化合物掺杂 APAM 在石灰岩制砂废水处理中的应用研究*

罗义[1],朱嘉成[1,2],钱余斌[3],张文旭[4],闫涛[2]

(1.河北建筑工程学院 市政与环境工程系, 河北 张家口市 075000;
2.中国水利水电第七工程局有限公司, 四川 成都 611730;
3.中建材新材料有限公司, 江西 九江市 332200;
4.中国农业大学 水利与土木工程学院, 北京 100083)

摘要:阴离子型聚丙烯酰胺(APAM)是矿业制砂领域应用最为广泛的絮凝剂,在其生产过程中掺入化合物的现象较为普遍,会造成 APAM 絮凝性能劣化的问题。通过开展絮凝沉降试验,系统评估氯化钠(NaCl)等5种化合物掺入对 APAM 絮凝性能的影响,采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)及化学滴定等技术表征掺杂 APAM 特性,结合成本效益分析量化掺杂行为的经济性影响。结果表明:APAM 在质量浓度为 0.1%、掺量为 24 g/t 时絮凝效果最佳;高掺量化合物(≥30%)会严重劣化 APAM 的絮凝性能,其中 NaCl 掺量为 50%时,污泥絮体中值粒径从 95.3 μm 降至 41.3 μm,降幅达 56.7%,沉降时间延长至原来的2倍以上,导致废水处理效率显著下降;建立的固含量测定-FTIR-XRD-化学滴定联用检测体系可特异性识别掺杂成分。经济性分析显示,NaCl 掺量为 50%时,可使 APAM 生产成本降至 6 150 元,利润率为 48.75%,研究结果可为制砂厂絮凝剂质量控制及水处理系统优化提供技术依据。

关键词:化合物掺杂;APAM;絮凝沉降;经济性分析

中图分类号:TD872+.5;TQ085 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2026)07-0301-09

Research on the Application of Compound Doped APAM in the Treatment of Limestone Sand-Making Wastewater

Luo Yi[1], *Zhu Jiacheng*[1,2], *Qian Yubin*[3], *Zhang Wenxu*[4], *Yan Tao*[2]

(1.Department of Municipal and Environmental Engineering,
Hebei University of Architecture Civil Engineering, Zhangjiakou, Hebei 075000, China;
2.Sinohydro Bureau 7 Co., Ltd., Chengdu, Sichuan 611730, China;
3.China National Building Material New Materials Co., Ltd., Jiujiang, Jiangxi 332200, China;
4.College of Water Resources and Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Anionic polyacrylamide (APAM) is the most widely used flocculant in the mining sand-making industry. The phenomenon of compound doping during its production is relatively common, which leads to the degradation of APAM flocculation performance. Flocculation sedimentation tests were conducted to systematically evaluate the effects of five compounds, including sodium chloride (NaCl), on the flocculation performance of APAM. The characteristics of doped APAM were characterized by using techniques such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and chemical titration. Cost-benefit analysis was employed to quantify the economic impact of the doping behavior. The results show that APAM achieves the optimal flocculation effect at a mass concentration of 0.1% and a dosage of 24 g/t. High compound dosages (≥30%) severely degrade the flocculation performance of APAM. Specifically, when the NaCl dosage is 50%, the median particle size of sludge flocs decreases from 95.3 μm to 41.3 μm, a reduction of 56.7%, and the settling time is extended to more than double, resulting in a significant decline in wastewater treatment efficiency. The established combined detection system integrating solid content measurement, FTIR, XRD, and chemical titration can specifically identify the doping components. The economic analysis indicates that 50% NaCl doping can reduce the production cost of APAM to 6 150 yuan/t,

* **收稿日期**:2025-07-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52379129);中国电建集团资助项目(DJ-ZDZX-2019-01-10);中国水利水电第七工程局有限公司资助项目(2024-925-72-36)

作者简介:罗义(1979—),男,河北保定人,硕士,副教授,主要从事工业废水处理等方面的研究。E-mail:luoyi0518@126.com

通信作者:闫涛(1994—),男,四川成都人,硕士,高级工程师,主要从事建筑工程材料等方面的研究。E-mail:747491766@qq.com

with a profit margin of 48.75%. The research results can provide a technical basis for the quality control of flocculants and the optimization of water treatment systems in sand-making plant.

Key words: Compound doping, APAM, Flocculation sedimentation, Economic analysis

0 引言

江西某砂石矿区毗邻长江水道,区位优势明显,设有"5G+智慧矿山联合创新实验室",上下游产业链较完整。在该地区的矿业生产过程中,絮凝剂的应用至关重要,其中聚丙烯酰胺(PAM)是最常用的絮凝剂。PAM是一种重要的水溶性高分子聚合物,其溶于水后形成的长分子链可在颗粒间发挥"架桥"作用,促进絮体形成[1],目前已广泛应用于污水处理、石油开采、矿山开发、农业生产和日用化工生产等众多领域[2]。PAM由丙烯酰胺(AM)单体聚合而成,目前国内采用微生物法生产的AM产能突破百万吨。常用PAM类絮凝剂包括阴离子型聚丙烯酰胺(APAM)、阳离子型聚丙烯酰胺(CPAM)和非离子型聚丙烯酰胺(NPAM)[3],其中APAM是国内PAM市场的主导产品,可作为浓缩絮凝剂满足大多数矿物的浓缩脱水需求[4]。鉴于APAM的巨大市场需求与广泛应用,其产品质量与使用成本已成为砂石企业重点关注的核心因素。市售掺杂APAM价格低廉,相较于正规厂家产品具有显著的价格优势,导致多数砂石企业对低价PAM的接受度更高。

