

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2023.067



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



复合型絮凝剂 CaCl_2 -APAM-PAC 快速处置 高含水率泥浆试验研究

马英建^{1a}, 方舟^{1a}, 程慧峰^{1b}, 苏彬^{1b}, 彭晓闯², 聂小青², 梁登钦^{1a},
秦新皓^{1a}, 何斌^{1a}

(1. 太原理工大学 a. 土木工程学院; b. 化学工程与技术学院, 太原 030024;

2. 山西省建筑科学研究院集团有限公司, 太原 030001)

摘要:在工程建设中,废弃泥浆含水率极高,且对环境的影响极大,解决其脱水问题成为当前面临的主要难题。针对高含水率泥浆泥水分离问题,选择3种絮凝剂:氯化钙(CaCl_2)、阴离子型聚丙烯酰胺(APAM)和聚合氯化铝(PAC),设计3因素4水平正交试验,采用综合平衡法,选取48 h 脱水量和上清液pH值等指标,进行极差分析和方差分析,着重找出最佳复合絮凝剂组合。通过正交试验结果和SEM微观分析等对絮凝机理进行讨论。结果表明,将脱水量随时间变化曲线划分为高、中、低脱水区和快速脱水、慢速脱水阶段,则泥浆脱水速率整体呈减小趋势,其中高脱水区组在12 h时也具有较高的脱水量,即满足快速脱水的要求;3种絮凝剂存在一定的协同作用效果。通过正交试验的极差分析和方差分析发现,复合絮凝剂的最优组合为每100 g 泥浆掺量为0.25 g CaCl_2 +0.12 g APAM+0.17 g PAC;根据机理分析,可将复合絮凝剂絮凝过程分为5个阶段:电中和阶段、架桥阶段、吸附成团阶段、网络沉降阶段和固化增强阶段。

关键词:正交试验;复合絮凝剂;高含水率泥浆;絮凝机理

中图分类号:X799.1 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2025)04-0234-09

Experimental study on rapid disposal of high moisture content mud by composite flocculant CaCl_2 -APAM-PAC

MA Yingjian^{1a}, FANG Zhou^{1a}, CHENG Huifeng^{1b}, SU Bin^{1b}, PENG Xiaochuang²,
NIE Xiaoqing², LIANG Dengqin^{1a}, QIN Xinhao^{1a}, HE Bin^{1a}

(1a. College of Civil Engineering; 1b. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China; 2. Shanxi Academy of Building Sciences Group Co., Ltd., Taiyuan 030001, P. R. China)

Abstract: In engineering construction, waste mud often contains an extremely high water content that can

收稿日期:2023-04-01

基金项目:国家自然科学基金(41807256);山西省自然科学基金(202203021211136、20210302123139);国家级大学生创新创业训练计划(202210112025)

作者简介:马英建(2002-),男,主要从事岩土工程研究,E-mail:18538957162@163.com。

何斌(通信作者),男,博士,副教授,E-mail:hebin@tyut.edu.cn。

Received: 2023-04-01

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 41807256); Shanxi Province Natural Science Foundation (Nos. 202203021211136, 20210302123139); National College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program (No. 202210112025)

Author brief: MA Yingjian (2002-), main research interest: geotechnical engineering, E-mail: 18538957162@163.com.

HE Bin (corresponding author), PhD, associate professor, E-mail: hebin@tyut.edu.cn.

significantly impact the environment. Addressing the issue of dehydration is therefore a primary concern. To address the problem of high water content mud water separation, this study selected three types of flocculants CaCl_2 , anionic polyacrylamide (APAM) and poly aluminum chloride (PAC), and then designed a 3-factor and 4-level orthogonal experiment using the comprehensive balance method. Indicators such as the 48-hour dehydration amount and pH value of the supernatant were selected, and range analysis and variance analysis were conducted to find the optimal combination of composite flocculants. The flocculation mechanism was also discussed through orthogonal test results and SEM microanalysis. The experimental results showed that dividing the dehydration rate curve over time into high, medium, and low dehydration zones, as well as fast and slow dehydration stages, led to a decrease in the overall mud dehydration rate. However, the high dehydration zone group had a higher dehydration rate at 12 h, which met the requirements for fast dehydration. Additionally, the three flocculants showed some synergistic effect. Through range analysis of variance analysis orthogonal tests, the optimal combination of composite flocculants was found to be $0.25 \text{ g CaCl}_2 + 0.12 \text{ g APAM} + 0.17 \text{ g PAC}$ per 100 g total mass of slurry. Based on the mechanism analysis, the flocculation process of composite flocculants was divided into five stages: charge neutralization stage, bridging stage, adsorption agglomeration stage, network sedimentation stage, and solidification enhancement stage.

