nZVI 表面的氧化层与硫化物发生反应, 可达到固定、去除有毒有害硫化物的效果<sup>[16]</sup>。

本研究选取普鲁兰多糖作为成膜基质材料, 对恶臭气体的主要成分硫化氢 ( $H_2S$ ) 和氨气 ( $NH_3$ ) 进行阻隔实验。首先, 拟测试普鲁兰多糖喷涂薄膜对  $H_2S$  和  $NH_3$  的阻隔能力, 并探究在普鲁兰多糖喷膜溶液中添加表面活性剂吐温 80、无机纳米材料 nZVI, 对成膜性能及气体阻隔性能的影响等, 以为存余垃圾开挖及中途转运过程中垃圾恶臭气体的有效阻隔提供参考。开发高分子成膜配方并应用于垃圾短途转运过程中恶臭气体的阻隔具有实际使用价值。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

普鲁兰多糖 ( $(C_{37}H_{62}O_{30})_n$ ) 为分析纯; 吐温 80 ( $C_{24}H_{46}O_6$ ) 为化学纯; 硫化氢标准气体 ( $H_2S$ ,  $70\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )、氨气标准气体 ( $NH_3$ ,  $70\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ); 所有溶液均采用去离子水配制。

### 1.2 实验装置

手持泵吸式  $H_2S$  检测仪 (BSQ-B  $H_2S$ , 上海本杉仪器设备有限公司); 手持泵吸式  $NH_3$  检测仪 (BSQ-B  $NH_3$ , 上海本杉仪器设备有限公司); 数显恒温磁力搅拌器 (85-2, 上海本杉仪器设备有限公司); 数显式推拉仪 (HLD+HP-500, 乐清艾德堡仪器有限公司); 电动搅拌器 (D2004W, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司); 扫描电子显微镜 (Zeiss Gemini 300, 上海卡尔蔡司科技管理有限公司); 傅里叶红外光谱仪 (Nicolet 5700, 上海赛德威科技有限公司); 接触角测试仪 (JY-82, 承德鼎盛试验机检测设备有限公司)。

气体吸收实验装置参考生物滴滤装置<sup>[17-19]</sup>, 设计如图 1 所示的升流式实验反应器, 装置直径为 20 cm, 中间装有布气板, 用于承载橡胶粒填料, 采用 50 mL 小型塑料喷瓶作为喷淋装置将喷膜剂喷洒在填料上形成薄膜。实验时将质量浓度为  $70\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  的  $H_2S$ 、 $NH_3$  标准气体以  $0.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度从装置下方通入, 向上流动。气体流经平板后, 由上方出气孔流出, 并在出口处测量流出气体中的  $H_2S$ 、 $NH_3$  质量浓度。

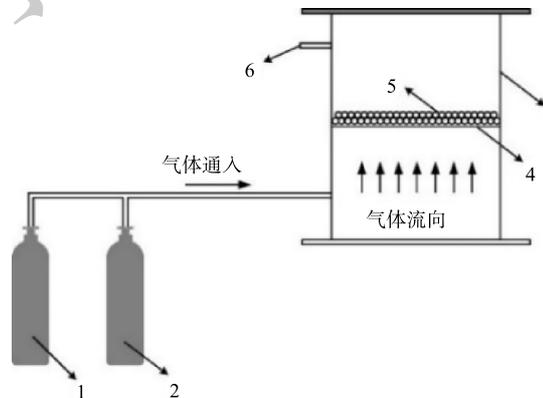
### 1.3 喷膜液制备方法

1) 喷膜液的配制。称取适量普鲁兰多糖、吐温 80 溶解于 100 mL 去离子水中, 在  $45\text{ }^\circ\text{C}$  的温度下搅拌 20 min, 使其成为均匀溶液。为了提高喷膜性能, 在喷膜液中添加适量的 nZVI, 在  $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的转速下搅拌 15 min, 使其与高分子溶液充分混合形成均一溶液。

2) 喷膜液单因素实验各组分添加量设计。为探究膜配方组成对恶臭气体截留率以及膜性能方面的影响, 通过单因素实验确定喷膜剂中普鲁兰多糖、吐温 80 的最佳添加量, 最终确定气体截留率较高、膜性能较佳的喷膜配方。单因素实验各组分质量分数如表 1 所示。

