粘土颗粒的形态对胶体稳定性的影响

蒋展鹏 涂方祥 杨志华①
（清华大学）

摘 要

对水中几种典型的粘土胶粒进行了观察，指出它们具有不同的形态特征，用试验表明这些不同的形态对胶体的稳定性和自然沉降性能有着重要的影响，并探讨了这种影响的理论依据。

1 理论

在经典的水处理絮凝理论中[1,2]，天然水中的胶体颗粒被简化成均匀对称的球形。但越来越多的实验表明：水中的胶体颗粒有着各种不同的形状、大小及厚薄[3,4]。有的学者更进一步指出：片状高岭土胶粒表面带有不同的电号，即薄片的平面上带负电，而薄片的边缘则带正电[3]。这一事实，势必影响到胶体的絮凝性质和水处理混凝机理。

笔者曾提出"混凝形态学（Flocculation Morphology）"的概念，将水中胶粒的这些各不相同的形状、大小，连同粒径、级配、空间结构以及与此相关的某些化学因素（如晶格离子替换成分）等性质统称为胶粒的"形态"。认为水中胶粒的形态对混凝过程存在着重要的影响，并初步探讨了一些影响的规律[4]。

从理论上分析，胶粒的形态对混凝的影响主要有四个方面：

a. 静电作用力。由于实际胶体颗粒并非都是均匀对称的理想球形，其表面双电层的分布、带电的强弱乃至电性以及由此而引起的静电作用力都变得复杂了；

b. 范德华力。包括取向力、诱导力和色散力等三个基本组成部分，其中色散力是普遍存在的，色散力的大小与分子的变形性有很大关系。胶体颗粒可以看作是大量分子的集合体，因此不同形态必然影响到颗粒间范德华力的大小和分布；

c. 碰撞机率。胶粒之间的碰撞机率与颗粒的形态和体系的水力学条件密切有关。球形颗粒间的碰撞是各向均等的，非球形颗粒则不然，而且在一定的流场中可能出现定向现象。因此，形态的差异将使得颗粒间的碰撞机率发生变化；

d. 连接方式。由于颗粒的形态不同，必然导致颗粒之间、颗粒与絮凝剂之间相互聚集的连接方式的多样化和复杂化。例如对于片状颗粒，相互连接时就可能有边—边、边—面和面—面三种不同的缔合方式以及它们的组合形式。连接方式不同，将导致絮体（矾花）的结构和性质的不同。面—面连接只会形成较薄的片层，而边—面和边—边连接则可能引起体积庞大疏松的三维片架结构。

2 实验与结果

天然水中造成浊度的胶体颗粒主要是粘土，此外还有细菌、浮游生物、细微油滴和有机胶体等。以常见的几种粘土胶体的形态学为研究对象，用进一步的实验表明：造成浊度的粘土胶粒不仅形态多样，而且不同的形态对胶体的稳定性有着重要影响。

---

① 徐哲参加了部分试验工作。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.1 电镜试验

2.1.1 主要仪器和试剂

H800 型透射电子显微镜；CSM950 型扫描电子显微镜；红外干燥仪；球磨机；标准筛；烧杯、试管等玻璃仪器；各种粘土土样、长江水样、黄河水样。

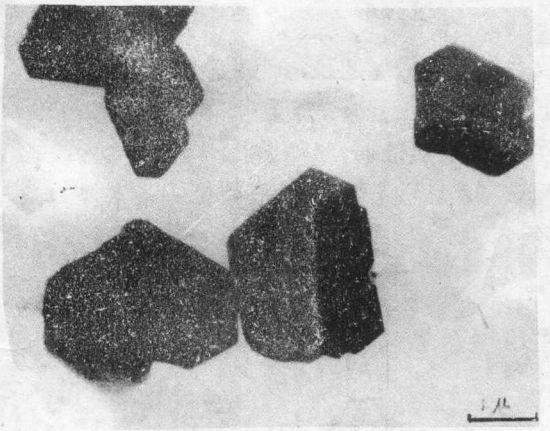
2.1.2 样品制备及观察

a. 将各种粘土土样干燥，用球磨机磨成粉末，再经标准筛(100 目)筛分。

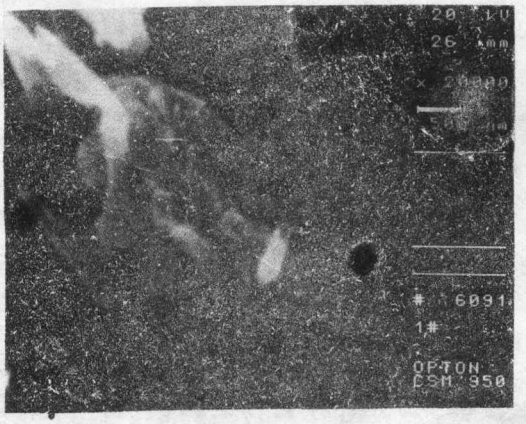
b. 把上述粘土粉末分散于纯水中，充分搅拌并沉淀后，用玻璃棒蘸取上层悬液于载玻片上。