Keywords: orthogonal experiment; composite flocculant; high moisture content mud; flocculation mechanism

泥浆是一种泥水混合物,主要由水、外加剂、膨润土颗粒及黏性土颗粒组成^[1]。随着城市化进程的稳步推进,各类基础设施建设正处于发展的高峰期。泥浆由于其护壁、清孔等作用被广泛应用于工程建设中,同时也产生了大量的废弃泥浆,给环境治理带来了难题^[2]。废弃泥浆主要来源于钻孔灌注桩施工、地下连续墙施工及盾构掘进施工等,其中钻孔灌注桩施工领域产生的废弃泥浆最多^[1]。这种泥浆往往含水量极高,以黏性土颗粒为主,具有高孔隙率、低承载力和高压缩性等特点,工程性质差,不能直接回收利用,自然堆放又会对环境造成较大污染。由此可见,寻找一种合适的方法快速处理废弃泥浆已刻不容缓。

目前,工程上对废弃泥浆的治理方法主要有外运自然干化法、直接排放法、絮凝固液分离法及固化就地掩埋法等^[3]。其中,外运自然干化法成本较高,对填埋场周边环境污染大;直接排放法仅适用于对周边环境无较大影响且各项排放指标均符合国家相关标准的少量废弃泥浆;固化就地掩埋法不适用于含水率较高的工程泥浆。因此,絮凝固液分离法是处理含水率较高废弃泥浆的常用方法,能较好地降低其含水率,便于后续处理。李春林等^[4]研究了聚丙烯酰胺(PAM)类有机絮凝剂对黏粒含量较高废弃泥浆脱水性能的影响,结果表明,不同种类PAM类絮凝剂对泥浆含水率有不同的影响;邱青长等^[5]通过量筒沉积试验研究了高分子聚合物对吹填淤泥沉积的影响,结果表明,高分子PAM具有良好的絮凝效果;宋苗苗等^[6]通过量筒沉积试验研究了钙质絮凝剂对含水率较高的吹填淤泥自重特

性的影响,结果表明,钙质絮凝剂会减少沉积稳定时间,而不同的絮凝剂性质对沉积稳定沉降量有不同的影响。总之,有关絮凝剂处理废弃泥浆的研究并不少见,但大多是针对单一絮凝剂的研究。

对于复合絮凝剂的研究,Zhang等^[7]通过正交试验,找出了复合絮凝剂阳离子型聚丙烯酰胺(CPAM)、阴离子型聚丙烯酰胺(APAM)和聚合氯化铝(PAC)处理污泥的最佳配比;耿朋飞等^[8]通过正交设计,研究了复合絮凝剂(粉煤灰、十二烷基硫酸钠等)对泥浆脱水性能的影响。但这些研究所用泥浆的含水率多在50%~100%之间,对于更高含水率泥浆的复合絮凝剂鲜有研究。

常见的絮凝剂包括有机絮凝剂和无机絮凝剂。钙质絮凝剂如(CaCl_2)具有物美价廉、环境友好等优点;APAM具有絮凝效果好、环境友好等优点;PAC虽然单独添加的絮凝效果不太明显,但有助于其他絮凝剂发挥作用^[9]。

笔者通过正交试验,找出处理高含水率泥浆(含水率约为200%)复合絮凝剂 CaCl_2 、APAM 和 PAC 的最佳配比;并通过试验结果及 SEM 微观分析研究复合絮凝剂对高含水率泥浆脱水性能的影响及絮凝机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 工程废弃泥浆

试验所用废弃泥浆取自甬台温高速至沿海高速温岭联络线工程的钻孔灌注桩施工过程,施工孔号为ZKS147;该区域为海积平原区,系温黄平原,

以细粒土为主,因此取样具有一定代表性。泥浆的基本物理性质见表1。根据《土的工程分类标准》^[10],该泥样属于高液限黏土(CH)。级配曲线如图1所示。由图1可知,不均匀系数 $C_u=8.35>5$,但曲率系数 $C_c=0.73<1$,因此泥样级配不良;黏粒的含量约为33%,粉粒的含量约为65%,砂粒的含量约为2%,即粒径小于75 μm的颗粒含量约占98%,是一种典型的细粒土,其中,约80%的颗粒粒径小于絮凝临界粒径30 μm^[11],可以用于絮凝试验研究。

表1 泥浆基本性质

Table 1 Basic properties of mud

含水率/%	液限/%	塑限/%	塑性指数	液性指数	有机质含量/%
203.8	71.6	30.2	41.4	4.2	3.45

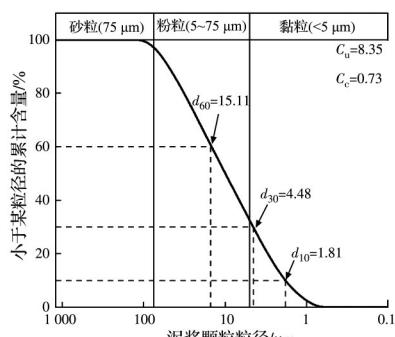


图1 泥浆试样累计曲线

Fig. 1 Accumulation curve of mud sample

1.1.2 化学试剂

无水氯化钙(CaCl_2)来自天津市北辰方正试剂厂,化学纯;阴离子型聚丙烯酰胺(APAM)来自巩义市新奇聚合物有限公司, $M_r=1800$ 万,白色粉末,溶解时间45 min;聚合氯化铝(PAC)来自巩义市新奇聚合物有限公司,盐基度85.1%,氧化铝质量分数30.0%;试剂的外观照片如图2所示。



图2 化学试剂外观照片

Fig. 2 Appearance photos of chemical reagents

1.1.3 试验仪器

100 mL塑料量筒17个,顶置式搅拌机(IKA EUROSTAR 200),防水电子天平(FA2004E(N)),扫描电子显微镜(EVO18),pH计(PHS-3C),玻璃棒和保鲜膜若干。