### 1.4 分析方法

1) 薄膜性能分析。通过测定气体截留率、抗拉强度和成膜时间等指标分析薄膜的性能。气体



注: 1- $H_2S$ 标气气瓶; 2- $NH_3$ 标气气瓶; 3-升流式反应器; 4-布气板; 5-橡胶颗粒; 6-出气口。

图 1 升流式实验反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of upstream experimental device

截留率采用升流式实验装置测定，由于在实际中生活垃圾恶臭气体中  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{NH}_3$  占比较高，故本实验使用  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{NH}_3$  标准气体混合通入模拟垃圾场恶臭气体。在室温条件下，将 50 mL 喷膜液喷涂到盛有橡胶颗粒的升流式反应器表面，将质量浓度均为  $70 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{NH}_3$  标准气体以  $0.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度混合通入，并在出口处使用手持泵吸式检测仪测量流出气体的  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$  质量浓度。设置喷洒等量去离子水作为空白对照。每组实验运行时间控制在 30 min，每间隔 5 min 测量 1 次，每次测量用时 1 min，以 30 min 内的平均质量浓度计为出口气体质量浓度，每组进行 3 次平行实验。 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$  的气体截留率计算如式 (1) 所示。

$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $\eta$  为混合气体中  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{NH}_3$ ) 的气体截留率，%； $C_0$  为混合气体中  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{NH}_3$ ) 的入口质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ； $C_1$  为混合气体中  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{NH}_3$ ) 的出口质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

抗拉强度采用机械推拉计测定，将 70 mL 喷膜液倒入培养皿中，待其干燥成膜后，选取平整无缺陷的部分，裁成长方形，测量其横截面积，并使用数显式机械推拉计进行抗拉强度测试，同一配方薄膜测量 3 次计算平均值。薄膜的抗拉强度 ( $R_m$ ) 计算如式 (2) 所示。

$$R_m = \frac{F_b}{S_0} \quad (2)$$

式中： $R_m$  为抗拉强度，MPa； $F_b$  为样品断裂时所能承受的最大张力，单位为牛顿 (N)； $S_0$  为试样横截面积，单位为  $\text{mm}^2$ 。

成膜时间的测定方法为自然风干法。量取 15 mL 的喷膜剂喷洒在表面积约  $100 \text{ cm}^2$  的橡胶板上，放置于室外环境中。记录测量时的天气温度、湿度、光照条件等情况以及喷膜剂完全干燥形成薄膜所用的时间。

2) 薄膜性质表征。采用测试接触角、表面形貌和官能团等，来确定薄膜物理化学性质。接触角测试：将 70 mL 喷膜液倒入培养皿中，待其自然干燥成膜后，将其裁成长方形，使用接触角测试仪器进行检测。薄膜形貌表征：采用扫描电子显微镜 (Scanning electron microscopy, SEM) 表征薄膜的表面和截面形貌，即将 70 mL 喷膜液倒入培养皿中，待其自然干燥成膜后，将膜片裁剪成小片；喷金后，使用 Zeiss Gemini 300 SEM 进行观察。工作电压 3 kV，图片信号来源于二次电子成像 (SE2)。薄膜官能团采用傅里叶红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 进行表征，即使用衰减全反射模式 (Attenuated total reflection mode, ATR) 进行测试。检测波数为  $650\sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜性能测定结果

1) 气体截留率。为了研究成膜基质材料普鲁兰多糖对于气体的截留效果，首先进行了普鲁兰多糖质量分数单因素实验。由图 2 (a)~图 2 (b) 可以看出，与空白对照去离子水组相比，普鲁兰多糖喷膜剂对  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{NH}_3$  的截留率有显著提升，且与普鲁兰多糖的质量分数成正相关关系。结果表

表 1 普鲁兰多糖喷膜配方

Table 1 Formulas of pullulan film spraying agent

样品编号	普鲁兰多糖质量分数/%	吐温80质量分数/%
1	1	0.1
2	1	0.3
3	1	0.5
4	3	0.1
5	3	0.3
6	3	0.5
7	5	0.1
8	5	0.3
9	5	0.5

