



天然高分子-合成高分子絮凝剂组合调理盾构泥浆工艺的脱水性能与机理研究

蒋大鹏, 竺春源, 杨琥*

南京大学环境学院, 水污染控制与资源化绿色循环全国重点实验室, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: yanghu@nju.edu.cn

收稿日期: 2026-05-01; 接受日期: 2026-06-08; 网络发表日期: 2026-09-18

江苏省基础研究计划(编号: BK20251996)资助项目

摘要 城市轨道交通等盾构施工过程中会产生大量废弃泥浆, 盾构泥浆的脱水处置是其资源化利用的关键。本文选用实验室自制的两种不同链结构阳离子淀粉改性絮凝剂(线性链, NPC-1; 支化链, NPCG-1), 分别与商业化阴离子聚丙烯酰胺(APAM)联用, 系统对比单一絮凝剂与其组合工艺的盾构泥浆脱水性能; 并结合絮体结构及流变特性等深入探究其絮凝脱水机理。相比于单一絮凝剂, 组合工艺脱水性能均得到有效提高。NPCG-1由于其独特的阳离子支化链结构, 不仅在单独调理时具有较高的脱水效果, 且其与APAM组合也展现出更佳的协同增效作用。组合工艺优良脱水性能是“电中和-黏结架桥-絮体结构强化”协同作用的结果, 阳离子淀粉改性絮凝剂通过电中和以及黏结架桥作用形成相对较小的初级絮体, 随后APAM通过其高效黏结架桥作用进一步将初级絮体聚集, 二者协同作用获得致密且抗压缩的大尺寸絮体, 并提升絮体屈服应力与结构强度, 有利于提高泥饼渗透性与结构稳定性; 而相比于单一APAM, 组合工艺还有效减少APAM用量, 提高其安全性, 并降低泥浆体系黏度, 改善泥浆流动性, 进一步提高脱水性能。本文工作为盾构泥浆高效、低成本、绿色化处置提供新思路与技术路径。

关键词 盾构泥浆, 天然高分子-合成高分子絮凝剂组合脱水工艺, 淀粉改性絮凝剂, 脱水性能, 流变特性, 协同作用机制

1 引言

随着我国国民经济和现代化建设的高速发展, 地铁等城市轨道交通需求持续增长, 盾构施工法凭借其安全可靠、技术成熟、自动化程度高等优势, 已在地铁线路及隧道等工程中得到广泛应用^[1~3]。在泥水平衡盾构施工中, 盾构泥浆是实现压力平衡与渣土排出的关键介质, 但其被土体颗粒及岩屑等污染后会转

化为废弃泥浆^[4~6], 其主要由无机黏土矿物与惰性岩屑等组成^[7]。盾构泥浆的高效脱水处置, 不仅是当地环境污染防治的需求, 也对其后续资源化利用起到重要作用^[8]。絮凝调理后辅以机械脱水, 是目前盾构泥浆脱水处理技术中相对成熟且应用最广泛的方法^[9]。絮凝剂是该工艺实现泥浆高效脱水的关键^[10]。当前盾构泥浆处理中常用的絮凝剂主要为以聚丙烯酰胺(PAM)为代表的合成有机高分子絮凝剂^[11], 但PAM类合成有机高

引用格式: Jiang D, Da C, Yang H. Dewatering performance and mechanism of the combined processes with natural and synthetic polymer flocculants in conditioning of shield slurry. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 3294–3307, doi: 10.1360/SSC-2026-0099

分子絮凝剂常因其残留单体毒性问题而造成一定环境安全隐患^[12]; 此外, 在实际应用中, 为了提高其脱水效果, 大多采用超高分子量PAM絮凝剂(>10.0 MDa), 不仅成本较高, 还会引起体系黏度升高, 泥浆流动性下降, 并致使泥浆中亲水性黏土矿物颗粒中包裹的水分无法完全释放并脱除, 而增大其深度脱水难度^[13].

近年来, 淀粉、壳聚糖、纤维素、木质素等天然高分子材料由于其具有绿色环保、可生物降解以及来源广泛等特征, 而受到广泛关注^[14-18]. 天然高分子材料经接枝共聚、醚化等手段适当改性后, 可作为新型绿色絮凝剂应用于不同污、废水的净化处理^[14-20]. 此外, 人们还尝试天然高分子絮凝剂或将其分别与无机混凝剂及骨料等组合应用于不同泥浆的脱水处置, 包括活性污泥^[21-23]及疏浚底泥^[24]等; 研究结果表明, 天然高分子絮凝剂对不同泥浆均具有絮凝脱水效果^[21-24]. 然而天然高分子絮凝剂直接应用于真实盾构泥浆脱水至今仍鲜有报道. 此外, 大多天然高分子材料分子量处于低、中水平(<1.0 MDa)^[25], 其本身高分子链易降解, 即使通过化学改性手段其分子量也很难大幅增加, 致使天然高分子絮凝剂黏结架桥絮凝作用有限, 难以生成大尺寸絮体而实现快速沉降分离, 进而影响泥浆脱水效果^[21-24].

本文选取一种性能优良且价格低廉的天然高分子材料淀粉为原料, 分别通过醚化与接枝共聚方法^[21,26], 自制了两种不同链结构的阳离子淀粉改性絮凝剂, 分别为线性链(NPC-1)和支化链结构(NPCG-1). 以江苏南京地铁10号线二期盾构工程产生的废弃盾构泥浆为处理对象, 尝试将NPC-1与NPCG-1分别与一种商业化超高分子量合成高分子絮凝剂(阴离子聚丙烯酰胺, APAM)联用, 以期改善单一絮凝剂调理时各自存在的不足. 因而详细对比NPC-1、NPCG-1及APAM单一絮凝剂与其组合工艺的泥浆脱水效果. 并基于上清液浊度、泥饼含水率(FCMC)、毛细吸水时间(CST)、泥浆比阻(SRF)、压缩系数(s)等表观絮凝脱水性能、絮体结构特性以及流变性质等, 深入探讨单一絮凝剂与组合工艺的絮凝脱水机制. 本工作可为盾构泥浆高效绿色处置提供新思路以及实验实践.

2 实验部分

2.1 实验试剂

淀粉(重均分子量 M_w 约为0.15 MDa)由滨州金汇玉

米开发有限公司提供; APAM (M_w : 14.0 MDa; 离子取代度: 30%)购自东莞凯威尔环保材料有限公司; 过硫酸铵(APS)和丙酮购自上海凌峰化学试剂有限公司; 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CTA)及[(2-甲基丙烯酰氧基乙基)三甲基氯化铵] (DMC)购自美国阿拉丁公司; 丙烯酰胺(AM)、无水乙醇、盐酸、氢氧化钠及其他化学试剂均为分析纯试剂, 购自国药集团化学试剂有限公司.

2.2 淀粉改性絮凝剂的制备与表征

2.2.1 淀粉改性絮凝剂的制备

根据本课题组此前报道^[14,21,26], 分别通过醚化与接枝共聚技术制备NPC-1及NPCG-1, 其合成路线如图1a所示. NPC-1具体制备步骤如下: 取适量淀粉搅拌并均匀分散于氢氧化钠水溶液中, 将混合液置于70 °C恒温水浴中碱化反应1 h. 碱化完成后, 通过恒压分液漏斗缓慢滴加醚化剂CTA, 滴加结束后继续70 °C下反应2 h. 醚化反应结束后, 用1.0 mol/L盐酸溶液调节溶液pH至中性, 使用无水乙醇对产物进行脱水纯化, 反复洗涤产物2~3次, 将样品置于60 °C真空干燥箱中充分干燥, 所得产物即为NPC-1^[14,21].

NPCG-1制备步骤为: 取适量淀粉搅拌并均匀分散于纯水中, 在70 °C恒温条件下糊化1 h. 糊化完成后降温至55 °C并保持恒温, 通入氮气30 min后, 加入引发剂APS, 持续通氮气搅拌反应10 min; 随后缓慢滴加一定量AM与DMC混合水溶液, 滴加完成后氮气保护55 °C反应3 h. 反应结束后, 使用丙酮对产物脱水纯化2~3次, 60 °C真空干燥箱中充分干燥, 得到产物NPCG-1^[26]. 样品均置于干燥器中密封保存备用.