1.2 试验方法

1.2.1 泥浆初始含水率的测定

根据《土工试验方法标准》^[12],由泥样有机质含量小于5%可知,可采用烘干法测定含水率。将试样盒放在电子天平上,称取质量 m_0 ,取泥样20 g左右于称量盒中,立即盖好盒盖,记录读数 m_1 ;揭开盒盖放入烘箱中,保持温度105 °C稳定,10 h后拿出称量盒,盖上盒盖,待冷却至室温后称量质量 m_2 ,则泥样含水率计算公式为

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \quad (1)$$

式中: w 为泥样含水率; m_0 为盒子的质量; m_1 为初始泥样和盒子总质量; m_2 为烘干后泥样和盒子的总质量。

分别进行3组平行试验,取算术平均值。

1.2.2 正交试验设计

为了通过尽量少的试验次数找到3种絮凝剂的最优组合,采用正交试验方法。根据预试验确定各絮凝剂的掺量,如表2所示,其中,絮凝剂掺量为絮凝剂质量与泥浆总质量的比值。

表2 试验因素水平表

Table 2 Levels of experiment factors

水平	$\text{CaCl}_2/\%$	$\text{APAM}/\%$	$\text{PAC}/\%$
1	0.15	0.12	0.11
2	0.25	0.15	0.13
3	0.35	0.18	0.15
4	0.45	0.21	0.17

试验设计3因素4水平正交试验,即 $L_{16}(4^3)$,同时设置空白对照组^[13],如表3所示。

具体正交试验过程如下:

1)取桶装泥浆,上下晃动,左右摇动,避免试验过程中桶装泥浆沉底,造成含水率的变化,故需一次性取够试验泥浆,待桶装泥浆混合均匀后,沿着杯壁缓缓倒入大烧杯中待用。

2)将2 000 mL塑料量杯放在电子天平上清零后,沿着杯壁缓缓倒入试验泥浆(可用玻璃棒引流),直至天平读数约为300 g。在取泥浆前可人工搅拌大烧杯中的泥浆,以防泥浆沉底。

3)根据所取试验泥浆实际量和表3的正交试验设计掺量百分比,计算所需试剂的质量。用药匙挖取试剂后,放在称量纸上,用防水电子天平分别称量对应的质量,为减少无水氯化钙与空气之中水分的接触时间,可选择最后称取。

4)将称量的试剂与试验泥浆混合,用搅拌机搅匀。设置顶置式搅拌机,转速600 r/min,时间1 min。

5)沿着量筒壁(尽量避开刻度位置,以便后续

表3 正交试验设计表

Table 3 Orthogonal experimental design

编号	$\text{CaCl}_2/\%$	APAM/%	PAC/%
T1	0.15	0.12	0.11
T2	0.15	0.15	0.13
T3	0.15	0.18	0.15
T4	0.15	0.21	0.17
T5	0.25	0.12	0.13
T6	0.25	0.15	0.11
T7	0.25	0.18	0.17
T8	0.25	0.21	0.15
T9	0.35	0.12	0.15
T10	0.35	0.15	0.17
T11	0.35	0.18	0.11
T12	0.35	0.21	0.13
T13	0.45	0.12	0.17
T14	0.45	0.15	0.15
T15	0.45	0.18	0.13
T16	0.45	0.21	0.11
K	0	0	0

注:试验温度为16℃;相对湿度为30%。

观察)将搅拌后的泥浆缓缓倒入100 mL塑料量筒中,使得泥浆液面与刻度线100 mL齐平。为防止上层清液水分的蒸发,需用保鲜膜覆盖塑料量筒的敞口段。

6)所有试验组均需按步骤2)~5)操作,待所有

试验量筒准备就绪,可轻晃所有塑料量筒,以减少称量试剂、搅拌泥浆等步骤引起的时间差造成的沉降误差。轻晃后开始计时,待其自然沉降,絮凝时间为48 h,并按一定时间间隔记录泥水界面对应读数。

7)48 h后将保鲜膜拆除,用注射器吸取上清液,测试pH值,取絮凝效果较好组的底泥,晒干、过筛,通过扫描电子显微镜观察微观结构。

1.2.3 脱水量与清液pH值的测定

脱水量是评价泥浆絮凝好坏最直接的指标,脱水量越大说明絮凝效果越好,常用泥水分界线的变化来反映;pH值为排放污水质量是否合格的重要指标,pH值宜在7左右,故选取脱水量和pH值作为评定试验结果的指标。间隔一定时间读取泥水界面最低处对应读数,初始泥浆总体积减去读数即为泥浆脱水量;停止计时后,分别取少量清液,用pH计测试清液的pH值。

2 试验结果与分析

2.1 絮凝效果分析

添加 CaCl_2 -APAM-PAC复合絮凝剂后,泥浆絮凝沉降试验照片如图3所示,相隔一定时间记录泥水分界面对应读数,得到脱水量随时间变化的关系。试验过程中脱水量随时间变化如图4所示。