常见掺杂剂主要包括无机化合物(氯化钠($NaCl$)、氨化铵(NH_4Cl)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、碳酸钙($CaCO_3$))和有机化合物(尿素($CO(NH_2)_2$))两类。湿法制砂行业的洗砂废水经处理后通常用作循环洗砂水,随着循环水回用次数增加,掺杂的化合物会不断富集并残留于砂石表面,不仅影响砂石品质,还会进一步影响所配制的混凝土性能。$NaCl$、NH_4Cl等含氯化合物残留过量,会导致混凝土中的氯离子超标,引发钢筋锈蚀,严重影响结构耐久性[5]。$CaCO_3$虽为惰性组分,但若骨料中混入活性二氧化硅的黏土等其他杂质,长期循环后可能诱发碱-碳酸盐反应(ACR)[6-8],进而导致混凝土膨胀开裂,造成结构破坏。$CO(NH_2)_2$本身对混凝土影响较小,但残留过量会抑制混凝土早期强度发展[9]。

目前,机制砂品质控制主要聚焦于粒形、压碎值、级配等物理指标[10],却普遍忽视絮凝剂组分变化对砂石质量的长期潜在危害。现有研究针对掺杂APAM的系统鉴别方法及其絮凝效率衰减规律的研究仍较为薄弱。本研究通过系统评价不同化合物掺杂对APAM絮凝性能的影响,揭示掺杂导致的APAM性能劣化规律,建立经济高效的快速检测体系,为砂石企业平衡成本与质量提供了理论支撑,推动行业建立更完善的絮凝剂质量评估标准。

1 试验材料与方法

1.1 试验药剂与仪器

试验药剂:$NaCl$、NH_4Cl、Na_2SO_4、$CaCO_3$(分析纯)、$CO(NH_2)$(分析纯)、APAM(相对分子量1 400万~1 600万)。

试验仪器:磁力搅拌机、电热鼓风恒温干燥箱、电子天平(精度0.000 1 g)、激光粒度仪(65L-3000)、X射线衍射仪(PANalyticalXPertPRO)、傅里叶红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iS20)等。

1.2 试验方法

1.2.1 絮凝沉降试验

称取APAM、CPAM、NPAM絮凝剂各0.1 g,分别溶于100 mL蒸馏水中,磁力搅拌至完全溶解,确保现配现用[11]。量取250 mL废水于量筒中,首先将絮凝剂以23 g/t的掺量进行预试验;然后通过梯度添加试验确定该废水的最佳絮凝剂掺量,并以此为对照组;最后通过单因素絮凝沉降试验,系统分析不同化合物掺量对APAM絮凝性能的影响。

1.2.2 絮凝剂的鉴别试验及经济性分析

将氯化钠、氯化铵、无水硫酸钠、碳酸钙、尿素与APAM按不同质量比复配,配制化合物掺量分别为1%、10%、20%、30%、40%、50%的掺杂絮凝剂,采用恒温干燥箱检测其固体物含量变化。

对掺杂絮凝剂开展鉴别试验,探寻快速精准的检测方法;常规方法难以鉴别的组分,可结合傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)进行定性分析。

砂石行业废水处理的刚性需求与成本压力,导致掺杂APAM在市场中广泛流通;其利润空间主要源于外部成本转嫁,且随监管力度加大而显著压

缩。通过量化分析不同掺杂剂的经济性,揭示化合物掺量与成本效益的非线性关系,为掺杂 APAM 的经济性评估提供数据支撑。

2 试验结果与讨论

2.1 絮凝沉降试验

2.1.1 砂石废水组成

试验废水为取自江西某矿区砂厂的生产废水。首先对废水中的固体物进行粒度分析,确定颗粒粒度分布情况,结果如图 1 所示,再对废水固体颗粒进行 XRD 分析,明确其矿物组成,结果如图 2 所示。

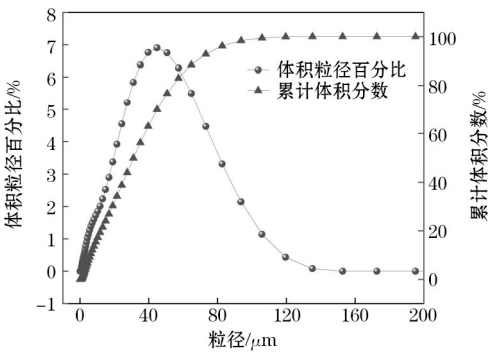


图 1 废水中固体物的粒径分布

Fig.1 Particle size distribution of solid in the wastewater

激光衍射粒度分析表明,该砂厂废水中的颗粒粒径呈单峰分布,中值粒径(D_{50})为 35 μm,90%的颗粒粒径在 5～120 μm 的范围内,累计体积分数曲线显示 50%的颗粒小于 35 μm。

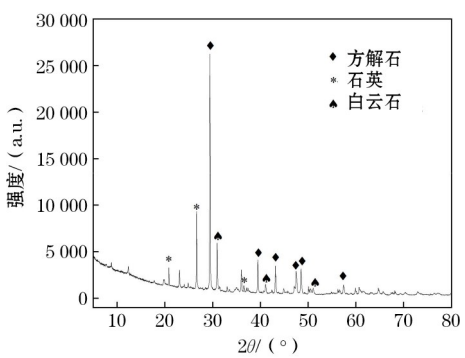


图 2 废水中矿物 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of minerals in the wastwater