2.2.2 淀粉改性絮凝剂的表征

对淀粉改性絮凝剂的分子结构进行表征, 采用Bruker IFS 66/S傅里叶红外光谱仪测定其红外光谱(FTIR), 波数扫描范围为500~4000 cm^{-1} ; 利用Bruker DRX-500核磁共振仪测定其核磁氢谱(^1H NMR), 以 D_2O 为溶剂, 频率为500 MHz. 另外, 还应用乌氏毛细管黏度计测定各絮凝剂在水溶液中的特性黏度($[\eta]$). 通过恒温水浴箱精准控温为 $(25.00 \pm 0.01)^\circ\text{C}$, 测定已知浓度下不同絮凝剂溶液的流出时间(t_0 , s); 以去离子水为溶剂, 精确测定其流出时间(t_v , s), 将絮凝剂溶液与溶剂的流出时间比值(t_0/t_v)定义为相对黏度(η_r), 并采用

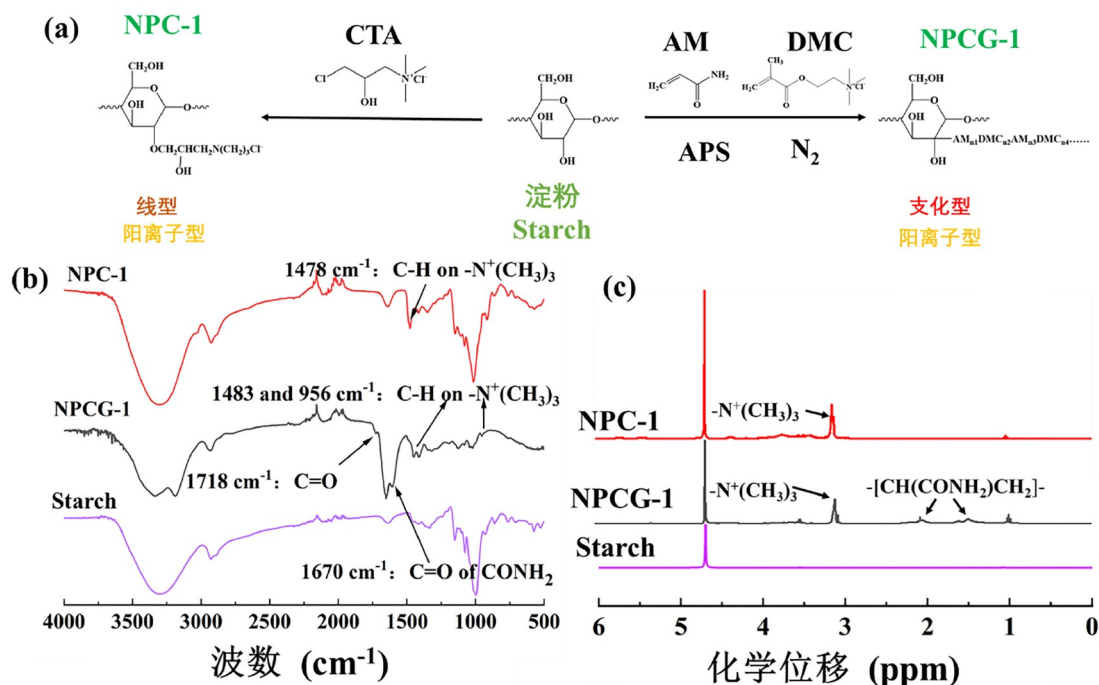


图1 (网络版彩图) (a) 淀粉改性絮凝剂的制备路线及其与淀粉的(b) 红外光谱图和(c) 核磁共振氢谱图

Figure 1 (Color online) (a) Preparation route of starch-modified flocculants and their (b) FTIR and (c) ¹H NMR spectra in comparison with starch.

一点法^[27]计算 $[\eta]$ 以评估其水中流体力学尺寸, 计算公式如式(1~3)所示,

$$\eta_r = t_0 / t_v \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

$$[\eta] = \left(2(\eta_{sp} - \ln(\eta_r)) \right)^{0.5} / C_p \quad (3)$$

式中: C_p (g/L)为絮凝剂溶液浓度, η_{sp} 为增比黏度。

2.3 盾构泥浆性质

具体实验盾构泥浆为江苏南京地铁10号线二期盾构工程中卡子门站至红花机场站产生的泥浆, 为了便于比较, 盾构泥浆含水率统一调节至95.00%; 其密度为1.03 g/cm³, pH值为8.08, 电导率为383.80 μ S/cm, Zeta电位为-12.23 mV, 泥浆内总有机质(TOC)为4.14 mg/L。经Mastersizer 2000粒度分析仪(英国Malvern公司)检测, 盾构泥浆中平均粒径小于75 μ m的颗粒占比约65.0%, 盾构泥浆中大部分固体颗粒为粉粒(5.0~75.0 μ m)和黏粒(<5.0 μ m), 难以短时间快速沉降^[7]。同时, 该泥浆中主要矿物经X射线衍射仪(美国

Thermo Fisher Scientific公司)检测, 其主要矿物成分为石英、方解石、白云母、钠长石和赤铁矿等, 其中石英占比最高, 其主要成分为二氧化硅, 其次为硅铝酸盐和碳酸钙, 赤铁矿可能是造成该泥浆呈浅红色的主要原因。

2.4 盾构泥浆絮凝调理

2.4.1 絮凝步骤

在六联TA6-1程控实验搅拌仪(武汉恒岭科技有限公司)上进行絮凝实验, 量取100 mL盾构泥浆置于250 mL烧杯中, 随后将新鲜配置的絮凝剂溶液(母液浓度均为2.0 g/L)根据实验设置定量加入到盾构泥浆中, 先在250 r/min条件下快速搅拌1 min, 随后50 r/min下慢搅10 min, 最后静置30 min。在组合投加工艺中, 考虑到APAM较高的成本以及单体毒性问题^[12], 固定APAM投加量为0.1 mg/g TSS。投加顺序通常为先投加一定量的淀粉改性絮凝剂溶液, 在250 r/min条件下快速搅拌1 min后再投加APAM, 然后同样快速搅拌1 min, 随后50 r/min下慢搅10 min, 最后静置沉降30 min。此外, 在组合工艺中保持絮凝条件不变, 将淀

粉改性絮凝剂与APAM投加顺序对调, 对比反向投加的絮凝脱水效果. 上述每组实验均重复3次, 最终结果为其平均值, 实验相对误差均小于4.0%.

2.4.2 絮凝脱水性能

(1) 浊度

絮凝调理后, 吸取烧杯中液面下2 cm处上清液, 用WGZ-200S浊度计(上海昕瑞仪器仪表有限公司)测定其浊度, 每份样品测定三次.

(2) FCMC

FCMC测定过程是: 将调理后泥浆倒入装有滤布的KWY840全自动压滤实验机(东莞凯威尔环保材料有限公司)中, 调节压力稳定至0.8 MPa, 测试时长设定为30 min, 或至泥饼出现破裂时终止试验. 试验完成后取出泥饼, 置于105 °C烘箱中烘干至恒重. 根据式(4)计算FCMC, 其中 m_0 (g)为培养皿质量, m_1 (g)与 m_2 (g)分别为烘干前后含泥饼培养皿质量, 每份样品测定三次.

$$\text{FCMC} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (4)$$

(3) CST

在盾构泥浆调理完后, 吸取5 mL泥浆样品放入Triton Electronics 304m型CST仪(英国Triton公司)测定, 记录读数, 每份样品测定三次.

(4) SRF

经絮凝调理后的盾构泥浆, 倒于放有0.45 μm滤膜的布氏漏斗内, 在0.05 MPa真空条件下进行抽滤试验. 试验过程中收集滤液至100 mL量筒, 自抽滤启动开始计时, 每隔5 s记录一次滤液体积读数, 直到时间至30 min或泥饼破裂为止, 每组均平行测定三次. SRF根据式(5)计算:

$$\text{SRF} = \frac{2PbS_a^2}{\mu\omega} \quad (5)$$

式中: P (N/m²)为抽滤操作压力; S_a (m²)为滤膜过滤面积; μ (N s/m²)为滤液动力黏度; b (s/m⁶)为滤液体积拟合曲线斜率; ω (kg/m³)表示单位体积滤液截留的固相质量.

(5) s

另外, 根据式(6), 通过测定不同压力条件下的SRF值计算压缩系数 s , 以评价泥饼的可压缩性能, 每份样品测定三次.

$$\frac{\text{SRF}_1}{\text{SRF}_2} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^s \quad (6)$$

式中: SRF_1 和 SRF_2 分别为真空抽滤压力对应 P_1 、 P_2 条件下测得的SRF值.

2.4.3 絮体结构特性

使用Mastersizer 3000粒度分析仪(英国Malvern公司)测定调理后泥浆絮体的粒径分布以及中位粒径 D_{50} , 以 D_{50} 表征絮体平均尺寸, 每份样品平行测定三次.

二维分形维数(D_2)可反映絮凝调理后泥浆絮体内部结构, 一般而言, D_2 值越大, 絮体内部结构越为紧密^[28]. 在固定放大倍数下, 用装有光学显微镜的Pentax K-m型数码相机对污泥絮体进行拍照成像^[29], 借助图像分析软件(Image pro® Plus 6.0)测量絮体特征长度(l)及投影面积(A), l 定义为连接絮体轮廓两点并通过中心点的最长距离; 并通过式(7)计算 D_2 , 每份样品测定三次.

$$A \propto l^{D_2} \quad (7)$$

2.4.4 流变实验

采用ARES-G2流变仪(美国TA公司)对盾构泥浆的流变性能进行测试分析. 测试前, 先将泥浆以100.0 s⁻¹的剪切速率进行预剪切处理, 随后在3 min内将剪切速率从300.0 s⁻¹降至0 s⁻¹开展流变性能测试, 得到流变曲线. 剪切应力(τ , Pa)与对应剪切速率(γ , s⁻¹)的比值定义为表观黏度(μ , Pa s); 当剪切速率趋近于无穷大时, 对应表观黏度即为无穷剪切黏度($\mu_{\gamma \rightarrow \infty}$, Pa s), 如式(8)与(9)所示.