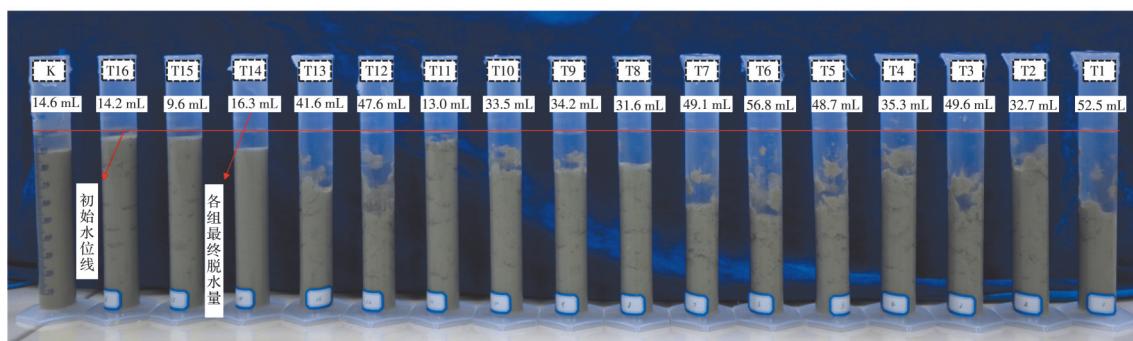


图3 添加复合絮凝剂后泥浆沉降结果

Fig. 3 Sedimentation results of mud after adding composite flocculants

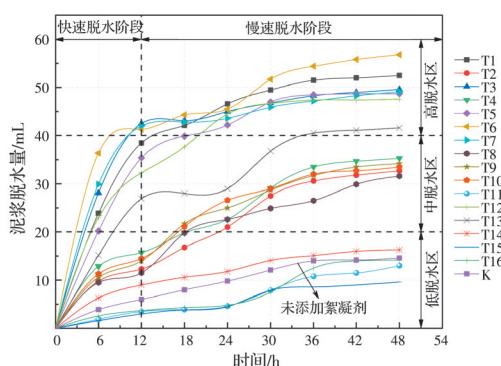


图4 脱水量变化曲线

Fig. 4 Dehydration change curves

由图4可知,脱水量随絮凝剂加入时间不断增大,根据最终脱水量及脱水速率的变化规律,可将整个絮凝脱水过程划分为3分区和2阶段:高、中、低脱水区和快速脱水、慢速脱水阶段。初始阶段,絮凝剂的加入对脱水影响显著,脱水量呈直线上升趋势。但随着时间的增加,各试样的脱水曲线出现较为明显的差异,其中,高脱水区曲线在12 h时脱水量也较高,即符合快速脱水的要求。从开始絮凝到试验结束,高脱水区的最终脱水量分别为52.5(T1)、49.6(T3)、48.7(T5)、56.8(T6)、49.1(T7)、47.6(T12)、41.6(T13)mL/(100 mL)泥浆,可以看

出, T6 的累计脱水量最大, 与 T13 相比, 提高了 36.5%。

2.2 正交试验结果分析

多指标正交试验问题一般有两种处理方法, 即综合评分法和综合平衡法, 综合评分法是根据各指标的权重关系确定一个综合指标, 进而将多指标问题转化为单指标问题, 对测试结果进行综合评估。但由于综合指标的具体数学表达式往往难以确定, 因此评定结果往往缺乏公平性; 综合平衡法是先找出各个指标的最优解, 而后兼顾各个指标, 确定最优组合^[14]。试验采用综合平衡法, 并结合方差分析和极差分析处理相关数据。首先假设 3 种絮凝剂对相互的絮凝过程没有交互作用; 试验误差相互独立且遵循正态分布, 将试验结果分解为平均水平、3 种水平效应与误差值的线性叠加, 建立线性模型^[14]。

2.2.1 极差分析

极差分析可以直观地比较各影响因素对絮凝结果好坏的影响程度以及同一因素下的最佳水平, 从而可以找到最优的絮凝剂组合。以 48 h 脱水量为指标, 试验结果见表 4; 以 48 h 时上清液 pH 值为指标, 试验结果见表 5; 考虑到快速絮凝的情况, 同时选取 12 h 时脱水量为指标, 试验结果见表 6。

表 4 经历 48 h 脱水量

Table 4 Dehydration after 48 h

各水平 48 h 脱水量 k 值	影响因素/mL		
	A: CaCl_2	B: APAM	C: PAC
k_1	42.53	44.25	34.13
k_2	46.55	34.83	34.65
k_3	32.08	30.33	32.93
k_4	20.43	32.18	39.88
极差 R	26.13	13.93	6.95

表 5 上清液 pH 值

Table 5 pH values of supernatant

各水平上清液 pH 值 k 值	影响因素/mL		
	A: CaCl_2	B: APAM	C: PAC
k_1	7.73	7.50	7.50
k_2	7.58	7.56	7.54
k_3	7.30	7.35	7.41
k_4	7.30	7.51	7.46
极差 R	0.43	0.21	0.11

极差 R 越大, 因素对试验结果的影响程度就越大。由表 4 可知, 对 48 h 脱水量影响因素的重要程度为 $\text{CaCl}_2 > \text{APAM} > \text{PAC}$, 最优组合为 $A_2B_1C_4$; 由表 5 可知, 上清液 pH 值影响因素的重要程度为 $\text{CaCl}_2 > \text{APAM} > \text{PAC}$, 最优组合为 $A_3B_3C_3$ 或 $A_4B_3C_3$; 由表 6 可知, 对 12 h 脱水量影响因素的重要

表 6 经历 12 h 脱水量

Table 6 Dehydration after 12 h

各水平 12 h 脱水量 k 值	影响因素/mL		
	A: CaCl_2	B: APAM	C: PAC
k_1	27.25	28.70	21.75
k_2	32.55	19.28	20.75
k_3	16.08	22.75	19.25
k_4	10.65	15.80	24.78
极差 R	21.90	12.90	5.53