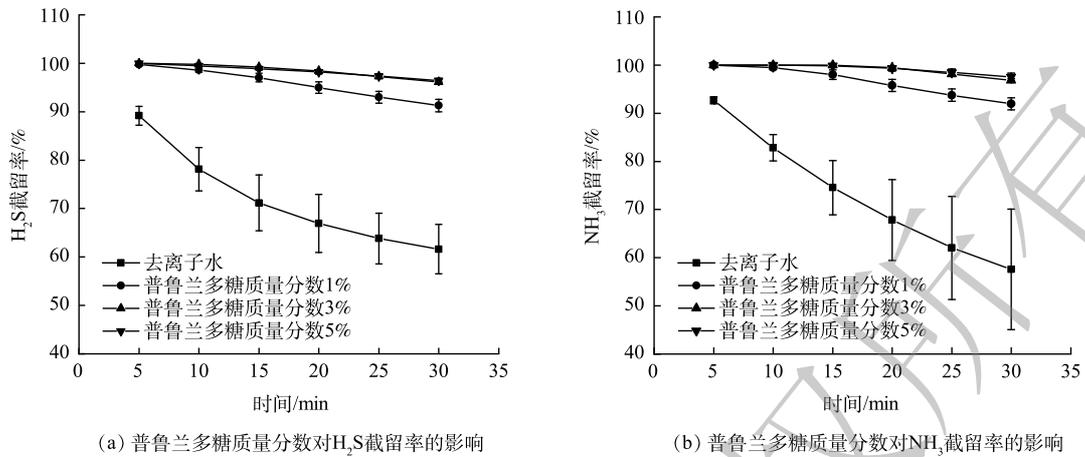


图2 普鲁兰多糖质量分数对喷膜剂气体截留率的影响

Fig. 2 Effect of pullulan mass fraction on gas retention

明, 室温条件下, 普鲁兰多糖喷膜液喷涂到升流反应器 5 min 的时候, 截留率最大, 对 H<sub>2</sub>S 气体的截留率达到接近 95%, 对于氨气的截留率高达 97%。在 5~30 min 内, 截留率稍有降低, H<sub>2</sub>S 气体的截留率在 30 min 时为 84.73%, NH<sub>3</sub> 气体的截留率为 86.43%。

除此之外, 如图所示, 当普鲁兰多糖质量分数为 3% 和 5% 时, 薄膜截留率曲线几乎重合, 说明 3% 的喷膜剂已经具有较好的截留效果。这可能是由于普鲁兰多糖是一种高分子多糖类成膜材料, 溶液喷洒在承载物表面后, 会在短小时内形成高分子薄膜, 因其高分子长链结构减缓了气体分子在薄膜中的传播速度, 从而起到了物理阻气作用 (图 3)。普鲁兰多糖质量分数越高, 高分子链连接越致密, 对气体的阻隔性能就越强; 但与此同时, 普鲁兰多糖质量分数越高, 溶液越粘稠, 喷洒至材料表面后就越不均匀, 会对喷膜剂气体截留率造成一定影响。

图 4 为普鲁兰多糖质量分数保持 1% 不变, nZVI 质量浓度分别为 0.02、0.04、0.06 mg·L<sup>-1</sup> 时所制备的薄膜的气体截留率。添加 nZVI 后喷膜剂对 H<sub>2</sub>S 和 NH<sub>3</sub> 的气体截留率均有所提升, 其中对 H<sub>2</sub>S 气体的截留率由 84.73% 提高至 91.74%, 对 NH<sub>3</sub> 气体的截留率由 86.43% 提升至 99.08%。原因可能为, nZVI 添加到高分子膜溶液中, 与普鲁兰多糖高分子形成氢键, 填补了高分子图链中间的孔隙, 堵住了气体分子在薄膜中的传递路径, 从而达到了更高的气体阻隔效率。二价铁离子可以与 H<sub>2</sub>S 发生反应, 生成硫化铁沉淀, 但由于 nZVI 为固体状态, 在 25 和 100 °C 时对 H<sub>2</sub>S 去除质量分数分别为 (12.56±0.43) 和 (14.77±0.10) mg·g<sup>-1</sup>。这说明, 存余垃圾表面在温度为 25~100 °C 时, nZVI 与 H<sub>2</sub>S 不易发生反应<sup>[20-21]</sup>。综上所述, 包埋于普鲁兰多糖薄膜中的 nZVI 对 H<sub>2</sub>S