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad (8)$$

$$\mu_{\gamma \rightarrow \infty} = \frac{\tau}{\gamma_{\infty}} \quad (9)$$

同时将所得流变曲线分别通过宾汉姆(Bingham)模型或赫歇尔-巴尔克利(Herschel-Bulkley)模型进行拟合可得到相关流变参数, 其数学表达式详见式(10)与(11)^[30-32].

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \gamma \quad (10)$$

$$\tau = \tau_0 + k\gamma^n \quad (11)$$

式中: τ_0 (Pa)为屈服应力, 即流体发生流动所需的最小

应力; μ_p (Pa s)为塑性黏度, 表征流体流动后的表观黏度, 其为恒定值; k (Pa s^{*n*})为稠度系数, 反映流体在流动状态下的黏性特征; n 为流变指数.

同时, 在固定频率1.0 Hz、温度25 °C条件下, 开展0.01%~300.0%范围内盾构泥浆的剪切应变扫描测试, 观测其储能模量(G')、损耗模量(G'')及复数模量(G^*)的变化情况.

3 结果与讨论

3.1 淀粉改性絮凝剂的结构表征

本文选用的合成有机高分子絮凝剂APAM为商业化产品, M_w 为14.0 MDa, 离子取代度为30%. 两种阳离子淀粉改性絮凝剂(NPC-1及NPCG-1)为实验室自制^[14,21,26], 合成路线如图1a所示. 采用FTIR与¹H NMR对两种阳离子淀粉改性絮凝剂分子结构进行表征, 如图1b, c所示. 根据图1b, 淀粉的FTIR图在982、2923和3305 cm⁻¹处出现明显的特征峰, 分别对应于C-H弯曲振动、CH₂变角振动和-OH伸缩振动^[33]. 经醚化改性后, NPC-1在1478 cm⁻¹处出现一个新特征峰, 该特征峰对应于CTA中季铵盐基团上C-H的振动吸收峰, 证实淀粉与CTA之间的醚化反应已成功发生^[34]. NPCG-1的FTIR图谱在1718、1483和956 cm⁻¹处出现新吸收峰: 1718 cm⁻¹处特征峰对应于DMC单体上的C=O伸缩振动; 1483和956 cm⁻¹处特征峰则对应于DMC单体中季铵盐的甲基C-H振动^[26,35]. 此外, 1670 cm⁻¹处的特征峰对应AM单体中-CONH₂基团的C=O伸缩振动, 为酰胺I特征峰. 上述结果证实AM与DMC单体已成功接枝到淀粉主链上^[36-38].

图1c是NPC-1及NPCG-1的¹H NMR谱图. 除淀粉自身糖环上质子在化学位移4.69 ppm处出现特征峰外, NPC-1在化学位移3.17 ppm处出现一个新特征峰, 该峰归属CTA季铵基团上甲基质子, 证实NPC-1已成功制备^[39]. NPCG-1在3.20 ppm处的特征峰对应DMC单体季铵基团的甲基质子^[14]; 化学位移为2.10和1.55 ppm处的特征峰为AM单体上亚甲基和次甲基质子^[40], 上述结果证实了NPCG-1的成功合成.

FTIR与¹H NMR表征证明两种淀粉改性絮凝剂均已成功制得. NPC-1与NPCG-1同属于阳离子型絮凝剂, 二者的主要差异在于分子链结构: NPC-1为线性链结构, 阳离子基团随机分布在糖环主链上; NPCG-1则为

支化链结构, 以淀粉为主链, 通过接枝共聚反应在主链糖环上引入AM和带有阳离子基团DMC的共聚侧链, 形成支化链结构. $[\eta]$ 是高分子的重要结构参数, 与溶液中高分子的流体力学尺寸密切相关, 可间接表征并比较其分子量, 尤其适用于主链结构相似的同系聚合物^[41]. 一般来说, 高分子 $[\eta]$ 越高, 意味着其分子链的流体力学尺寸越大, 如果是同系聚合物, 则分子量也相应越大, 同时其黏结架桥絮凝作用也越佳^[15,41,42]. 实验结果显示, APAM的 $[\eta]$ 为8.53 L/g, 远高于NPC-1和NPCG-1, 其分别为0.47与0.81 L/g. 这不仅归因于APAM具有超高分子量(M_w : 14 MDa), 其分子链上阴离子基团还使得其具有链内静电排斥作用, 促使其高分子链在水溶液中呈现更为伸展的构象, 从而进一步增大其流体力学尺寸, 最终表现为更高的 $[\eta]$ 值^[41]; 而两种淀粉改性絮凝剂制备原料淀粉, 其 M_w 仅为0.15 MDa, 且化学改性提升其分子量有限, 其 $[\eta]$ 远低于APAM; 因此, APAM应具有更为优良的黏结架桥絮凝作用^[15,42]. 而NPCG-1相比于NPC-1具有较高的 $[\eta]$, 这主要得益于接枝共聚引入的接枝链提升其分子量, 且NPCG-1特殊的阳离子支化链结构, 由于其支化链链内及链间静电排斥作用使其在溶液中呈更为伸展的空间构象, 因而相比于NPC-1具有较大的流体力学尺寸^[41].

3.2 絮凝脱水性能

3.2.1 浊度和FCMC

图2详细考察并对比NPC-1、NPCG-1、APAM及其组合调理工艺对盾构泥浆的絮凝脱水性能. 图2a~c是不同絮凝工艺调理下盾构泥浆上清液浊度与最终FCMC随投加量变化情况, 根据图2a~c, 将不同絮凝剂及其组合工艺调理下的最佳投加量及其对应絮凝脱水参数列于表1中. 盾构泥浆经上述不同絮凝剂单一及组合调理后, 其上清液浊度以及FCMC均大幅下降, 表现出优良的絮凝脱水性能, 最佳投加量下上清液浊度均低于10.0 NTU, 而FCMC降至20.82%~23.43%.

首先, 对三种絮凝剂单一调理结果进行对比, APAM及NPCG-1表现出优于NPC-1的絮凝脱水效率, 两者最佳投加量均为0.3 mg/g TSS, 低于NPC-1 (0.5 mg/g TSS), 其FCMC也较低, 但两种阳离子改性絮凝剂相比于APAM, 具有较低的上清液浊度(表1). APAM由于其超高分子量以及其链内静电排斥作用,

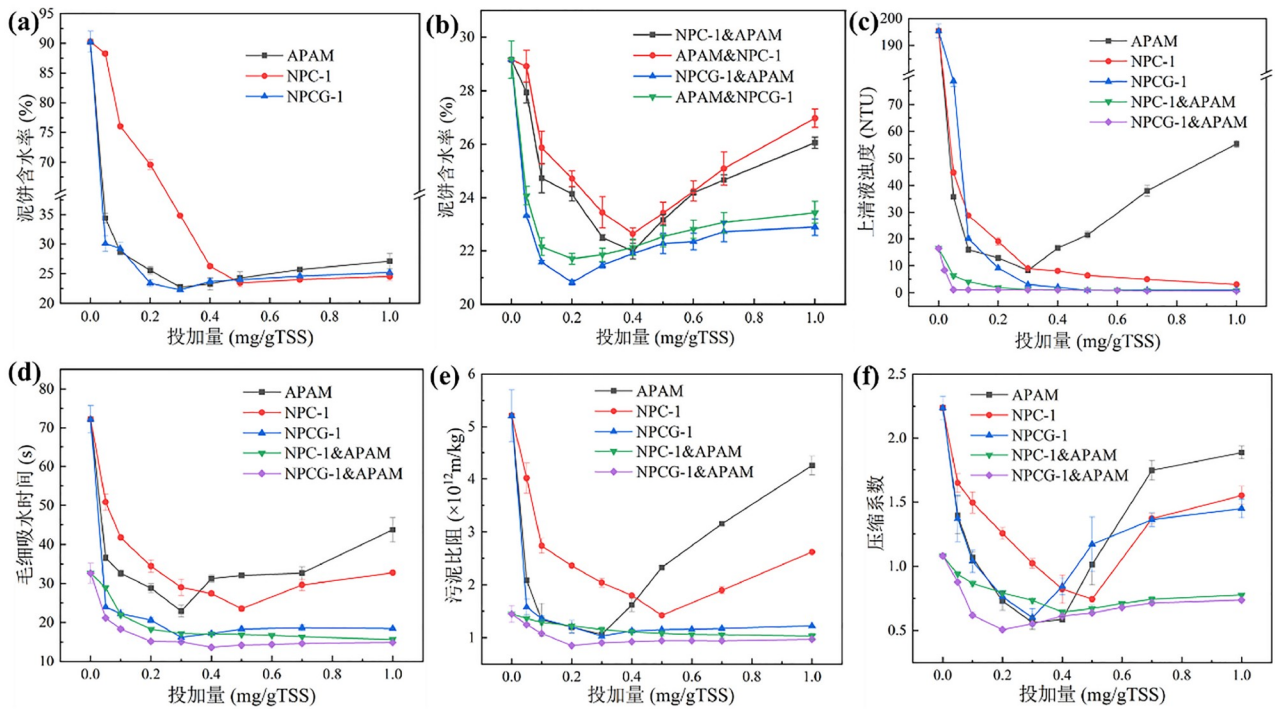


图2 (网络版彩图)盾构泥浆经不同絮凝剂及其组合工艺调理后的(a, b) 泥饼含水率、(c) 浊度、(d) 毛细吸水时间、(e) 泥浆比阻和(f) 压缩系数随投加量的变化曲线图。(b~f) 组合工艺中, APAM投加量固定为0.1 mg/g TSS, X坐标中絮凝剂投加量特指淀粉改性絮凝剂投加量