程度为 $\text{CaCl}_2 > \text{APAM} > \text{PAC}$, 最优组合为 $A_2B_1C_4$ 。但 A_2 、 B_1 和 C_4 对应的 pH 值与各组中最佳 pH 值相差不大, 且根据《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)^[15], 所有排污单位污染物 pH 值应在 6~9, 试验所测所有组上清液均满足要求; A_2 、 B_1 的絮凝剂用量较少, 具有一定的经济性, 总体看来, 最佳絮凝剂组合为 $A_2B_1C_4$, 即最佳复合絮凝剂为 0.25% $\text{CaCl}_2 + 0.12\% \text{APAM} + 0.17\% \text{PAC}$ 。

2.2.2 方差分析

极差分析往往具有较大的误差, 而方差分析利用数理统计的方法大大减小了误差。

首先, 求得各因素的 k_1 、 k_2 、 k_3 和 k_4 值与总体试验均值之差的平方和, 与各自自由度的比值即为均方, 然后进行 F 检验, 具体计算公式如下:

第 i 个元素的平方和为

$$S_i = 4[(k_1^i + k_2^i + k_3^i + k_4^i)] \quad (2)$$

式中: S_i 为第 i 个元素的平方和; k_1^i 、 k_2^i 、 k_3^i 、 k_4^i 分别为第 i 个元素 1~4 水平均值与总体均值的差值的平方。

自由度计算

$$\begin{cases} f_i = \text{元素水平数} - 1 \\ f_e = \text{数据总数} - 1 - f_i \end{cases} \quad (3)$$

式中: f_i 为第 i 个元素的自由度; f_e 为误差的自由度。

第 i 个元素均方计算

$$T_i = \frac{S_i}{f_i} \quad (4)$$

式中: T_i 为第 i 个元素的均方。

48 h 上清液脱水量方差分析结果见表 7。由表 7 可知, 以 48 h 脱水量为指标可得, CaCl_2 摊量为显著性影响因素, APAM 和 PAC 为非显著性影响因素, 但由 F_{APAM} 接近 $F_{0.1}$ 可知, APAM 对指标有一定影响^[16]。由均方及平方和的大小关系可知, 对 48 h 脱水量影响因素的重要程度为 $\text{CaCl}_2 > \text{APAM} > \text{PAC}$, 与极差分析结果一致。

2.2.3 交互作用分析

方差分析和极差分析都假设 3 种絮凝剂对彼此

的絮凝过程没有影响,考虑到絮凝剂之间的交互作用,以48 h脱水量为指标,在表4中分别找到每组设计水平对应效应,求和后得到新的指标,如第1组即

将3因素的 k_1 相加,根据指标对各组絮凝效果重新排列,如表8所示。由于新指标未考虑交互作用,故与试验结果的对比能说明交互作用的强弱。

表7 经历48 h脱水量方差分析

Table 7 Analysis of variance for 48 h

方差因素	平方和	自由度	均方	F值	$F_{0.01}$	$F_{0.05}$	$F_{0.1}$	$F_{0.2}$	显著性
CaCl_2	1 641.58	3	547.19	11.5					显著
APAM	459.24	3	153.08	3.2	9.78	4.76	3.29	2.10	非显著
PAC	113.36	3	37.79	0.8					非显著
e	284.59	6	47.43						

注:一般当 $F > F_{0.05}$ 时,即认为该因素为指标的显著性影响因素。

表8 经历48 h脱水效果对比

Table 8 Comparison of dehydration effects after 48 h

类别	低脱水区	中脱水区	高脱水区
试验结果	15、11、16、14	8、2、10、9、4	13、12、5、7、3、1、6
未考虑交互作用	15、16、14、11	12、13、3、10、9	8、2、4、6、7、1、5

注:表中数字代表组号。

由表8可知,低脱水区絮凝剂之间的交互作用较弱,中脱水区和高脱水区絮凝剂的交互作用较强。在低脱水区, CaCl_2 的掺量较高,为0.35%~0.45%,且 CaCl_2 掺量的变化对脱水量的影响较大,故此阶段过量的 CaCl_2 使絮凝的促进作用降低,由图4可知,甚至会出现一定的抑制作用。在中、高脱水区,由12组和13组可知,APAM和PAC的共同作用会“缓解” CaCl_2 抑制作用,增大其脱水量;由第6组实际脱水量大于第5组且第6组APAM和PAC的水平效应均低于第5组可知,3种絮凝剂之间存在协同作用,且这种协同作用甚至大于因单一絮凝剂变化引起的效应。

2.3 SEM分析

研究絮凝作用时,可以采用扫描电子显微镜(SEM)分析的方式观察固态物质表面超微结构的形态和组成。分别取试验前原状泥浆及第6组经48 h絮凝后的底部泥浆,经过过筛和喷金处理,达到控制颗粒大小和使土样带上电荷的目的,使其可以产生荷电效应,从而使得电子扫描时图像更加稳定,最终得出试验图片。在絮凝过程前,其主要的状态如图5(a)所示,颗粒分布较为分散,没有明显

的絮团结构,此时进行泥浆处理需要的时间较长,使用复合絮凝剂对泥浆进行处理后,根据图5(b),可以明显看出,泥浆颗粒分布紧密,对应的宏观表现则是48 h脱水量明显提高;微观面貌展现出絮凝剂对于泥浆分离的显著影响,即形成明显絮团,有明显丝状结构包裹。