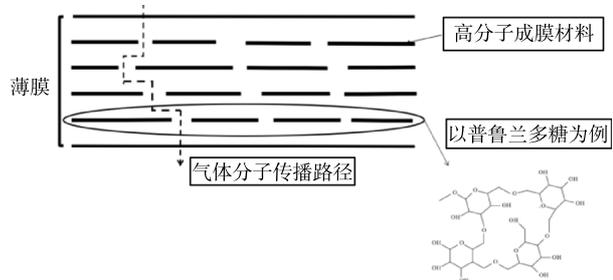


图3 薄膜气体阻隔性能示意图

Fig. 3 Gas-barrier property of film

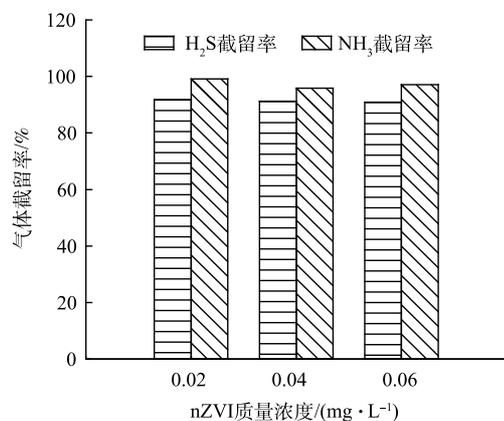


图4 nZVI 质量浓度对喷膜剂气体截留率的影响

Fig. 4 Effect of nZVI mass content on gas retention

和  $\text{NH}_3$  的去除机理主要为增强薄膜的物理性能，即物理阻隔效果。

2) 抗拉强度。垃圾在无害化处理过程中不可避免出现垃圾翻动、移位的情况，为避免因薄膜破裂而导致喷膜剂的恶臭阻隔能力降低的情况，要求喷膜具有一定的抗拉性能。图5为不同喷膜剂配方与薄膜 $R_m$ 的关系图。当其他配方保持不变，普鲁兰多糖质量分数分别为1%、3%、5%时，普鲁兰多糖质量分数越高，喷膜剂所成薄膜 $R_m$ 越大；当普鲁兰多糖质量分数为1%时，添加  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  nZVI 后薄膜 $R_m$ 从  $34.3 \text{ MPa}$  提升至  $37.0 \text{ MPa}$ 。结果表明，由普鲁兰多糖喷膜剂干燥所成薄膜具有一定的抗拉性，普鲁兰多糖质量分数越高，抗拉性能越好，且添加 nZVI 也能提升薄膜的抗拉性能。因此，本研究所制普鲁兰多糖喷膜剂能够承担垃圾轻微移动所产生的拉力，保证其恶臭阻隔能力。

3) 成膜时间。为了使得喷膜剂在垃圾中途转运过程的短时间内形成致密薄膜，需要研究喷膜剂配方的成膜时间。环境中温度  $32 \text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度  $58\%$ ，无光照的实验条件下，研究了成膜基材普鲁兰多糖的质量分数对于成膜时间的影响。普鲁兰多糖的质量分数分别为1%、3%、5%时，喷膜剂的成膜时间如图6所示。由图6中可以看出，普鲁兰多糖质量分数越高，喷膜剂的成膜时间越长。当普鲁兰多糖质量分数为1%时，该条件下最短成膜时间为  $11 \text{ min}$ 。这说明，该喷膜配方可实现分钟尺度内快速成膜，可以用于在一定条件下转运途中发挥最佳阻隔效果。

除此之外，实验还探究了不同的环境条件对于喷涂薄膜成膜性能的影响，主要探究了温度、湿度和光照时间等环境因素，数据如表2所示。结果表明，该喷膜剂成膜受环境条件的影响较大，且在温度较高、湿度较小的环境条件下成膜时间较短。