Figure 2 (Color online) Variation curves of (a, b) FCMC, (c) turbidity, (d) CST, (e) SRF, and (f) s of shield slurry after conditioning by different flocculants and their combinations under various dosages, respectively. The dosage of APAM was fixed at 0.1 mg/g TSS in combined conditioning processes, and the dosage at the X-coordinate in b~f specifically referred to the dosage of starch-based flocculants.

表1 各絮凝剂及组合工艺在最佳投加量下盾构泥浆的脱水性能与絮体特征

Table 1 Dewatering performance and floc characteristics of shield slurry with different flocculants and combined process at their optimal dosages

絮凝剂	最佳投加量 (mg/g TSS)		泥饼含水率 FCMC (%)	浊度 (NTU)	毛细吸水 时间 CST (s)	污泥比阻 SRF ($\times 10^{12}$ m/kg)	压缩系数 s	中位粒径 D_{50} (μm)	二维分形 维数 D_2
	APAM	淀粉改性絮凝剂							
APAM	0.30	—	22.73 $\pm$ 0.39	8.32 $\pm$ 0.32	22.90 $\pm$ 1.51	0.95 $\pm$ 0.01	0.56 $\pm$ 0.05	166.00 $\pm$ 12.00	1.942 $\pm$ 0.005
NPC-1	—	0.50	23.43 $\pm$ 0.61	6.39 $\pm$ 0.30	23.55 $\pm$ 0.64	1.42 $\pm$ 0.03	0.74 $\pm$ 0.01	56.80 $\pm$ 1.05	1.885 $\pm$ 0.007
NPCG-1	—	0.30	22.27 $\pm$ 0.38	3.00 $\pm$ 0.20	16.20 $\pm$ 1.13	1.03 $\pm$ 0.07	0.60 $\pm$ 0.07	63.10 $\pm$ 2.40	1.929 $\pm$ 0.009
NPC-1&APAM ^{a)}	0.10	0.40	21.99 $\pm$ 0.29	1.09 $\pm$ 0.62	17.05 $\pm$ 0.21	1.11 $\pm$ 0.06	0.64 $\pm$ 0.02	138.65 $\pm$ 0.35	1.922 $\pm$ 0.002
APAM&NPC-1 ^{b)}	0.10	0.40	22.64 $\pm$ 0.22	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NPCG-1&APAM ^{a)}	0.10	0.20	20.82 $\pm$ 0.08	1.07 $\pm$ 0.59	15.15 $\pm$ 0.49	0.85 $\pm$ 0.03	0.51 $\pm$ 0.01	148.75 $\pm$ 1.20	1.949 $\pm$ 0.005
APAM&NPCG-1 ^{b)}	0.10	0.20	21.71 $\pm$ 0.21	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

a) 投加顺序为先投加NPC-1或NPCG-1, 再投加APAM; b) 投加顺序为先投加APAM, 再投加NPC-1或NPCG-1; N.D.: 未检测 (not determined)

其具有较大的流体力学尺寸和 $[\eta]$ 以及高效的黏结架桥絮凝作用, 展现出优良的泥浆絮凝脱水效果^[15,41,42]. 而两种阳离子改性絮凝剂, 尽管分子量较小, 但其阳

离子特性, 可有效作用并压缩具有负电性的泥浆胶体颗粒表面双电层, 促进其失稳聚集并沉降, 因而展现出较高的除浊效果^[21,26]. 支化链淀粉改性絮凝剂

NPCG-1絮凝脱水性能明显优于线性的NPC-1, 甚至优于APAM, 其单一调理时, 最佳投加量下FCMC和上清液浊度可分别降至22.27%和3.00 NTU(表1), 这得益于NPCG-1独特的阳离子支化链结构, 其分子链充分伸展不仅提高其流体力学尺寸, 还使得其支化链上分布的阳离子基团充分暴露, 进而可通过电中和作用与盾构泥浆中难以捕获的细小胶体颗粒有效结合, 促使其聚集沉降, 从而最大限度地实现高效除油^[26]。此外, APAM除油效果在其投加量过量时出现明显恶化(图2c), 这可能与阴离子特性有关, 而使得APAM具有显著的再稳定效应^[15,43]。

根据各单一絮凝剂实际脱水性能, 在固定APAM投加量0.1 mg/g TSS条件下, 进一步考察淀粉改性絮凝剂与APAM组合调理工艺的脱水效果。首先比较淀粉改性絮凝剂与APAM不同投加顺序对脱水性能的影响。根据图2b及表1, 在采用“先投加阳离子淀粉改性絮凝剂, 再投加APAM”的投加方式(NPC-1&APAM和NPCG-1&APAM)下, 无论是NPC-1还是NPCG-1, 相比于其对应相反顺序投加方式(APAM&NPC-1和APAM&NPCG-1), 相同投加量条件下调理后泥浆FCMC均相对较低。这种类似于“混凝-助凝”^[42]的投加工艺表现出更佳的脱水效果。因此后续组合工艺均采用“先投加阳离子淀粉改性絮凝剂, 再投加APAM”的投加方式。

此外, 与单一絮凝剂调理相比, NPC-1&APAM和NPCG-1&APAM组合调理工艺的脱水以及除油效果均得到显著提高(表1), 实现优势互补, 在NPC-1和NPCG-1投加量分别为0.4 mg/g TSS及0.2 mg/g TSS时, 泥饼FCMC和上清液浊度可分别降至20.82%~21.99%及1.07~1.09 NTU。这显然是两种不同絮凝剂协同作用的结果, 阳离子淀粉改性絮凝剂先通过电中和作用压缩泥浆中胶体颗粒表面双电层, 使其失稳聚集; 随后, APAM通过其高效黏结架桥作用进一步促进泥浆颗粒聚集, 实现快速絮凝沉降及脱水作用。图2b, c及表1显示NPCG-1&APAM组合效果优于NPC-1&APAM, 这与NPCG-1因拥有独特阳离子支化链结构而具有更为高效的絮凝脱水作用有关。

3.2.2 CST, SRF和s

CST和SRF是评估调理后泥浆水分迁移特性与过滤性能的重要指标^[44,45], 而s是评价泥饼抗压缩性能的

重要参数^[46]。图2d~f是盾构泥浆经不同絮凝工艺调理后的CST, SRF及s随投加量变化情况, 根据图2d~f, 表1汇总了不同絮凝剂及其组合工艺最佳投加量下的CST、SRF及s。结果与前述上清液浊度和最终FCMC一致(图2a~c), 不同絮凝剂调理工艺均能有效降低CST, SRF及s。对于三种单一絮凝剂调理工艺, 经APAM及NPCG-1调理后泥浆的过滤性能及最终泥饼的抗压缩性均优于NPC-1, NPCG-1由于其独特的阳离子支化链结构, 表现出与APAM相当, 甚至更为优越的调理性能。特别是CST, NPCG-1在最佳投加量下, 其CST仅为16.20 s, 显著低于APAM (22.90 s)。这可能是APAM在泥浆中流体力学尺寸较大, 会在一定程度上提高泥浆黏度, 延滞了絮体间泥浆水分的迁移速率, 导致CST相对较高。盾构泥浆经不同絮凝工艺调理后的流变特性将在下文中详细讨论。此外, 在单一絮凝剂投加量过量时, 特别是NPC-1和APAM, CST、SRF和s均出现明显反向上升的现象(图2d~f), 说明在絮凝剂过量条件下絮凝效果下降导致泥饼抗压缩性及渗透性恶化。这可能是上述离子型絮凝剂投加过量时, 与泥浆颗粒作用发生聚集, 所形成的絮体内部具有较高的净电荷, 其静电排斥作用使得絮体内部结构相对松散, 进而影响泥饼的可压缩性, 导致CST、SRF和s均升高。