X 射线衍射分析表明,废水中主要矿物相为白云石(特征峰 2θ 分别为 31.0°(104 晶面)、50.5°(116 晶面),占比约 18%)、方解石(主峰 2θ=29.4°(104 晶面),占比约 32%)和石英(特征峰 2θ=26.6°(101 晶面),占比 28%),三者合计占晶体组分的 78%,其余为黏土矿物及微量金属氧化物。微米级石英颗粒与碳酸盐矿物白云石共存,二者的密度差异较小,对传统沉淀工艺的处理效率提出了挑战,需采用多级分离技术提高处理效率。此外,碳酸盐含量高,表明管道中可能存在碱度驱动结垢风险,需加强巡检并定期在下游工艺中投加阻垢剂[12]。

2.1.2 不同絮凝剂的选型

基于前期研究,石灰岩制砂废水通常适配 APAM,为进一步验证其适配性,开展絮凝剂选型试验,结果如图 3 所示。

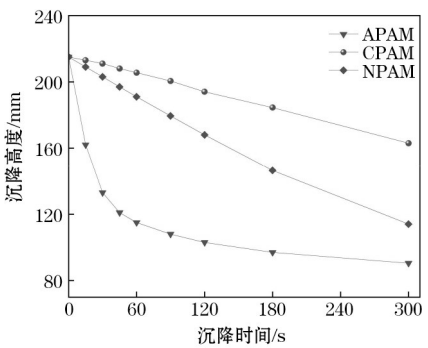


图 3 絮凝剂选型结果

Fig.3 Flocculant selection results

石灰岩颗粒与 APAM 作用形成的絮体在初始 60 s 内沉降速率最快,表明 APAM 在颗粒表面吸附量较多,具备快速絮凝能力[13],APAM 的高效性源于其阴离子链与废水中带正电性颗粒表面的电荷中和作用,促进絮体快速形成。已有研究表明,APAM 分子链在酸性条件下具有收缩构象,在碱性条件下具有伸展构象[14]。而该石灰岩洗砂废水多呈碱性,因此该砂厂废水适宜采用 APAM 处理,其对微细粒径石灰岩废水的絮凝沉降效果最佳。CPAM 虽具有阳离子特性,但因废水颗粒表面电荷分布不均,部分絮体松散、沉降速率最小;NPAM 缺乏电离基团,主要依赖分子链缠结作用,沉降速率相对较小。

2.1.3 絮凝剂掺量对絮凝沉降的影响

经检测,该砂厂洗砂废水平均密度为 1.08 kg/m^3,平均固体含量为 14.65%,将 APAM 配制为质量浓度为 0.1%的水溶液,在室温 20 ℃下依次对絮凝剂开展梯度添加试验,絮凝结果如图 4 所示。

由图 4 可知,絮凝剂掺量与沉降性能呈显著相关性。随着絮凝剂掺量逐步增加,沉降速率逐渐加快,并在 24 g/t 时出现明显拐点。在该掺量下,体系沉降高度最小、沉降时间最短,表明此时絮体结构最优,沉降动力学性能最佳。胶体的质量浓度对脱

稳所需絮凝剂掺量有重要影响,二者之间存在近似化学计量的关系[15],掺量偏离 24 g/t 均会导致絮凝性能下降,具体表现为低掺量下颗粒聚集不完全或高掺量下聚合物链饱和吸附,引发胶体颗粒的保护现象[16]。

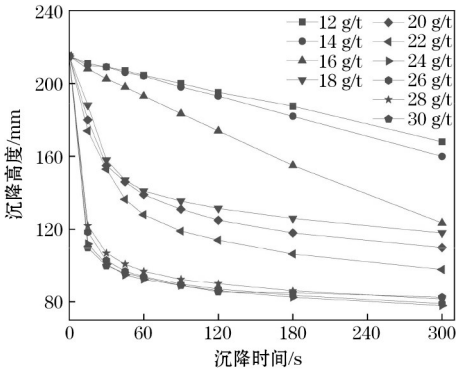


图 4 不同絮凝剂掺量对沉降行为的影响

Fig.4 The influence of different flocculant dosages on sedimentation behavior

2.1.4 掺杂絮凝剂的絮凝结果

将 NaCl、NH_4Cl、Na_2SO_4、$CaCO_3$ 和 $CO(NH_2)_2$ 5 种化合物与 APAM 复配,制备成掺杂 APAM 絮凝剂,进而将掺杂 APAM 配制成质量浓度为 0.1% 的水溶液,控制 APAM 絮凝剂掺量为 24 g/t,考察不同化合物掺量时掺杂 APAM 的絮凝效果。絮凝沉降后的污泥中值粒径见表 1,不同化合物掺量时掺杂 APAM 的沉降曲线如图 5 至图 9 所示。

表 1 不同化合物掺量时掺杂 APAM 处理后的污泥中值粒径值

Table 1 Median particle size of sludge after treatment by APAM doped with different compound dosages

化合物	不同化合物掺量时掺杂 APAM 处理后的污泥中值粒径/μm						
	0	1%	10%	20%	30%	40%	50%
NaCl	95.3	81.5	71.4	65.4	51.3	46.4	41.3
NH_4Cl	95.3	84.2	83.6	78.3	65.4	49.4	45.3
Na_2SO_4	95.3	88.5	80.6	72.8	57.8	47.5	42.8
$CaCO_3$	95.3	81.2	76.1	75.1	61.7	51.8	47.9
$CO(NH_2)_2$	95.3	93.7	85.1	82.8	73.3	58.7	53.1