## 2.2 薄膜性质表征

1) 接触角测试 液体在固体材料表面上的接触角，是衡量该液体对材料表面润湿性能的重要参数。若接触角小于  $90^\circ$ ，则固体表面是

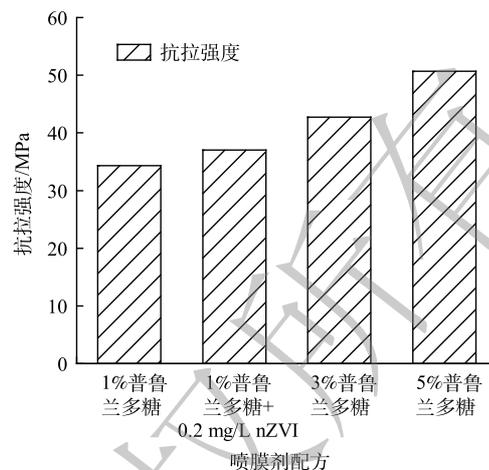


图5 不同喷膜剂配方对喷膜抗拉强度的影响

Fig. 5 Effect of different film spraying agent formulas on tensile strength

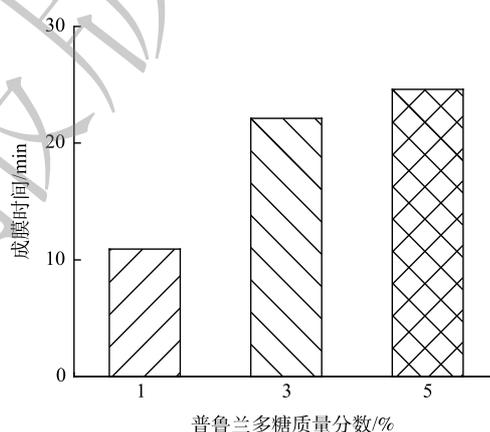


图6 普鲁兰多糖质量分数对喷膜剂成膜时间的影响

Fig. 6 Effect of Pullulan mass fraction on film forming time

表2 不同天气条件下喷膜剂的成膜时间

Table 2 Film forming time of spray agent under different weather conditions

温度/ $^\circ\text{C}$	湿度/%	光照	成膜时间/min
26	90	无	35.42
26	83	无	22.07
27	71	有	11.67
29	77	有	9.23
32	37	有	4.28
32	59	有	5.90
32	70	无	13.52
32	73	无	19.10
36	60	有	5.70
36	54	无	7.82

亲水性的，即液体较易润湿固体，其角越小，表示润湿性越好。接触角测试可判断喷膜剂在垃圾表面的粘附性以及贴合程度，喷膜剂与垃圾表面黏附越紧密，对垃圾恶臭气体的阻隔效果越佳。图7为固定喷膜剂中普鲁兰多糖质量分数为1%，分别添加质量分数为0.1%、0.3%、0.5%的吐温80时的接触角，分别为37.47°、45.14°和44.9°。上述结果表明，在普鲁兰多糖质量分数为1%、吐温80质量分数为0.1%时，喷膜剂的接触角最小，粘附性最佳。

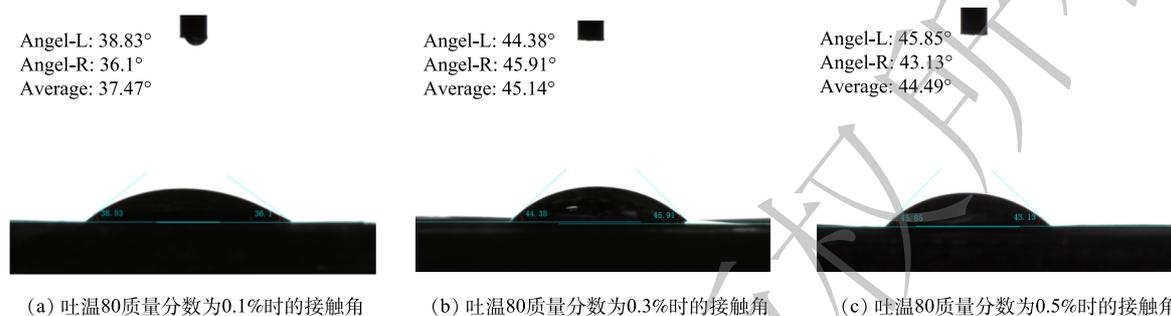


图7 吐温80质量分数对喷膜剂接触角的影响

Fig. 7 Effect of Tween 80 mass fraction on contact angle

2) 薄膜形貌表征 通过对薄膜微观形貌分析，可确定薄膜的致密程度和均匀性。图8(a)、图8(b)为添加nZVI前后的薄膜表面SEM图。从图8(a)可以看出，由普鲁兰多糖喷膜剂干燥形成的薄膜表面光滑。吐温80与普鲁兰多糖在水中混合均匀，能够对气体产生良好的物理阻隔效果。图中出现的杂质颗粒，可能是由于薄膜是在自然环境下风干而成的，在干燥过程中有少量杂质进入到