此外, 相比于单一絮凝剂调理, 两种组合工艺均有效提高泥浆过滤效率以及泥饼抗压缩性能。表1显示经最佳组合絮凝工艺NPCG-1&APAM在最佳投加量下调理后的CST, SRF及s可进一步下降至15.15 s、 $>0.85 \times 10^{12}$ m/kg及0.51。这可能与形成粗大紧密的絮体结构有关, 进而在机械压滤过程中可有效抵抗外部压力, 形成具有较高结构强度及抗压缩性能的泥饼, 在压滤过程中仍能较好地保留内部的排水孔隙, 为水分渗透排出提供通畅通道, 从而实现高效脱水^[44~46]。

3.3 絮体结构特性

上节研究结果表明泥饼的可压缩性与渗透性对泥浆脱水性能至关重要, 絮凝调理过程中产生絮体的结构特性无疑对其经压滤后形成泥饼的结构特征具有显著影响^[21,22,28]。因而本节对泥浆经不同絮凝工艺调理后形成的絮体结构进行详细考察。图3为盾构泥浆经单一絮凝剂及其组合工艺调理后絮体平均粒径 D_{50} 及 D_2 随投加量的变化曲线, 根据图3, 将最佳絮凝剂投加量下的 D_{50} 以及 D_2 列于表1。结果显示, APAM由于其超

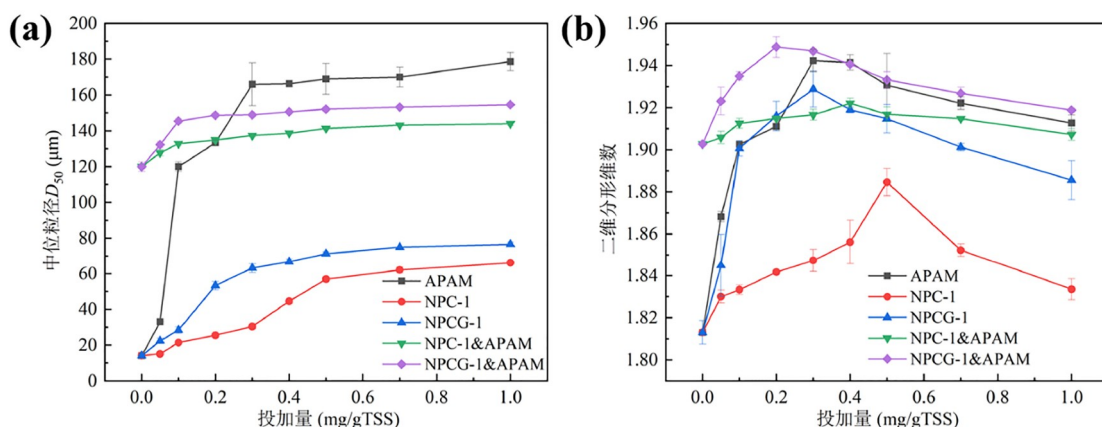


图 3 (网络版彩图)盾构泥浆经不同絮凝剂及其组合工艺调理后的(a) D_{50} 和(b) D_2 随投加量的变化曲线图. 组合工艺中, APAM 投加量固定为0.1 mg/g TSS, X坐标中絮凝剂投加量特指淀粉改性絮凝剂投加量

Figure 3 (Color online) Variation curves of (a) D_{50} and (b) D_2 of shield slurry after conditioned by different flocculants and their combinations under various dosages, respectively. The dosage of APAM was fixed at 0.1 mg/g TSS in combined conditioning processes, and the dosage at the X-coordinate specifically referred to the dosage of starch-based flocculants.

高分子量及链内静电排斥作用, 使其具有较大的流体力学尺寸以及高效的黏结架桥絮凝作用, 在其最佳投加量下, 形成的絮体尺寸 D_{50} 为166.00 μm, 远高于NPC-1与NPCG-1絮凝后形成的絮体尺寸, 其分别仅为56.80 μm及63.10 μm. 此外, APAM高效的黏结架桥絮凝作用使其形成的絮体还具有较高的 D_2 值(1.942), 说明该泥浆经APAM絮凝处理后获得的絮体不仅尺寸粗大, 内部结构也较为紧密, 这有助于其在机械脱水过程中, 形成结构稳定的泥饼, 其在外界压力作用下不易坍塌, 能有效保留其内部的排水孔道, 提高泥饼渗透性及脱水性能^[28].

而两种阳离子淀粉改性絮凝剂分别与APAM组合调理后, 相比于NPC-1与NPCG-1分别单独絮凝调理, 其形成絮体的尺寸及致密程度均得到有效提高. 根据表1, 经NPC-1&APAM及NPCG-1&APAM调理后 D_{50} 分别增大至138.65及148.75 μm, 而 D_2 值则分别提高至1.922及1.949, 充分体现了二者间的协同增效作用. 絮体结构的改善, 不仅改善其絮凝沉降效率, 还有效提高泥浆过滤效率、泥饼抗压缩性能以及最终的泥浆脱水效果(图2). 此外, 图3显示无论是单一絮凝剂还是组合工艺调理, 絮体尺寸在絮凝剂投加量过量时并没有明显变化, 而 D_2 却有一定程度的下降. 这可能是上述离子型絮凝剂投加过量时, 所形成的絮体内部存在过量电荷导致静电排斥作用, 使得絮体内部结构变得相对松散, 致密性降低, 从而表现为 D_2 下降. 絮凝剂过量

时, 絮体 D_2 的下降进一步影响最终形成泥饼的可压缩性, 这一结果与图2中絮凝剂过量时CST、SRF和 s 均明显升高的结果一致. 但絮体与泥饼微观结构对泥浆脱水性能的影响还需进一步的深入研究.

3.4 流变特性

为了进一步探究单一及组合絮凝工艺的泥浆脱水絮凝机理, 考察了不同单一絮凝剂及其组合工艺在各自最佳投加量下盾构泥浆调理后的流变特性, 以及泥浆流变特性对其脱水性能影响. 图4a为不同工艺絮凝调理后盾构泥浆的流变曲线. 根据图4a和式(8), 获得不同絮凝工艺调理后泥浆表观黏度随剪切速率的变化曲线(图4b). 表观黏度是反映流体流动阻力的重要流变参数, 与絮体的结构强度、颗粒间作用力密切相关, 从而影响泥浆的脱水效率^[30]. 图4b显示在整个剪切速率测试范围内, 经APAM单独调理后的泥浆表观黏度最大, 这与APAM较大的流体力学尺寸以及其相对较高的投加量有关. 当剪切速率趋近无穷时, 表观黏度的极限值为无穷剪切黏度(式(9)), 该参数不仅能够反映泥浆在高剪切条件下的流动特性, 还能间接表征絮体的保水能力^[30]. 无穷剪切黏度越大, 通常表明絮体内部的结合水含量越大, 在脱水过程中其难以从絮体内部完全渗透排出, 从而不利于盾构泥浆的高效脱水^[47]. 表2整理了不同絮凝剂及其组合工艺最佳投加量下盾构泥浆的近似无穷剪切黏度, 可以发现, 无