由图 5 可知,当 NaCl 掺量≤20%时,废水体系沉降速率较大,60 s 内可实现快速沉降,1%低掺量下,60 s 沉降高度降至 94.5 mm。而 NaCl 掺量≥30%时,废水体系沉降速率显著减小,50%掺量下沉降 60 s 的沉降高度仅为 205 mm。300 s 时,纯 APAM(化合物掺量为 0)的最终沉降高度为 78 mm,而 50%掺量下的沉降高度为 159 mm,证明该数量的 NaCl 掺入破坏了絮凝剂与污泥体系的胶体稳定性,阻碍固液分离。

污泥粒径与 NaCl 掺量呈显著负相关性,随着 NaCl 掺量从 0 增至 50%,污泥中值粒径从 95.3 μm 降至 41.3 μm,降幅达 56.7%。这表明 NaCl 的掺入抑制了 APAM 的桥联絮凝能力,导致絮体结构松散、粒径细化。粒径减小符合斯托克斯沉降定律[17],直接导致废水絮凝沉降速度下降。

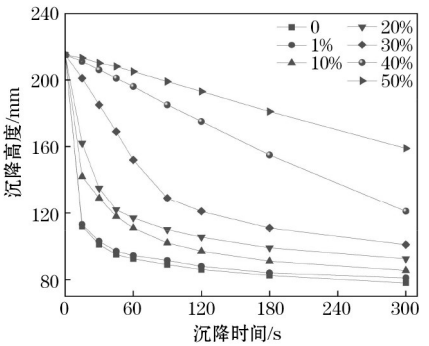


图 5 NaCl 掺量对 APAM 絮凝性能的影响

Fig.5 Effect of NaCl dosage on the flocculation performance of APAM

由图 6 可知,当 NH_4Cl 掺量≤20%时,废水体系沉降速率较大,1%的低掺量下 60 s 沉降高度降至 94 mm,而 NH_4Cl 掺量≥30%时,沉降速率显著减小,50%掺量下沉降 60 s 的沉降高度仅 180 mm。300 s 时,NH_4Cl 掺量为 50%时的最终沉降高度为 103.5 mm,较纯品 APAM 增加 32.7%,这是因为 APAM 的羧酸基团(—COOH)对盐离子极为敏感,在盐溶液中分子链发生卷曲,对钙、镁离子尤为敏感[18]。

随着 NH_4Cl 掺量从 0 增至 50%,污泥中值粒径从 95.3 μm 降低至 45.3 μm,降幅达 52.5%,表明 NH_4Cl 的掺入削弱了 APAM 的桥联能力。

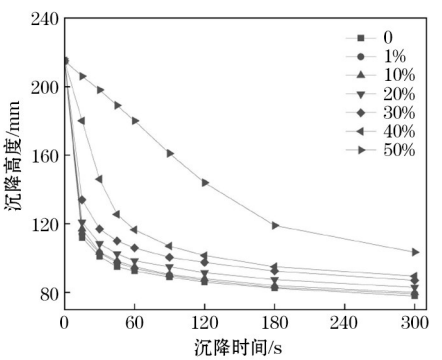


图 6 NH_4Cl 掺量对 APAM 絮凝性能的影响

Fig.6 Effect of NH_4Cl dosage on the flocculation performance of APAM

由图 7 可知,当 Na_2SO_4 掺量≤20%时,废水体系沉降速率较大,1%的低掺量下 60 s 沉降高度降至 92.5 mm;而当 Na_2SO_4 掺量≥30%时,沉降速度显著减小,Na_2SO_4 掺量为 50%掺量时沉降 60 s 的沉降高度仅为 125 mm。在 300 s 时,50%掺量下的最终沉降高度为 91 mm。

随着 Na_2SO_4 掺量从 0 增至 50%,污泥中值粒径从 95.3 μm 降低至 42.8 μm,降幅达 55.1%,表明 Na_2SO_4 的掺入显著削弱了 APAM 的桥联能力。Na_2SO_4 掺量在 0~30%范围内,粒径随掺量增加呈线性下降,掺量每增加 10%粒径平均减少 14.2 μm;Na_2SO_4 掺量超过 30%后,粒径下降速率明显加剧,中值粒径从 65.4 μm 降至 45.3 μm,表明高离子强度的 Na_+ 与 SO_4^{2-} 压缩了颗粒表面双电层,削弱了 APAM 的静电吸附能力,同时降低了絮体间的排斥力,导致絮体粒径减小。

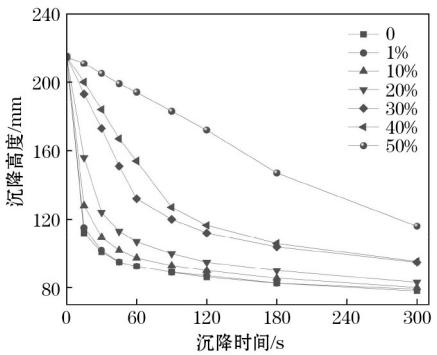


图 7 Na_2SO_4 掺量对 APAM 絮凝性能的影响

Fig.7 Effect of NA_2SO_4 dosage on the flocculation performance of APAM

由图 8 可知,当 $CaCO_3$ 掺量≤20%时,体系沉降速率较大,1%的低掺量下 60 s 沉降高度降至 99 mm;而当 $CaCO_3$ 掺量≥30%时,沉降速率显著减小,50%掺量下沉降 60 s 的沉降高度仅 125 mm。300 s 时,$CaCO_3$ 掺量为 50%的最终沉降高度为 91 mm,显著高于低掺量组,这表明 $CaCO_3$ 作为不溶性粉剂,其颗粒会竞争吸附 APAM 表面的活性基团,导致 APAM 有效吸附位点减少。