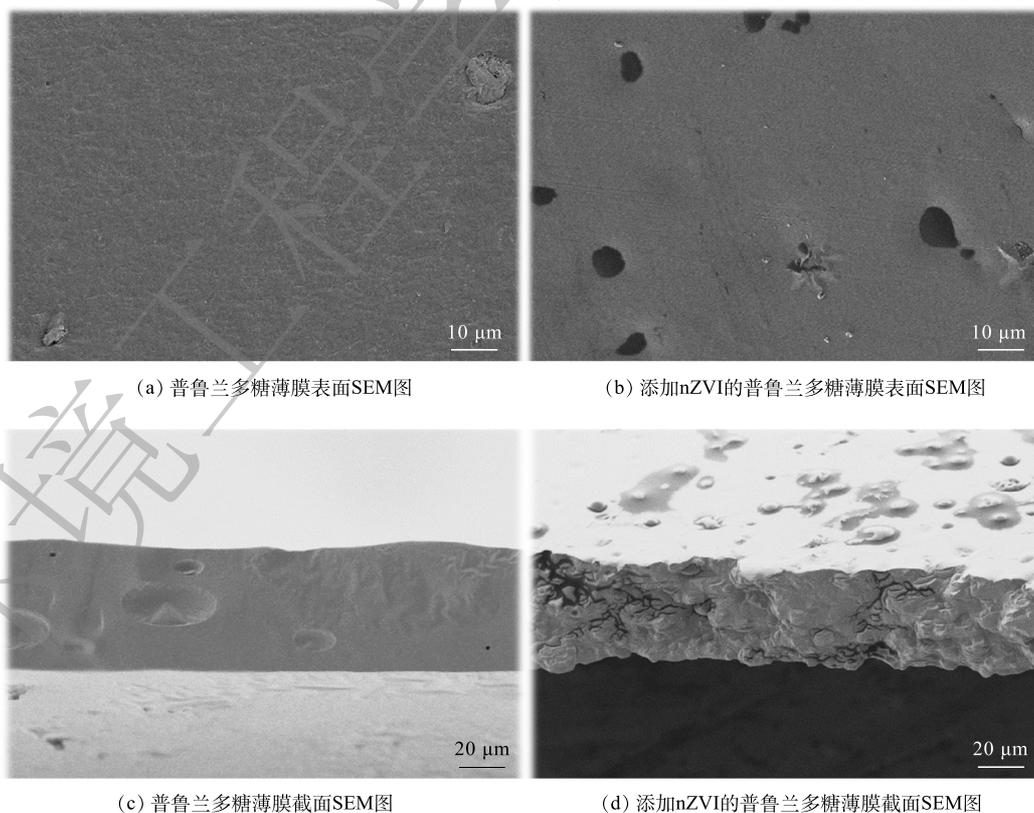


图8 添加nZVI前后的普鲁兰多糖薄膜SEM图

Fig. 8 SEM images of pullulan films before and after adding nZVI

溶液中。从图 8 (b) 可以看出, 添加了 nZVI 后的普鲁兰多糖膜表面依然光滑、密实, nZVI 颗粒均匀分散在普鲁兰薄膜中, 说明在普鲁兰多糖膜溶液中加入 nZVI 后, 普鲁兰多糖高分子链能够包裹住 nZVI 颗粒, 使其在溶液中均匀分散。图 8 (c)、图 8 (d) 为添加 nZVI 前后的薄膜截面 SEM 图。从图 8 (c) 截面图可以看出, 普鲁兰多糖薄膜是一种光滑、紧密的膜材料, 能够对气体产生良好的物理阻隔效果。图中出现的椭圆形为喷膜溶液在制备过程中, 气体进入溶液中而形成的气泡。图 8 (d) 为添加 nZVI 后普鲁兰多糖薄膜截面 SEM 图。截面凹凸不平主要是普鲁兰多糖紧密包裹着 nZVI 颗粒造成的, 但膜截面依然密实, 无空隙。