3 絮凝机理探讨

3.1 基本组成元素分析

对土样进行元素分析,采用EDS色散谱,可以得到土样中的元素,主要有O、Si、K,除此之外,还有F、Fe、Ca、Na、Ti等元素,由此可以得出,泥浆中明显存在着许多离子组成,主要的阳离子为 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 等。

3.2 絮凝剂的作用分析

复合絮凝剂由 CaCl_2 、APAM、PAC组成。其中,APAM的分子链中含有极性基团,能较快速地起到连接悬浮土颗粒的作用,通过吸附团聚的方式将黏土连接成絮团;APAM中主要存在阴离子基团^[17],而黏土颗粒表面带有负电荷,因此APAM的电中和作用相对较弱,即对泥浆的Zeta电位影响较小^[4];同时高分子链条可以连接泥浆中黏土颗粒,进行架桥,形成大尺寸的絮团,从而实现快速沉淀^[18-19]。在试验过程中,APAM掺量的增加会使絮凝效果降低,是因为过量的APAM悬浮液中会生成大块的絮凝体并包裹在土颗粒表面,阻碍了土颗粒的相互靠近和液体排出,该过程称之为“胶体保护”作用^[20]。PAC的作用机理与APAM相似,其长链对水中的土颗粒起桥连和电中和作用^[21]。同时,PAC

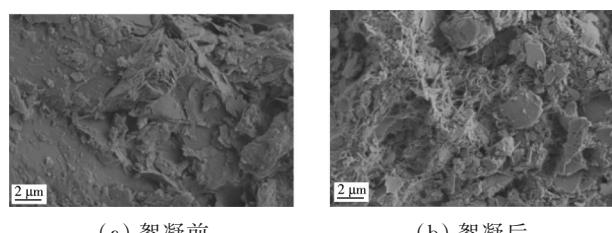


图5 SEM分析图像

Fig. 5 SEM analysis image

是常用的无机絮凝剂,加入水后自身首先会水解出 Al^{3+} 离子, Al^{3+} 离子进一步水解,产生氢离子,使溶液呈弱酸性,具有中和泥浆碱性的能力。与 APAM 单独作用相比,PAC 可以中和 APAM 用量增大时造成的碱性影响,增强泥浆的脱水能力,但当高分子絮凝剂(PAC+APAM)含量较高时,其不能充分伸展,只能包围土颗粒,因而不能充分发挥其高分子絮凝剂的优势,例如架桥作用等^[22]。且泥水明显增稠,在泥浆中生成含泥量较少的絮团,此时絮团较难形成较大比重,形成的絮团在试验条件下还会占据有限的量筒下部空间,阻碍了沉淀絮凝的发生。通过正交试验极差分析可以看出,随着 CaCl_2 掺量的增加,絮凝效果先增大后减小,这是由于黏土表面的负电荷逐渐被中和,中和的时候恰好为最佳掺量,之后钙离子的增加会使黏土表面带正电荷,同种电荷相互排斥,此时絮凝效果反而降低。由正交试验的结果分析可得,当 CaCl_2 的掺量在 0.35%~0.45% 时,其对絮凝效果有一定的抑制作用,即 CaCl_2 的浓度超过电中和的数值后,会反过来抑制反应的发生。当复合絮凝剂联合作用时, CaCl_2 会首先中和土颗粒周围的电层,促进随后的 APAM、PAC 吸附架桥作用的发生^[23]。

3.3 絮凝机理分析

对絮凝的机理进行探讨,认为其可以分为 5 个阶段,原理示意图如图 6 所示。

1) 电中和阶段。在高含水率的情况下,泥浆会形成高度分散的混合悬浮体系。 Ca^{2+} 、PAC 水解酸性产物 Al^{3+} 分别与黏土表面的负电荷实现中和,降低颗粒表面的电动位,从而减小相邻颗粒的排斥作用,使相邻颗粒拥有更大的接触可能性。

2) 架桥阶段。APAM 和 PAC 的长分子链在水中溶解、粘连、连接,长链会黏结固定在土颗粒表面上。连接若干土颗粒后成桥,桥联足够多的微粒之后,沉降速度会明显变快,能更快达到较大的比重,从而达到集体快速沉降的目的^[24]。

3) 吸附成团阶段。 CaCl_2 水解产生的带正电的氢氧化物会和 APAM 分子链中的极性基团共同吸附土颗粒,形成大絮团土颗粒,在沉降的过程中还可以吸附黏聚悬浮的土颗粒,同时,APAM 作为包裹体包裹在颗粒周围。

4) 网络沉降阶段。投加过量 CaCl_2 水解产生的氢氧化物相互黏结,在水中形成网状结构,通过物理化学作用将前两阶段形成的桥状链接物和絮团网卷扫捕,最终使这些大分子发生共聚沉降^[20]。