随着 $CaCO_3$ 掺量从 0 增至 50%,污泥中值粒径从 95.3 μm 降至 47.9 μm,降幅达 49.7%。污泥粒径随着 $CaCO_3$ 掺量增加逐渐减小,表明 $CaCO_3$ 的掺入削弱了 APAM 对目标悬浮颗粒的桥联作用。

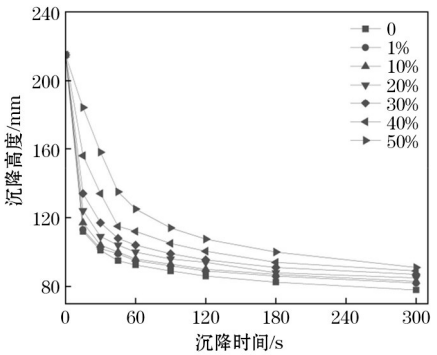


图 8 $CaCO_3$ 掺入对 APAM 絮凝性能的影响

Fig.8 Effect of $CACO_3$ dosage on the flocculation performance of APAM

由图 9 可知,当 $CO(NH_2)_2$ 掺量≤20%时,废水体系沉降速率较大,1%的低掺量下 60 s 沉降高度降至 92.5 mm;而当 $CO(NH_2)_2$ 掺量≥30%时,沉降速率显著减小,50%掺量下沉降 60 s 的沉降高度仅 116 mm。300 s 时,$CO(NH_2)_2$ 掺量为 50%的最终沉降高度为 86.2 mm,显著高于低掺量组。

当 $CO(NH_2)_2$ 掺量从 0 增至 50%时,污泥平均粒径由 95.3 μm 降至 53.1 μm,降幅达 44.3%。值得注意的是,$CO(NH_2)_2$ 掺量在 0%~30%范围内,粒径下降趋势平缓;而在 30%~50%阶段,粒径降幅显著增大。相较于常见的化合物掺杂剂,$CO(NH_2)_2$在低掺量下对 APAM 絮凝性能的影响较小。

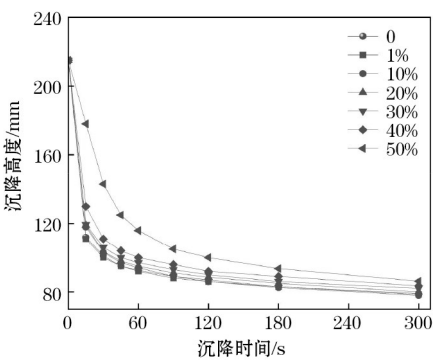


图 9 $CO(NH_2)_2$ 掺入对 APAM 絮凝性能的影响

Fig.9 Effect of $CO(NH_2)_2$ dosage on the flocculation performance of APAM

2.3 絮凝剂的鉴别及经济性分析

2.3.1 化合物掺量对 APAM 固体含量的影响

分别称取不同化合物掺量的 APAM 絮凝剂各 2 g,利用电热鼓风恒温干燥箱测定其固体含量的变化情况,结果见表 2。

表 2 不同化合物掺量的掺杂 APAM 的固体含量

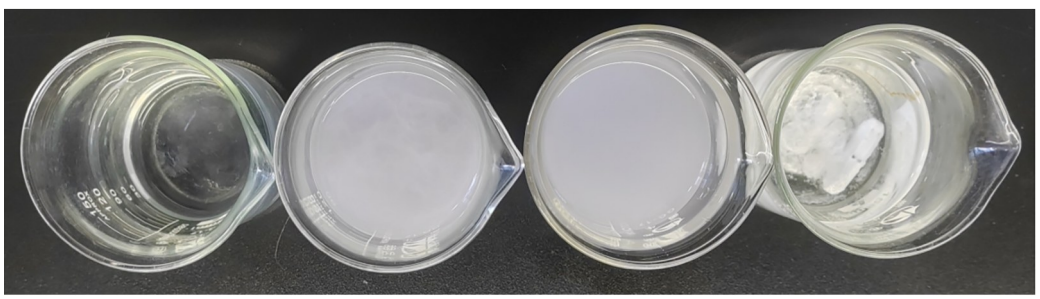
Table 2 Solid content of APAM doped with different compound dosages

化合物	不同化合物掺量时掺杂 APAM 的固体含量/%						
	0	1%	10%	20%	30%	40%	50%
NaCl	91.5	91.57	92.37	93.24	94.46	94.92	95.77
NH_4Cl	91.5	91.55	92.33	93.25	94.03	94.99	95.83
Na_2SO_4	91.5	91.59	92.34	93.18	94.05	94.91	95.75
$CaCO_3$	91.5	91.61	92.35	93.22	94.09	94.92	95.81
$CO(NH_2)_2$	91.5	91.08	87.83	83.11	78.94	74.76	70.53

固体含量测试[19]结果表明,掺杂 APAM 的固体含量变化规律取决于掺杂化合物的类型及其热力学行为。NaCl、NH_4Cl、Na_2SO_4、$CaCO_3$ 等具有高热稳定性,因此,掺杂 APAM 的固体含量随化合物掺量增加而逐渐增加。而 $CO(NH_2)_2$ 在 120 ℃时会发生热分解,生成 NH_3 和 HNCO 气体,导致掺杂 APAM 的固体含量随 $CO(NH_2)_2$ 的掺量增加呈指数衰减。此外,掺入 $CO(NH_2)_2$ 的絮凝剂热分解后会产生明显氨味并出现黄色斑块。掺入 $CaCO_3$ 的掺杂絮凝剂溶解后可见沉淀,表明碳酸钙在溶液中的溶解度受限,该现象可作为快速鉴别絮凝剂纯度的简便手段。