3) FTIR 表征薄膜官能团。官能团表征可探究薄膜对于  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$  气体阻隔作用的机理。图 9 是喷膜剂配方为普鲁兰多糖质量分数 1%、吐温 80 质量分数 0.1% 的薄膜, 以及在此基础上添加 nZVI 质量浓度为  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  后的薄膜 FTIR 图谱。可以看出, 在  $3300 \text{ cm}^{-1}$  波数处, 代表了羟基 O—H 的拉伸振动和聚合物中的氢键, 普鲁兰多糖分子中含有丰富的羟基结构, 其自身分子间在混合搅拌过程中, 能够形成大量氢键。此处透过率较小, 说明普鲁兰多糖混合均匀, 形成了大量氢键。在  $2920 \text{ cm}^{-1}$  和  $1350 \text{ cm}^{-1}$  波数处, 为 CH、 $\text{CH}_2$  拉伸吸收带。 $1640 \text{ cm}^{-1}$  波数处对应的吸收带, 应为吸收的水 (O—H—O)。在  $1150$ 、 $1080$ 、 $1000 \text{ cm}^{-1}$  波数处出现的吸收带, 主要是由于 C—O 键、C—C 键的价振动以及 CCH、COH、HCO 键的变形振动形成的。从 FTIR 图谱可以看出, 在普鲁兰多糖膜溶液混合溶解的过程中, 高分子链间形成了丰富的氢键, 以致膜剂干燥后可形成致密光滑的薄膜, 对气体分子起到物理阻隔的效果<sup>[22-23]</sup>。而从添加  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  nZVI 后的普鲁兰多糖薄膜 FTIR 图谱可以看出, nZVI 的加入并没有影响普鲁兰多糖膜原有的价键, 说明 nZVI 并没有与普鲁兰多糖及吐温 80 发生化学反应, 只是单纯物理方面的普鲁兰多糖高分子包裹缠绕在 nZVI 表面, nZVI 表面的羟基与普鲁兰多糖分子交联, 产生氢键。

### 3 结论

1) 质量分数 1% 普鲁兰多糖、质量分数 0.1% 吐温 80、质量浓度  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  nZVI 复配而成的喷膜剂可形成有效阻隔  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$  的复合薄膜。该薄膜对  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{NH}_3$  主要起到了物理阻隔的效果, 延长了气体分子在薄膜中的传播路径, 增加了其透过薄膜的时间, 最终实现  $\text{H}_2\text{S}$  去除率为 91.74%,  $\text{NH}_3$  去除率为 99.08%。

2) 因喷膜剂的成膜时间与成膜溶剂水的挥发密切相关, 因此气候因素对成膜具有较大的影响。其中光照条件、湿度、温度对成膜时间影响较大, 在有光照、湿度低、温度高的条件下, 成膜时间最短。

3) 普鲁兰多糖基喷膜溶液制成的薄膜表面密实、光滑, 对气体能够起到良好的物理阻隔效果, 且具有一定的粘附性和抗拉强度, 可承担垃圾轻微移动所产生的拉力, 适用于垃圾填埋场存量垃圾短途转运过程场景应用。