5) 固化增强,形成骨架。通过 SEM 图像可以看到明显的针状结晶,加入足量的氯化钙溶液之

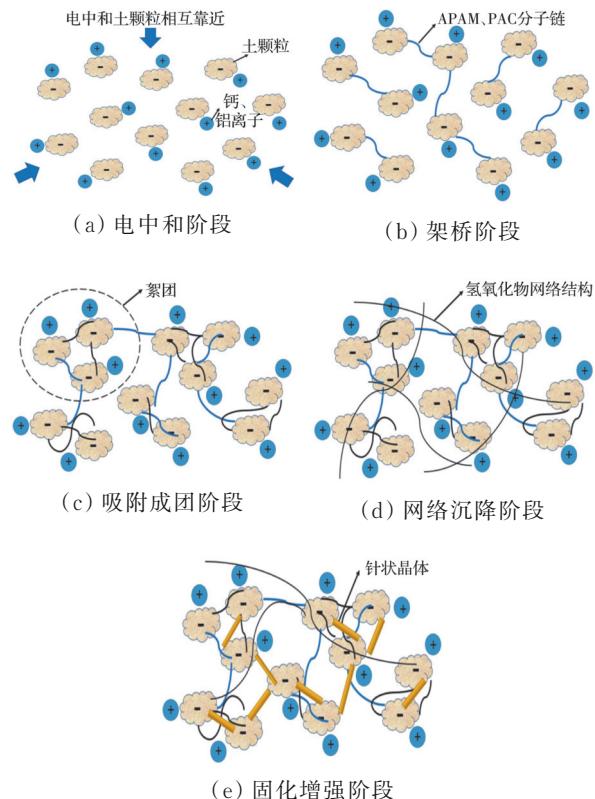


图 6 复合絮凝剂絮凝机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of flocculation mechanism of composite flocculant

后,游离的钙离子会和泥浆中的活性矿物成分发生反应,生成不溶于水的坚硬针状钙盐。这种沉淀会在泥浆中起到支撑作用,同时,钙离子与泥浆中的活性成分反应生成胶凝性物质,与 PAC 水解生成的铝胶共同作用,形成土骨架,起到填充和进一步胶结的作用。软弱的絮团强度很低,这种骨架会大大增强体系的刚度。

3.4 关于反应中存在快慢反应的分析

根据脱水量变化曲线,将絮凝反应过程分为快速反应阶段和慢速反应阶段。反应速率关系可以将动力学方程表示为

$$r = k C_A^\alpha C_B^\beta \quad (5)$$

式中: k 为反应速率常数; C_A 、 C_B 为反应物的浓度; α 、 β 为反应级数; r 为化学反应速率。

加入絮凝剂并充分溶解后,絮凝立刻发生,为快速反应阶段。随后,由于反应不断发生,絮凝剂的浓度减少,对反应速度造成了影响,反应速度减慢。

同时,絮团的形成也对反应速率造成了影响。在高分子絮凝剂发挥吸附架桥阶段,使得颗粒发生明显的聚集,对泥浆颗粒产生包裹作用,不同颗粒之间接触的可能性变低,从而影响了反应的进行。

4 结论

通过对含水率为203.8%的泥浆进行正交试验研究、方差分析和极差分析以及SEM分析,对复合絮凝剂的絮凝机理进行讨论,得出以下结论:

1)设置 $L_{16}(4^3)$ 正交试验+一组对照组,通过脱水量随时间的变化曲线发现,总体上泥浆脱水速率随着时间逐渐减小,将泥浆脱水过程分为快速脱水阶段和慢速脱水阶段,通过最终脱水量将各组划分为高脱水区、中脱水区和低脱水区。其中高脱水区组同时也具有快速脱水优势。

2)通过对正交试验结果进行极差分析和方差分析,得出复合絮凝剂最佳配比为每100 g泥浆掺量为0.25 g CaCl₂+0.12 g APAM+0.17 g PAC;以48 h脱水量、12 h脱水量和48 h时上清液pH值为指标,则3种絮凝剂按影响程度从大到小依次排列为CaCl₂、APAM、PAC;以48 h脱水量为指标, CaCl₂为显著性影响因素,APAM有一定显著性,而PAC为非显著性影响因素。