2.3.2 APAM 的鉴别分析

称取 NaCl、NH_4Cl、Na_2SO_4 掺量为 30% 的掺杂 APAM 各 0.1 g,溶于 100 mL 蒸馏水,采用 $AgNO_3$、$BaCl_2$ 溶液滴定,结果如图 10 所示。



(a) 纯 APAM (b) 掺 NaCl (c) 掺 NH_4Cl (d) 掺 Na_2SO_4

图 10 NaCl、NH_4Cl、Na_2SO_4 掺量为 30%的掺杂絮凝滴定结果

Fig.10 Titration results of doped flocculants with 30% dosage of NaCl, NH_4Cl, and Na_2SO_4

由图 10 可知,掺入 3 种化合物的溶液均产生明显沉淀,APAM 由丙烯酰胺(AM)和丙烯酸钠(AA-Na)共聚而成,主要官能团为酰胺基和羧酸根,不含 Cl^-、SO_4^{2-}。Cl^- 与 $AgNO_3$ 反应生成 AgCl 沉淀,新生成的 AgCl 沉淀为微小的胶体颗粒,比表面积大,随着颗粒聚集,其光的散射和反射特性会发生改变,沉淀由纯白色变为灰白色,此外 AgCl 在光照下分解生成微小的单质银颗粒,也会使沉淀呈现灰白色;而 SO_4^{2-} 与 $BaCl_2$ 反应生成 $BaSO_4$ 沉淀。因此,可通过化学滴定法快速检测絮凝剂中是否掺杂 Cl^-、SO_4^{2-} 的化合物。

采用 FTIR 检测各掺杂 APAM,通过特征峰归属判断 APAM 的官能团保留情况及掺入化合物的干扰效应,掺入不同化合物(掺量为 30%)的掺杂 APAM 的红外结果见表 3 和图 11。

表 3 不同掺杂 APAM 的 FTIR 结果

Table 3 FTIR results of different doped APAM

化合物	特征峰/cm^{-1}	干扰分析	结论
NaCl	无特征峰	无化学干扰,仅物理混合	无红外活性
NH_4Cl	3 160～3 400	干扰 APAM 的 N—H/O—H 峰	NH_4^+ 的 N—H 宽峰
Na_2SO_4	616, 1 164	1 164 cm^{-1} 与 APAM 主链峰重叠	SO_4^{2-} 对称伸缩振动(616 cm^{-1})
$CaCO_3$	876, 712, 1 420～1 450	无重叠,但可能影响絮凝剂分散性	CO_3^{2-} 弯曲振动
$CO(NH_2)_2$	3 406, 3 156, 1 603	与 APAM 的 N—H 峰重叠,可能掩盖纯度信号	与尿素 N—H 和 C═O 峰匹配

FTIR 可有效检测絮凝剂中的 NH_4Cl、$CaCO_3$、$CO(NH_2)_2$ 等物质。掺入 NH_4Cl 的掺杂 APAM 在 3 160～3 400 cm^{-1} 处有 N—H 的伸缩振动峰[20],为铵根离子的特征;掺入 $CaCO_3$ 的掺杂 APAM 在 1 420～1 450 cm^{-1} 处有非常强的宽吸收峰,来自 C—O 的不对称伸缩振动,对应 CO_3^{2-} 最特征的峰,在 876 cm^{-1} 处的中等强度峰来自 C—O 的面外弯曲振动,712 cm^{-1} 处的是中等强度峰,来自 C—O 的面内弯曲振动;$CO(NH_2)_2$ 作为小分子酰胺,其谱图非常尖锐且特征性强,与纯 APAM 的宽峰有明显的差异,极易鉴定;NaCl 无红外活性,无法用 FTIR 直接鉴别;Na_2SO_4 虽有红外活性,理论上