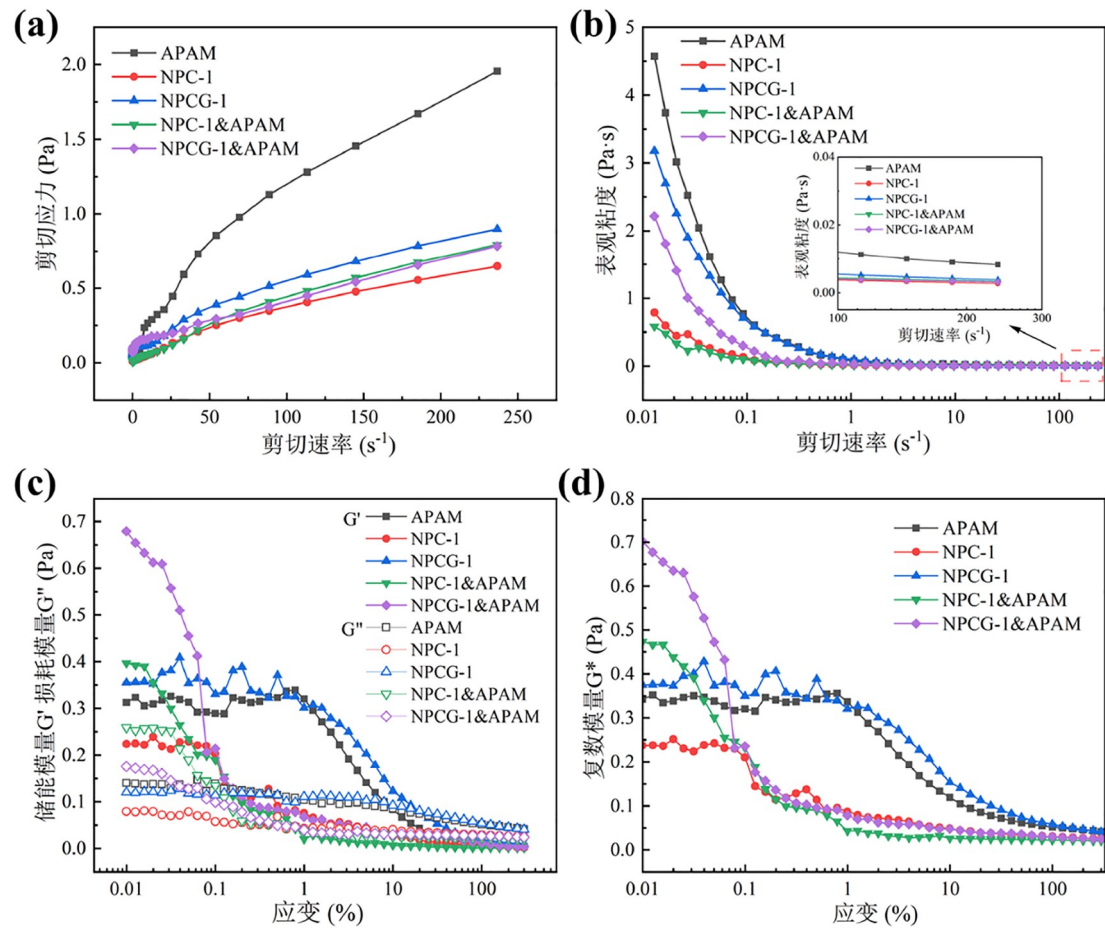


图 4 (网络版彩图)不同絮凝剂及其组合工艺最佳投加量条件下调理后盾构泥浆的流变曲线: (a) 剪切应力, (b) 表观黏度; 应变扫描曲线: (c) 储能模量与损耗模量, (d) 复数模量

Figure 4 (Color online) Rheological curves of conditioned slurries by different flocculants and their combinations at optimum dosages: (a) stress, (b) apparent viscosity; strain sweep curves: (c) G' and G'' , (d) G^* , respectively.

表 2 不同絮凝剂及其组合工艺在最佳投加量下盾构泥浆的流变实验参数和模型拟合参数

Table 2 Rheological experimental parameters and model fitting parameters of shield slurry after conditioning by different flocculants and their combined processes at their optimal dosages

絮凝剂	无穷剪切黏度 ^{a)} $\mu_{\gamma \rightarrow \infty}$ (mPa s)	Herschel-Bulkley模型				Bingham模型			储能模量 ^{b)} G' (Pa)	损耗模量 ^{b)} G'' (Pa)	复数模量 ^{b)} G^* (Pa)
		屈服应力 τ_0 (mPa)	稠度系数 k (Pa s ^{n})	流变指数 n	相关系数 R^2	屈服应力 τ_0 (mPa)	塑性黏度 μ_p (Pa s)	相关系数 R^2			
APAM	8.26	39.75	0.051	0.67	0.993	118.15	0.009	0.953	0.31	0.14	0.34
NPC-1	2.73	2.89	0.012	0.73	0.995	22.33	0.003	0.970	0.22	0.08	0.23
NPCG-1	3.80	24.56	0.018	0.71	0.992	88.33	0.004	0.964	0.36	0.12	0.38
NPC-1&APAM	3.35	23.43	0.011	0.79	0.996	20.31	0.004	0.981	0.39	0.25	0.46
NPCG-1&APAM	3.14	94.16	0.008	0.81	0.991	105.83	0.003	0.983	0.63	0.17	0.65

a) 无穷剪切黏度近似为实验能达到的最大剪切速率下(150~250 s⁻¹), 黏度变化已趋于平缓时的平均黏度值; b) G' 、 G'' 和 G^* 的模量值均取自线性黏弹区域

穷剪切黏度结果与表观黏度呈现出相似的变化规律, 其中单一APAM调理后盾构泥浆的无穷剪切黏度达到8.26 mPa s, 高于NPCG-1、NPC-1及各组合工艺. APAM引起的较高泥浆黏度会增加泥浆的流动阻力, 从而对其脱水效果产生一定不利影响^[48], 这与前文APAM调理后泥浆CST降低效果逊于NPCG-1的结论一致. 而组合工艺可有效抑制盾构泥浆无穷剪切黏度的升高, 各组合工艺调理后泥浆的无穷剪切黏度大致在3.14~3.35 mPa s范围内, 这是由于APAM与分子量较低的阳离子淀粉改性絮凝剂组合调理, 有效降低了APAM的用量: 从0.3 mg/g TSS降至0.1 mg/g TSS; 大大缓解了单一APAM因分子量过高及投加量相对较大导致的体系黏度升高, 有效兼顾了泥浆良好的流动性与泥饼较好的渗透性.

进一步应用Herschel-Bulkley模型和Bingham模型分别对图4a的流变曲线进行拟合, 其中, Herschel-Bulkley模型主要适用于假塑性流体, 黏度会随剪切速率变化^[30], Bingham模型主要适用于理想塑性流体, 流动后黏度保持恒定^[30]. 两种模型的拟合结果(包括屈服应力、稠度系数、流变指数等)汇总于表2. 可以发现, Herschel-Bulkley模型的拟合相关系数 R^2 均高于Bingham模型; 此外, Herschel-Bulkley模型拟合所得流变指数均小于1.0, 说明泥浆具有剪切变稀的流变特性^[30~32], 这与图4b中盾构泥浆表观黏度随剪切速率逐渐降低的实验事实一致. 因此, Herschel-Bulkley模型应更适于描述该盾构泥浆的流变行为. 根据Herschel-Bulkley模型拟合还得到流变参数: 屈服应力与稠度系数. 屈服应力可反映流体中絮体结构强度, 一般屈服应力越大, 表明絮体的结构强度越高, 抗变形能力越强, 需施加更大的外力才能破坏其结构; 稠度系数表征流体整体黏稠程度, 稠度系数越大, 表明泥浆整体黏度越高^[30~32]. 表2结果显示, 经单一APAM调理后泥浆屈服应力与稠度系数均高于两种阳离子淀粉改性絮凝剂, 这分别与APAM所得较高的絮体 D_2 (表1)以及较大的无穷剪切黏度(表2)结果一致. NPC-1和NPCG-1分别与APAM组合调理后, 相比于两种阳离子淀粉改性絮凝剂屈服应力得到大幅提高, 而稠度系数相比于APAM得到有效降低, 展现出优良的协同增效作用. 特别是NPCG-1&APAM组合工艺, 其屈服应力与稠度系数分别为94.16 mPa和0.008 Pa $\cdot$ s ^{n} . 表明该组合工艺产生的絮体结构强度高, 抗剪切破坏能力强, 可在压滤过

程中维持泥饼结构稳定性, 避免泥饼快速坍塌, 有效保持排水孔隙畅通^[49], 同时降低体系黏度, 保持泥浆良好的流动性, 这与其优良的泥饼渗透性与抗压缩性以及其较高的泥浆脱水性能结果一致(图2和表1).

图4c, d是经不同絮凝工艺且在最佳投加量下调理后盾构泥浆的 G' 、 G'' 及 G^* 随应变的变化情况. 模量结果可反映流体中絮体结构与脱水性能的关联. 其中, G' 主要衡量絮体结构的弹性和稳定性, 反映絮体抵抗弹性变形的能力, G' 值越高, 通常表明絮体的结构越强, 抗剪切性能越佳, 在压滤脱水过程中能够有效抵抗外界压力, 维持滤饼内部的排水通道畅通, 从而促进水分的快速渗透排出, 提升脱水效率^[50]; 而 G'' 则主要衡量絮体的黏性和流动变形能力, 反映絮体在受力过程中因黏性摩擦产生能量损耗的程度, G'' 值越高, 表明絮体的黏性越强, 在脱水过程中越易发生变形, 造成泥饼内部排水孔隙的堵塞, 阻碍水分排出, 不利于脱水^[50]. G^* 是 G' 与 G'' 的综合体现, 反映了絮体的整体抗变形能力和结构强度, G^* 值越大, 表明絮体的整体结构强度越高, 抵抗变形的能力越强^[51]. G' 和 G'' 基本不随应变变化时的应变范围为线性黏弹区域, 此时絮体结构基本保持完整, 未被破坏^[51]. 根据图4c, d, 表2整理了不同絮凝工艺在最佳投加量下调理后盾构泥浆在线性黏弹区域内的 G' 、 G'' 与 G^* , 其与经Herschel-Bulkley模型拟合得到的屈服应力与稠度系数等结果吻合. 其中, NPCG-1&APAM组合工艺调理后, 泥浆的 G' 和 G^* 均显著高于各单一絮凝剂和NPC-1&APAM组合工艺, 分别达到0.63和0.65 Pa, 展现出优良协同增效作用, 也进一步证实该组合工艺形成的絮体不仅结构致密, 还具备较强的抗变形能力, 进而有利于形成结构稳定的泥饼, 为高效脱水提供了可靠保障. 这一结果与该组合工艺此前有效提高的絮体 D_2 、屈服应力、抗压缩性能, 乃至优越的脱水效果一致(表1, 2).