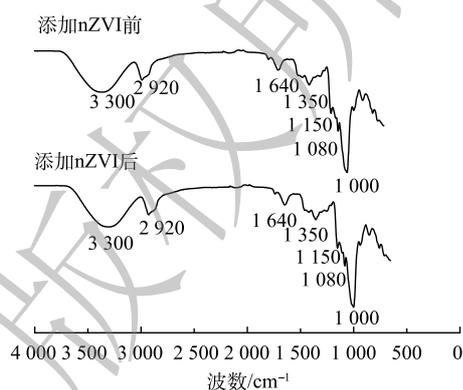


图 9 添加 nZVI 前后普鲁兰多糖薄膜 FTIR 图谱

Fig. 9 FTIR of pullulan films before and after adding nZVI

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 2021年城乡建设统计年鉴 [EB/OL]. [2022-10-12]. <https://www.mohurd.gov.cn/gongkai/fdzdgnr/sjfb/tjxx/jstjnj/index.html>, 2022
- [2] 张杰. 生活垃圾末端处置过程二次污染控制技术研究[M]. 同济大学, 2016.
- [3] 崔玉雪, 郭广寨, 黄皇, 等. 垃圾填埋场苍蝇和恶臭污染控制技术进展[J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(1): 69-75, 110.
- [4] 李海青, 刘欣艳, 孙宇, 等. 垃圾焚烧厂恶臭污染物分布特征及健康风险评估[J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(9): 1158-1162.
- [5] 孙翔, 肖芸, 阚慧, 等. 基于生命周期分析的餐厨垃圾肥料化利用环境风险评估研究[J]. *环境污染与防治*, 2013, 35(8): 33-38.
- [6] 朱登磊, 赵修华. 有机垃圾处理机排放臭气的生物脱臭研究[J]. *环境科学与技术*, 2007, 30(9): 89-91.
- [7] DAI Z N, ZENG F S, LIU J, et al. Application of deodorant in odor control of municipal solid waste//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science[J]. IOP Publishing, 2018, 192(1): 012063.
- [8] 杨凯雄, 李琳, 刘俊新. 挥发性有机污染物及恶臭生物处理技术综述[J]. *环境工程*, 2016, 34(3): 107-111, 179.
- [9] YOU J, OH B, YUN Y S, et al. Improvement in barrier properties using a large lateral size of exfoliated graphene oxide[J]. *Macromolecular Research*, 2020, 28(8): 709-713.
- [10] TRAN T T D, TRAN P H L. Controlled release film forming systems in drug delivery: the potential for efficient drug delivery[J]. *Pharmaceutics*, 2019, 11(6): 290.
- [11] ATES O. Systems biology of microbial exopolysaccharides production[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2015, 3: 200.
- [12] 孙华, 张彦昊, 张翔, 等. 普鲁兰多糖在食品保鲜和生物医学中的应用综述[J]. *江苏农业科学*, 2019, 47(20): 48-52.
- [13] 于雪梅. 新型普鲁兰多糖抗菌食品包装膜制备及性能研究[D]. 黑龙江: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [14] OH S, CHO S, LEE J. Preparation and characterization of hydrophilic PLGA/Tween 80 films and porous scaffolds[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2004, 418(1): 229-241.
- [15] YAN W, LIEN H L, KOEL B E, et al. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, 15(1): 63-77.
- [16] SU L, ZHEN G, ZHANG L, et al. The use of the core-shell structure of zero-valent iron nanoparticles for long-term removal of sulphide in sludge during anaerobic digestion[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17(12): 2013-2021.
- [17] LI L, HAN Y, YAN X, et al. H<sub>2</sub>S removal and bacterial structure along a full-scale biofilter bed packed with polyurethane foam in a landfill site[J]. *Bioresour Technol*, 2013, 147: 52-58.
- [18] 刘建伟, 高柳莹. 生物滤池高径比对其去除恶臭物质和微生物气溶胶特性的影响[J]. *环境污染与防治*, 2018, 40(1): 15-18.
- [19] RYBARCZYK P, SZULCZYŃSKI B, GĘBICKI J, et al. Treatment of malodorous air in biotrickling filters: A review[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 141: 146-162.
- [20] SU L, LIU C, LIANG K, et al. Performance evaluation of zero-valent iron nanoparticles for high-concentration H<sub>2</sub>S removal from biogas at different temperatures[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(25): 13798-13805.
- [21] LI X, ZHAN Y, SU L, et al. Sequestration of sulphide from biogas by thermal-treated iron nanoparticles synthesized using tea polyphenols[J]. *Environmental Technology*, 2020, 41(6): 741-750.
- [22] SHINGEL K I. Determination of structural peculiarities of dextran, pullulan and  $\gamma$ -irradiated pullulan by Fourier-transform IR spectroscopy[J]. *Carbohydrate Research*, 2002, 337(16): 1445-1451.
- [23] SAKATA Y, OTSUKA M. Evaluation of relationship between molecular behavior and mechanical strength of pullulan films[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2009, 374(1/2): 33-38.

(责任编辑: 金曙光)

## Preparation and performance of polymer pullulan-based film spraying agent for garbage odor barrier

WANG Han, LI Ji, LIU Airong\*, ZHOU Tao, LIU Jing, ZHAO Youcai

College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

\*Corresponding author. E-mail: liuirong@tongji.edu.cn

**Abstract** Aiming at the actual application scenarios of odorous gas emission during the transfer of stock rubbish, polymer spraying film was developed to effectively block the short-distance transportation of odorous gas. Polymer pullulan was selected as a film-forming matrix material, and the film spraying agent was optimized by changing the content of the film-forming matrix and adding surfactants or functional nanomaterials to obtain a spraying film with excellent odor barrier property. Results showed that the formula made by 1% pullulan and 0.1% tween 80 had excellent gas barrier effect. The removal efficiency on H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> could reach 84.73% and 86.43% when the concentration of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> were 70 mg·m<sup>-3</sup>. After adding 0.2 mg·L<sup>-1</sup> nZVI, the removal efficiency of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> were promoted to 91.74% and 99.08%. This study can provide a reference for the resource utilization of stock rubbish, especially for the odor gas barrier in the process of midway transportation.

**Keywords** stock rubbish; odor barrier; hydrogen sulfide; ammonia; spraying film materials