可以鉴别，但实际检测中易受吸水性干扰，鉴别可靠性较低，需结合 XRD 分析。

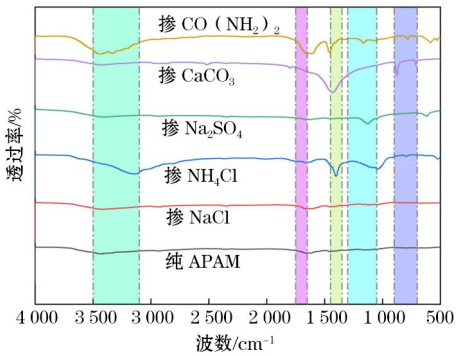


图 11　化合物掺量为 30%时掺杂 APAM 的 FTIR 图谱

Fig.11　FTIR spectra of doped APAM with 30% compound dosage

XRD 可有效鉴定絮凝剂中掺入的化合物组分，化合物掺量为 30%时掺杂絮凝剂的 XRD 图谱如图 12 所示，各组分特征峰与纯 APAM 标准谱图一致。

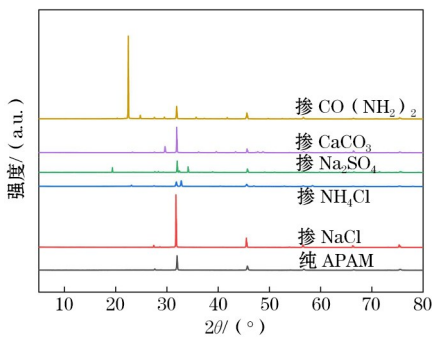


图 12　化合物掺量为 30%时掺杂 APAM 的 XRD 图谱

Fig.12　XRD patterns of doped APAM with 30% compound dosage

掺入 $CO(NH_2)_2$ 的 APAM 保留了 $CO(NH_2)_2$ 的特征峰(22.3°，24.5°)，但峰强度降低约 40%，表明 $CO(NH_2)_2$ 在 APAM 中部分分散；掺入 $CaCO_3$ 的 APAM 在 29.4°处的峰显著增强，$CaCO_3$ 结晶度保持完整；掺入 Na_2SO_4 的 APAM 在 20.2°的峰位移至 20.5°，可能由于吸湿导致晶格微膨胀；掺入 NH_4Cl 与 NaCl 的 APAM 的衍射峰无偏移，表明这两种离子化合物与 APAM 无化学相互作用。APAM 为非晶态聚合物，高分子长链相互缠绕，缺乏长程有序晶体结构；X 射线照射非晶态物质会产生一个或数个宽泛的“漫射峰”，无特征性，故 XRD 无法用于 APAM 的定性鉴定。

2.3.3　经济性分析

通过经济性分析，可揭示掺杂量与利润率之间的非线性关系，各化合物的价格受纯度、用途、市场供需和地区差异影响，不同规格价格差异较大。表 4 为当前化工产品的大致出厂价格，均不包含运输、检测等隐性成本，本研究倡导砂厂在絮凝剂采购中，从单一价格驱动转向全周期成本管理。

表 4　化工产品的价格

Table 4　Price of chemical products

样品	价格/(元/t)
APAM	12 000
NaCl	300
NH_4Cl	400
Na_2SO_4	350
$CaCO_3$	500
$CO(NH_2)_2$	2 000

假设市售纯 APAM 价格维持在 12 000 元/t，由表 5 可知：所有化合物均呈现随掺量增加而成本降低、利润率上升的趋势，但增速逐渐趋缓。NaCl 与 NH_4Cl 掺量为 50%时，掺杂 APAM 的成本分别降至 6 150 元/t 和 6 200 元/t，利润率为 48.75%和 48.33%。Na_2SO_4 掺量为 50%时，掺杂 APAM 的成本为 6 175 元/t，利润率为 48.54%。$CO(NH_2)_2$ 掺量为 50%时，掺杂 APAM 的成本为 7 000 元/t，利润率为 41.67%。化合物掺量＜30%时，利润率增速较快，如 NaCl 掺量为 10%时，利润率为 9.75%，掺量为 30%时，利润率达 29.25%；化合物掺量＞30%后，掺量每增加 10%，利润率增幅下降约 5%～8%。结果表明，NaCl、Na_2SO_4 钠盐类化合物因原料价格低廉，掺杂的经济性显著。

表 5　不同化合物掺杂 APAM 的经济性分析

Table 5　Economic analysis of APAM doped with different compounds

化合物	不同化合物掺量掺杂 APAM 的成本/(元/t)							不同化合物掺量掺杂 APAM 的利润率/%						
	0	1%	10%	20%	30%	40%	50%	0	1%	10%	20%	30%	40%	50%
NaCl	12 000	11 988.3	10 830	9 660	8 490	7 320	6 150	0	0.10	9.75	19.50	29.25	39.00	48.75
NH_4Cl	12 000	11 988.4	10 840	9 680	8 520	7 360	6 200	0	0.10	9.67	19.33	29.00	38.67	48.33
Na_2SO_4	12 000	11 988.4	10 835	9 670	8 505	7 340	6 175	0	0.10	9.71	19.42	29.13	38.83	48.54
$CaCO_3$	12 000	11 988.5	10 850	9 700	8 550	7 400	6 250	0	0.10	9.58	19.17	28.75	38.33	47.92
$CO(NH_2)_2$	12 000	11 990.0	11 000	10 000	9 000	8 000	7 000	0	0.08	8.33	16.67	25.00	33.33	41.67

3 结论

本研究系统探究了 NaCl、NH_4Cl、Na_2SO_4、$CaCO_3$ 和 $CO(NH_2)_2$ 五种化合物掺入对 APAM 絮凝性能的影响,揭示了掺杂 APAM 对灰岩制砂废水处理的显著负面影响,主要结论如下。

(1) 该砂厂废水固体颗粒主要由方解石、石英、白云石等矿物组成,其废水颗粒的中值粒径为 35 μm,采用 APAM 处理效果最佳;APAM 在质量浓度为 0.1%、掺量为 24 g/t 时可达到最佳絮凝状态,该结果为该砂厂水处理系统的优化提供了技术依据。

(2) 化合物的掺入会导致 APAM 的絮凝性能劣化,高掺量(≥30%)的 NaCl、NH_4Cl 和 Na_2SO_4 会显著降低 APAM 的絮凝效率。其中,NaCl 掺量为 50%时,可使污泥中值粒径减小56.7%,废水沉降时间显著延长;NH_4Cl 和 Na_2SO_4 的掺入导致污泥中值粒径分别减少 52.5%和55.1%。此外,$CaCO_3$ 和 $CO(NH_2)_2$ 的掺入同样会降低 APAM 的絮凝性能,污泥中值粒径降幅分别达 49.7%和 44.3%。

(3) 掺杂化合物具有"色白价廉"的特点,可显著降低絮凝剂的生产成本,如 NaCl 掺量为 50%时,成本降至 6 150 元/t,利润率高达 48.75%,但其对絮凝性能的负面影响会直接降低废水处理效率,增加整体废水处理成本。强化砂石企业对掺杂 APAM 的检测手段可进一步压缩其生存空间,针对各化合物特性建立了固含量测试、化学滴定、FTIR 和 XRD 等多方法联用的掺杂 APAM 检测体系,为砂石行业提供了APAM 絮凝剂的快速鉴别手段。

参考文献(References):

[1] 马少春,刘宴利,鲍鹏,等.聚丙烯酰胺(PAM)改良黄泛区粉土堤防水理特性试验[J].人民黄河,2025,47(1):148-153.
Ma Shaochun, Liu Yanli, Bao Peng, et al. Experiment on the water management characteristics of silt embankments improved by polyacrylamide (PAM) in flooded area of the yellow river[J].Yellow River,2025,47(1):148-153.