3)通过SEM分析可以发现,添加复合絮凝剂后,泥浆沉淀会产生更多的絮团,复合絮凝剂促进了泥浆土颗粒沉降。

4)通过试验结果和机理分析发现,APAM、PAC和CaCl₂三种絮凝剂存在一定的协同作用,这种协同作用甚至会强于单一絮凝剂引起的絮凝效应。

5)根据试验结果和机理分析,泥浆脱水过程分为5个阶段:电中和阶段、架桥阶段、吸附成团阶段、网络沉降阶段和固化增强阶段。

参考文献

- [1] 房凯,张忠苗,刘兴旺,等.工程废弃泥浆污染及其防治措施研究[J].岩土工程学报,2011,33(增刊2):238-241.
- FANG K, ZHANG Z M, LIU X W, et al. Pollution of construction waste slurry and prevention measures [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2011, 33 (Sup 2): 238-241. (in Chinese)
- [2] QIN X H, ZHOU Z Q, HE B, et al. Characteristics of waste mud treated by construction waste-slag based flocculation-solidification combined method [J]. Construction and Building Materials, 2023, 370: 130699.
- [3] 胡双双.浅析工程废弃泥浆现状及综合治理措施[J].四川水泥,2018(1): 80.
- HU S S. Analysis on the present situation of engineering waste mud and its comprehensive treatment measures [J]. Sichuan Cement, 2018(1): 80. (in Chinese)
- [4] 李春林,吴言坤,吕焕杰,等.PAM类有机絮凝剂对高黏粒含量废弃泥浆脱水性能影响研究[J].隧道建设(中英文),2022,42(2): 260-267.
- LI C L, WU Y K, LYU H J, et al. Influence of polyacrylamide organic flocculant on dewatering performance of waste slurry with a high content of clay particles [J]. Tunnel Construction, 2022, 42(2): 260-267. (in Chinese)
- [5] 邱青长,蔡文,颜永国.高分子聚合物对淤泥沉积影响的试验[J].水运工程,2015(3): 32-35.
- QIU Q C, CAI W, YAN Y G. Experiment on influence of macromolecule polymer on sedimentation of silt [J]. Port & Waterway Engineering, 2015(3): 32-35. (in Chinese)
- [6] 宋苗苗,王正宏,徐桂中,等.钙质絮凝剂对高含水率吹填淤泥自重沉积特性的影响[J].水利水电科技进展,2021,41(5): 22-27.
- SONG M M, WANG Z H, XU G Z, et al. Effects of calcareous flocculants on self-weight sedimentation characteristics of dredged slurry with high water content [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2021, 41(5): 22-27. (in Chinese)
- [7] ZHANG C, ZHOU C L, ZHOU Y C, et al. Study on the effect of coagulant ratio on dehydration performance of acrylic sludge [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018, 146: 012076.
- [8] 耿朋飞,孙林柱.钻孔废弃泥浆絮凝压滤脱水的研究[J].武汉理工大学学报,2014,36(7): 114-118.
- GENG P F, SUN L Z. Study on construction abandoned drilling slurry dehydration property [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 36(7): 114-118. (in Chinese)
- [9] 杨永超,尹玉苑.PAM和PAC对净水厂排泥池和污泥浓缩池絮凝沉淀效果影响的研究[J].工程建设与设计,2023(3): 163-165.
- YANG Y C, YIN Y Y. Study on the influence of PAM and PAC on flocculation and sedimentation effect of sludge discharge tank and sludge concentration tank in water purification plant [J]. Construction & Design for Engineering, 2023(3): 163-165. (in Chinese)
- [10] 土的工程分类标准:GB/T 50145—2007 [S].北京:中国计划出版社,2008.
- Standard for engineering classification of soil: GB/T 50145—2007 [S]. Beijing: China Planning Press, 2008. (in Chinese)
- [11] 王茜,朱勇辉,柴朝晖,等.河湖淤泥絮凝沉降特性试验研究[J].长江科学院院报,2020,37(1): 13-17, 29.
- WANG X, ZHU Y H, CHAI Z H, et al. Experimental research on flocculation-settling property of silt in rivers and lakes [J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2020, 37(1): 13-17, 29. (in Chinese)
- [12] 土工试验方法标准:GB/T 50123—2019 [S].北京:中国计划出版社,2019.

- Standard for soil test method: GB/T 50123—2019 [S]. Beijing: China Planning Press, 2019. (in Chinese)
- [13] FANG Y, MA B, WEIK, et al. Orthogonal experimental analysis of the material ratio and preparation technology of single-component epoxy resin for asphalt pavement crack repair [J]. Construction and Building Materials, 2021, 288: 123074.
- [14] 何为, 薛卫东, 唐斌. 优化试验设计方法及数据分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- HE W, XUE W D, TANG B. Optimal experimental design method and data analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012. (in Chinese)
- [15] 污水综合排放标准: GB 8978—1996 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- Integrated wastewater discharge standard: GB 8978—1996 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1998. (in Chinese)
- [16] WANG C H, WANG C H, PAN H D, et al. Effect of structure parameters on low nitrogen performance of burner based on orthogonal experiment method [J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2022, 39: 102404.
- [17] SZEWCZUK-KARPISZ K, KRASUCKA P, BOGUTA P, et al. Anionic polyacrylamide efficiency in goethite removal from aqueous solutions: Goethite suspension destabilization by PAM [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, 16(7): 3145-3154.
- [18] 耿朋飞, 孙林柱. 泥浆压滤脱水复合絮凝剂的实验研究[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(5): 118-122, 144.
- GENG P F, SUN L Z. Experimental study on construction waste slurry dehydration composite flocculants [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 36(5): 118-122, 144. (in Chinese)
- [19] YAO B, ZHAO D Y, GUO J, et al. Preparation and performance evaluation of hybrid polymer flocculants (PAC-PAM), and comparison experiments with other flocculants [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2022, 41(4): e13829.
- [20] 黄英豪, 吴敏, 陈永, 等. 絮凝技术在疏浚淤泥脱水处理中的研究进展[J]. 水道港口, 2022, 43(6): 802-812.
- HUANG Y H, WU M, CHEN Y, et al. Research progress of flocculation technology in dewatering treatment of dredged sludge [J]. Journal of Waterway and Harbor, 2022, 43(6): 802-812. (in Chinese)
- [21] ZHAO C F, SHAO S, ZHOU Y Y, et al. Optimization of flocculation conditions for soluble cadmium removal using the composite flocculant of green anion polyacrylamide and PAC by response surface methodology [J]. Science of the Total Environment, 2018, 645: 267-276.
- [22] 叶雅文. 钻井废泥浆化学脱水固液分离技术的研究[J]. 江汉石油学院学报(自然科学版), 1988, 10(1): 69-77.
- YE Y W. An investigation of solid-liquid separation technique for waste drilling mud using chemical dewatering method [J]. Journal of Jianghan Petroleum Institute, 1988, 10(1): 69-77. (in Chinese)
- [23] LIN Z W, ZHANG C H, HU Y F, et al. Nano aluminum-based hybrid flocculant: Synthesis, characterization, application in mine drainage, flocculation mechanism [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 399: 136582.
- [24] RUNKANA V, SOMASUNDARAN P, KAPUR P C. A population balance model for flocculation of colloidal suspensions by polymer bridging [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(1): 182-191.

(编辑 胡玲)