3.5 协同絮凝脱水机理

阳离子天然高分子絮凝剂与APAM组合工艺相比于单一絮凝剂调理工艺, 取得了更为优良的脱水效果, 这是两者“电中和-黏结架桥-絮体结构强化”协同作用的结果, 其协同絮凝机理如图5所示. 阳离子淀粉改性絮凝剂通过电中和作用, 有效压缩盾构泥浆中胶体颗粒表面双电层, 降低颗粒间静电斥力, 促使其失稳聚集, 形成初级絮体. APAM絮凝剂由于其超高分子量具

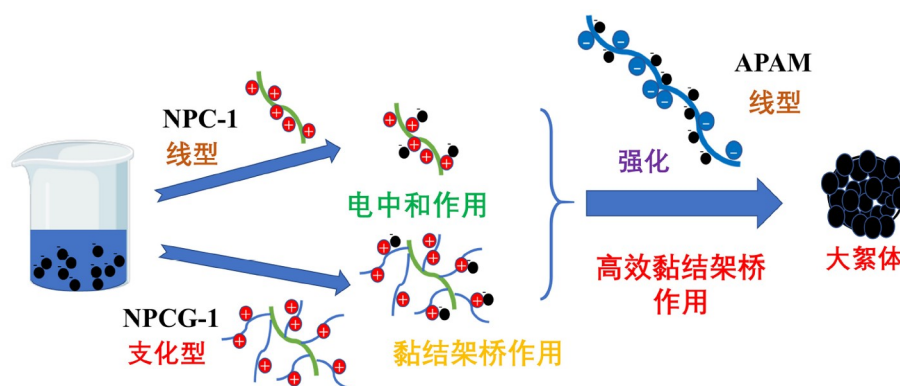


图5 (网络版彩图)天然高分子-合成高分子絮凝剂协同絮凝脱水盾构泥浆机理示意图

Figure 5 (Color online) Schematic diagram for the synergistic flocculation dewatering mechanisms of the combined processes with natural and synthetic polymer flocculants in the conditioning of shield slurry.

有较大流体力学尺寸,产生高效黏结架桥絮凝作用,可将小尺寸初级絮体有效聚集,进一步生成大尺寸絮体,并强化絮体结构。而相比于NPC-1, NPCG-1不仅单独用于调理泥浆时具有较高的絮凝脱水效果,而且与APAM组合展现出更佳的协同增效作用,这与NPCG-1独特的阳离子支化链结构有关。由于支化链链内及链间的静电排斥作用, NPCG-1高分子链在水中呈现一种更为伸展的空间构象,充分暴露其有效吸附活性位点,不仅强化自身的黏结架桥絮凝作用,还可高效捕获泥浆中胶体颗粒,形成结构更为紧密的絮体,有效减少絮体内水分,提升絮体抗压缩性能,在随后的机械压滤脱水过程中形成结构更为稳定的泥饼,维持内部排水孔隙畅通并有效降低体系黏度,保持泥浆良好的流动性,进一步强化脱水性能,形成“1+1>2”的协同脱水效果。

4 结论

本文以南京地铁10号线二期盾构泥浆为研究对象,选用实验室合成的两种阳离子淀粉改性絮凝剂NPC-1和NPCG-1及商用APAM絮凝剂,系统对比其单一絮凝剂以及APAM分别与NPC-1及NPCG-1组合工艺NPC-1&APAM与NPCG-1&APAM的脱水性能,并结合其絮体结构及泥浆流变特性深入探究其絮凝脱水机理。主要结论如下。

(1) 单一APAM絮凝调理工艺由于APAM具有超高分子量以及由其离子化特征引起的链内静电排斥作

用,使其具有较大的流体力学尺寸从而表现出高效的黏结架桥絮凝作用,有利于形成粗大且结构紧密的絮体,进而在机械压滤过程中形成结构稳定且抗压缩性能良好的泥饼,具有较高的絮体 D_2 与屈服应力,展现出优良的絮凝脱水性能;在其最佳投加量 0.3 mg/g TSS时,FCMC、浊度、CST、SRF和 s 可分别降至22.73%、8.32 NTU、22.90 s、 $0.95 \times 10^{12} \text{ m/kg}$ 及0.56。但APAM引起泥浆黏度升高会增加泥浆的流动阻力,因而有着较高的无穷剪切黏度和稠度系数,从而对其进一步深度脱水产生一定不利影响。

(2) 两种阳离子淀粉改性絮凝剂尽管分子量较低,其黏结架桥絮凝作用远低于APAM,但也均表现出良好的絮凝脱水性能,其与APAM相比具有不同的絮凝脱水机制, NPC-1与NPCG-1由于其阳离子特性,可通过电中和作用有效压缩泥浆中胶体颗粒表面双电层,使其失稳聚集沉降,展现出优良的除浊效果与脱水性能。此外,支化型NPCG-1絮凝效果显著高于线型NPC-1, NPCG-1最终脱水性能与APAM相当甚至优于APAM,在NPCG-1最佳投加量(0.3 mg/g TSS)下,FCMC、浊度、CST、SRF和 s 可分别降至22.27%、3.00 NTU、16.20 s、 $1.03 \times 10^{12} \text{ m/kg}$ 及0.60。这与NPCG-1独特的阳离子支化链结构有关,支化链链内及链间的静电排斥作用使得NPCG-1高分子链在水中呈现一种更为伸展的空间结构,充分暴露其有效吸附活性位点,不仅强化自身的黏结架桥絮凝作用,还可高效捕获泥浆中胶体颗粒,促使其聚集沉降;此外,其分子量较低对泥浆体系黏度影响不大,具有较低的无穷剪切黏度和稠度系

数可保持泥浆良好的流动性, 进而实现其高效除浊脱水性能. 但淀粉改性絮凝剂分子量较低, 黏结架桥絮凝作用有限, 产生絮体尺寸较小, 沉降效率相对较低.

(3) 阳离子淀粉改性絮凝剂与APAM组合工艺中, 采用类似“混凝-助凝”的投加方式, 即先投加阳离子淀粉改性絮凝剂, 再投加APAM, 具有更佳的絮凝脱水效果. 此外, 组合工艺絮凝脱水性能均显著优于单一絮凝剂调理工艺, 展现出“1+1>2”的协同增效作用, 实现优势互补. 其中NPCG-1&APAM组合效果最优, 固定APAM投加量0.1 mg/g TSS, 当NPCG-1的投加量为0.2 mg/g TSS时FCMC、浊度、CST、SRF和 s 可进一步降至20.82%、1.07 NTU、15.15 s、 0.85×10^{12} m/kg及0.51; 其絮体平均尺寸从单一NPCG-1调理时的63.10 μm 增大至148.75 μm , 而无穷剪切黏度和稠度系

数从单一APAM调理时的8.26 mPa s及0.051 Pa sⁿ分别降低至3.14 mPa s及0.008 Pa sⁿ. 组合工艺优良的脱水性能是“电中和-黏结架桥-絮体结构强化”协同作用的结果. 阳离子淀粉改性絮凝剂通过电中和作用, 有效压缩盾构泥浆中胶体颗粒表面双电层, 降低颗粒间静电斥力, 促使其失稳聚集, 形成初级絮体; 随后, APAM絮凝剂通过其高效黏结架桥絮凝作用, 将小尺寸初级絮体高效聚集, 进一步生成大尺寸絮体, 并强化絮体结构, 有效减少絮体内水分, 并在随后机械压滤脱水过程中形成结构更为稳定且具有优良抗压缩性能的泥饼, 维持内部排水孔道畅通, 并有效降低体系黏度, 保持泥浆良好的流动性与泥饼渗透性, 进而强化其絮凝脱水性能, 实现盾构泥浆高效深度脱水. 该组合工艺无疑在盾构泥浆脱水中具有良好的应用潜力.