[2] 牛舒.丙烯酰胺合成技术及产业链分析[J].应用化工,2025,54(1):233-239.
Niu Shu. The analysis of acrylamide synthesis technology and industry chain[J].Applied Chemical Industry,2025,54(1):233-239.

[3] 牛太同,刘云海,朱海波,等.聚丙烯酰胺生产工艺学[M].北京:化学工业出版社,2022:186.
Niu Taitong, Liu Yunhai, Zhu Haibo, et al. Production technology of polyacrylamide [M]. Beijing: Chemical Industry Press,2022:186.

[4] 崔宝玉,王小宇,张云海,等.聚丙烯酰胺在矿物加工领域的应用现状及策略[J].中国矿业,2022,31(4):109-115+123.
Cui Baoyu, Wang Xiaoyu, Zhang Yunhai, et al. Application status and strategy of polyacrylamide in mineral processing [J].China Mining Magazine,2022,31(4):109-115+123.

[5] Fen Hong, Hou Dongshuai, Wang Pan, et al. Synergistic action of chloride and sulfate ions on the mechanical properties of cement-based materials by the experimental and molecular dynamics study[J]. Construction and Building Materials,2022,349:128662.

[6] 杨华全,李鹏翔,李珍.混凝土碱骨料反应[M].北京:中国水利水电出版社,2010:283.
Yang Huaquan, Li Pengxiang, Li Zhen. Concrete alkali-aggregate reaction [M]. Beijing: China Water & Power Press,2010:283.

[7] Lu Chunhua, Bu Senzhuang, Zheng Yulong, et al. Deterioration of concrete mechanical properties and fracture of steel bars caused by alkali-silica reaction: a review[J]. Structures,2022,35:893-902.

[8] Zahedi Andisheh, Trottier Cassandra, Sanchez Leandro F M, et al. Microscopic assessment of ASR-affected concrete under confinement conditions [J]. Cement and Concrete Research,2021:145.

[9] Tambara Luís Urbano Durlo, De Matos Paulo Ricardo, Santos Lima Geannina dos, et al. Influence of urea on the hydration and microstructure of cement paste[J]Journal of Materials in Civil Engineering,30(6):04018073.

[10] Zhu Wentao. Influence of engineering properties of machine-made sand on concrete performance: a review[J]. Advances in Research,2024,25(6):358-365.

[11] 钱庆渝,刘少武,孟捷,等.复配絮凝剂对污水中高浓度细砂的去除效果分析[J].应用化工,2024,53(10):2302-2307+2314.
Qian Qingyu, Liu Shaowu, Meng Jie, et al. Analysis of removal effect of flocculant compound on high concentration fine sand in sewage[J]. Applied Chemical Industry,2024,53(10):2302-2307+2314.

[12] 程一杰,于志勇,曹求洋,等.冲渣循环水管道结垢原因分析及化学清洗[J].工业水处理,2016,36(12):115-117.
Cheng Yijie, Yu Zhiyong, Cao Qiuyang, et al. Analysis on the causes of slag circulating water pipe scaling and chemical cleaning[J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(12): 115-117.

[13] 李劲,董连平,高建川,等.不同离子类型 PAM 对煤气化细渣絮凝沉降效果分析[J].矿业研究与开发,2023,43(8):180-185.
Li Jin, Dong Lianping, Gao Jianchuan, et al. Effect analysis of PAM with different ion types on flocculation and sedimentation of coal gasification fine slag [J]. Mining Research and Development,2023,43(8):180-185.

[14] 曹美琦,刘霞,崔树勋.不同液体环境下聚丙烯酰胺的单分子力学[J].高等学校化学学报,2021,42(9):2982-2988.

Cao Meiqi, Liu Xia, Cui Shuxun. Single-molecule mechanics of polyacrylamide under different liquid environments[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2021, 42(9): 2982-2988.

[15] 常青.絮凝原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2021:390.
Chang Qing. Coagulation principles and applications[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2021:390.

[16] Yan Yaping, Wang Gang, Wei Bigui, et al. Removal performance for copper andturbidity with dithiocarboxyl aminomethy-polyacrylamide as flocculant[J]. Journal of Water Process Engineering,2024,68:106526.

[17] 周清晓.浅谈斯托克斯定律的应用[J].教育现代化,2019,6(68):230-232.
Zhou Qingxiao. The application of stokes law[J]. Education Modernization,2019,6(68):230-232.

[18] 姜峰.抗盐超分子聚合物的合成、盐效应及流动特性研究[D].成都:西南石油大学,2018.
Jiang Feng. Synthesis, salt resistance supramolecularpolymer: synthesis, salt effect andflow characteristic research[D]. Chengdu:Southwest Petroleum University,2018.

[19] GB/T 17514—2017 水处理剂阴离子和非离子型聚丙烯酰胺[S].

[20] 张宇,李非,费莉婷,等.NH^4Cl 水溶液的结构和物性研究[J].盐湖研究,2022,30(4):118-127.
Zhang Yu, Li Fei, Fei Liting, et al. Microstructure and physical properties of NH_4Cl aqueous solution[J]. Journal of Salt Lake Research,2022,30(4):118-127.