参考文献

- 城市轨道交通2025年度统计和分析报告. <https://www.camet.org.cn/xytj/tjxx/789653532090437.shtml>, accessed on 2026-05-04
- Yi GL. *Tunn Constr*, 2024, 44: 927–942 (in Chinese) [易国良. 隧道建设, 2024, 44: 927–942]
- Hong KR. *Tunn Constr*, 2017, 37: 123–134 (in Chinese) [洪开荣. 隧道建设, 2017, 37: 123–134]
- Jin DL, Yuan DJ. *Rock Soil Mech*, 2022, 43: 2952–2962 (in Chinese) [金大龙, 袁大军. 岩土力学, 2022, 43: 2952–2962]
- Jin DL, Yuan DJ, Mao JH. *China J Highw Transp*, 2022, 35: 154–167 (in Chinese) [金大龙, 袁大军, 毛家骅. 中国公路学报, 2022, 35: 154–167]
- Bo L. *Tunn Constr*, 2007, 27: 66–70, 104 (in Chinese) [薄利. 隧道建设, 2007, 27: 66–70, 104]
- Zhu W, Qian YJ, Wang L, Wei B, Lu KJ, Fang ZQ, Meng LF. *Tunn Constr*, 2021, 41: 1–13 (in Chinese) [朱伟, 钱勇进, 王璐, 魏斌, 陆凯君, 方忠强, 孟立夫. 隧道建设, 2021, 41: 1–13]
- Fang K, Zhang ZM, Liu XW, Luo JC. *Chin J Geotech Eng*, 2011, 33: 238–241 (in Chinese) [房凯, 张忠苗, 刘兴旺, 骆嘉成. 岩土工程学报, 2011, 33: 238–241]
- Wu YK, Chen J, Li XD, Su XT. *Mod Tunn Technol*, 2024, 61: 229–235 (in Chinese) [吴言坤, 陈健, 李小冬, 苏秀婷. 现代隧道技术, 2024, 61: 229–235]
- Gao Y, Zhou PY, Yang X, Li Y. *Chin J Environ Eng*, 2017, 11: 5597–5602 (in Chinese) [高宇, 周普玉, 杨霞, 李阳. 环境工程学报, 2017, 11: 5597–5602]
- Li CL, Wu YK, Lyu HJ, Wang DF, Du CY, Min FL. *Tunn Constr*, 2022, 42: 260–267 (in Chinese) [李春林, 吴言坤, 吕焕杰, 王登峰, 杜昌言, 闵凡路. 隧道建设, 2022, 42: 260–267]
- Mohamed Noor MH, Ngadi N. *Environ Sci Pollut Res*, 2024, 31: 52631–52657
- Wang HF, Wang HJ, Hu H, Zeng RJ. *RSC Adv*, 2017, 7: 30274–30282
- Wu H, Liu Z, Yang H, Li A. *Water Res*, 2016, 96: 126–135
- Yang R, Li H, Huang M, Yang H, Li A. *Water Res*, 2016, 95: 59–89
- Han Z, Huo J, Zhang X, Ngo HH, Guo W, Du Q, Zhang Y, Li C, Zhang D. *Chemosphere*, 2022, 301: 134615
- Wang B, Wang SF, Lam SS, Sonne C, Yuan TQ, Song GY, Sun RC. *Renew Sustain Energy Rev*, 2020, 134: 110384
- Masina N, Choonara YE, Kumar P, du Toit LC, Govender M, Indermun S, Pillay V. *Carbohydr Polym*, 2017, 157: 1226–1236
- Mishra S, Mukul A, Sen G, Jha U. *Int J Biol Macromol*, 2011, 48: 106–111
- Zhang H, Lou T, Wang X. *J Water Process Eng*, 2023, 56: 104455
- Wei H, Ren J, Li A, Yang H. *Chem Eng J*, 2018, 349: 737–747

- 22 Hu P, Zhuang S, Shen S, Yang Y, Yang H. *Water Res*, 2021, 189: 116578
- 23 Shen S, Wei H, Pan Y, Hu P, Yang H. *Sci Rep*, 2023, 13: 402
- 24 Tang S, Huang S, Chen P, Wu Z, Zhao T. *RSC Adv*, 2024, 14: 17547–17556
- 25 Xiao J, Zhou Q. *Natural Polymer Flocculants*. Beijing: Chemical Industry Press, 2005
- 26 Liu Z, Wei H, Li A, Yang H. *Water Res*, 2017, 118: 160–166
- 27 Chen J, Xue H, Yao Y, Yang H, Li A, Xu M, Chen Q, Cheng R. *Macromolecules*, 2012, 45: 5524–5529
- 28 Chakraborti RK, Gardner KH, Atkinson JF, Van Benschoten JE. *Water Res*, 2003, 37: 873–883
- 29 Chakraborti RK, Atkinson JF, Van Benschoten JE. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 3969–3976
- 30 Eshtiaghi N, Markis F, Yap SD, Baudez JC, Slatte P. *Water Res*, 2013, 47: 5493–5510
- 31 Sozanski MM, Kempa ES, Grocholski K, Bien J. *Water Sci Technol*, 1997, 36: 69–78
- 32 Slatte PT. *Water Sci Technol*, 1997, 36: 9–18
- 33 Kizil R, Irudayaraj J, Seetharaman K. *J Agric Food Chem*, 2002, 50: 3912–3918
- 34 Li H, Cai T, Yuan B, Li R, Yang H, Li A. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 59–67
- 35 Wang JP, Yuan SJ, Wang Y, Yu HQ. *Water Res*, 2013, 47: 2643–2648
- 36 Liu H, Yang X, Zhang Y, Zhu H, Yao J. *Water Res*, 2014, 59: 165–171
- 37 Sen G, Kumar R, Ghosh S, Pal S. *Carbohydr Polym*, 2009, 77: 822–831
- 38 Rani GU, Mishra S, Sen G, Jha U. *Carbohydr Polym*, 2012, 90: 784–791
- 39 Chen XG, Park HJ. *Carbohydr Polym*, 2003, 53: 355–359
- 40 Huang M, Liu Z, Li A, Yang H. *J Environ Manage*, 2017, 196: 63–71
- 41 Flory PJ. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell University Press, 1953
- 42 Bratby J. *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment-Third Edition*. London: IWA Publishing, 2016
- 43 Zhao YX, Gao BY, Shon HK, Cao BC, Kim JH. *J Hazard Mater*, 2011, 185: 1536–1542
- 44 Chen GW, Lin WW, Lee DJ. *Water Sci Technol*, 1996, 34: 443–448
- 45 Chen Z, Zhang W, Wang D, Ma T, Bai R. *Water Res*, 2015, 83: 367–376
- 46 Lee SA, Fane AG, Amal R, Waite TD. *Separation Sci Technol*, 2003, 38: 869–887
- 47 Mewis J, Wagner NJ. *Colloidal Suspension Rheology*. Cambridge: Cambridge University Press, 2012
- 48 Wu W, Ma J, Xu J, Wang Z. *Chem Eng J*, 2021, 410: 128425
- 49 Liu J, Yu D, Zhang J, Yang M, Wang Y, Wei Y, Tong J. *Water Res*, 2016, 98: 98–108
- 50 Shrestha S, Sharma K, Chen Z, Yuan Z. *Water Res*, 2019, 167: 115089
- 51 Wang HF, Bai YN, Zhang W, Wang HJ, Zeng RJ. *ACS EST Eng*, 2021, 1: 289–297

Dewatering performance and mechanism of the combined processes with natural and synthetic polymer flocculants in conditioning of shield slurry

Dapeng Jiang, Chunyuan Da, Hu Yang*

State Key Laboratory of Water Pollution Control and Green Resource Recycling, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China

*Corresponding author (email: yanghu@nju.edu.cn)

Abstract: In urban rail transit construction, large volumes of waste shield slurry were generated. Dewatering treatment of shield slurry serves as a key prerequisite for its further resource utilization. In this study, two self-synthesized cationic starch-modified flocculants with distinct chain structures, i.e., linear (NPC-1) and branched chain (NPCG-1), were applied to combine with a commercial ultra-high molecular weight synthetic polymer flocculant, anionic polyacrylamide (APAM), respectively, in the conditioning of shield slurry. The dewatering performance of the aforementioned flocculants used individually and their combinations was systematically compared and evaluated. Combined with apparent dewatering performance, floc properties, and rheological behaviors, the flocculation and dewatering mechanisms were explored in depth. Compared with flocculants used individually, all combination processes achieved prominent improvements in dewatering performance. NPCG-1, due to its distinctly cationically branched chain structure, not only exhibited high flocculation and dewatering effects when conditioned individually, but also demonstrated superior synergistic effects when combined with APAM. The superior dewatering performance of this combined conditioning strategy was ascribed to the synergistic coupling of charge neutralization, bridging flocculation, and floc structure reinforcement. Cationic starch-modified flocculants first weakened the thickness of the electric double layer of slurry particles and obtained relatively small-sized primary flocs via charge neutralization and bridging flocculation effects. Subsequently, APAM further aggregated these previously formed primary flocs through its highly efficient bridging effect. The synergistic effects of the two flocculants contributed to the formation of dense, compression-resistant, and large-sized flocs, causing the enhancement of the yield stress and structural strength of the flocs, which was beneficial for improving the permeability and structural stability of the resultant slurry cake. In addition, compared with the conditioning by APAM individually, the combined processes effectively reduced the required dosage of APAM, improved the ecological safety, decreased the apparent viscosity of the slurry system, improved the slurry flowability, and further enhanced the dewatering performance. This work provides an innovative technical reference and feasible pathway for efficient, low-cost, and eco-friendly treatment of shield slurry.

Keywords: shield slurry, conditioning process of combined natural and synthetic polymer flocculants, starch-modified flocculant, dewatering performance, rheological properties, synergistic dewatering mechanism

doi: [10.1360/SSC-2026-0099](https://doi.org/10.1360/SSC-2026-0099)