c. 上述样品干燥后送电镜室喷金镀膜制样，观察检验。

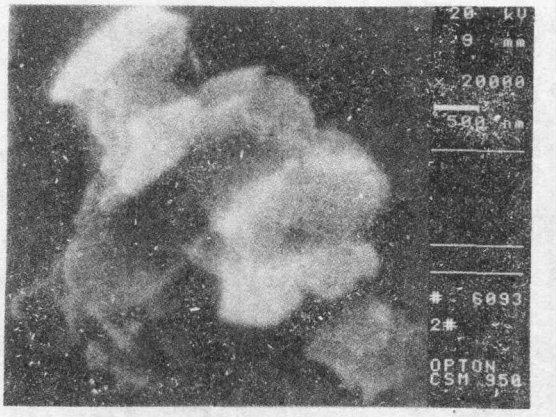
2.1.3 各样品的电镜照片见图 1。



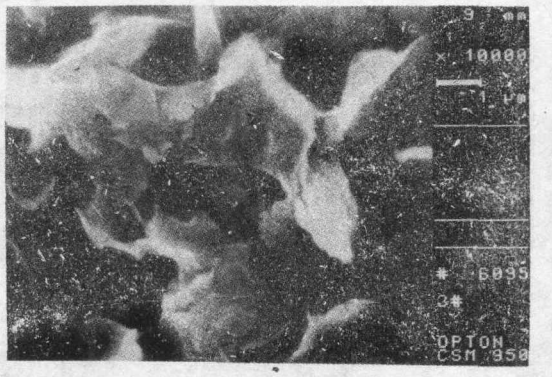
(A)片状高岭土



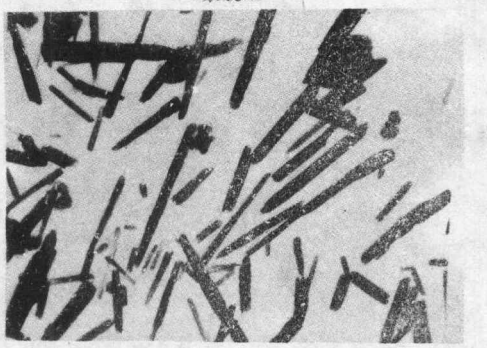
(B)条状高岭土



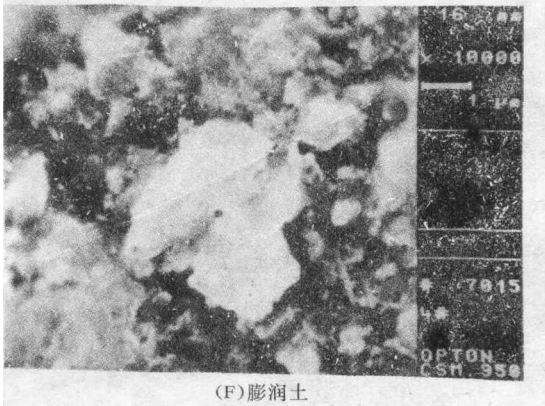
(C)伊利土



(D)蒙脱土

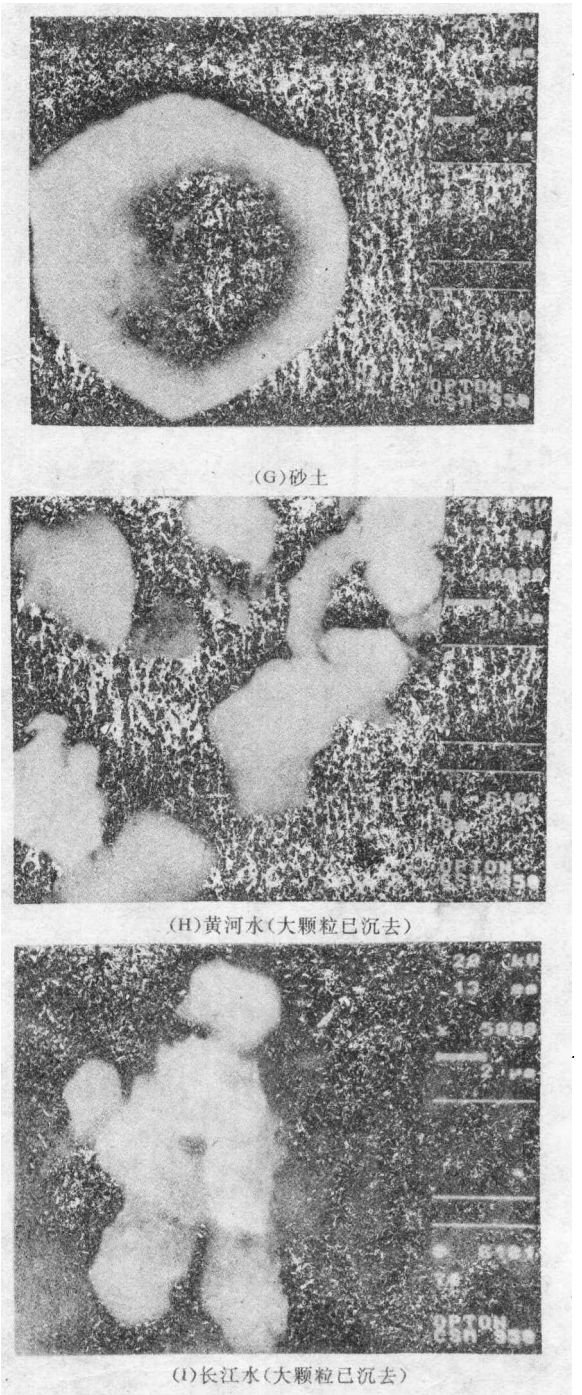


(E)凹凸棒土



(F)膨润土

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(G)砂土

(H)黄河水(大颗粒已沉去)

(I)长江水(大颗粒已沉去)

图1 各样品的电镜观察照片

2.2 粒径分析试验

2.2.1 主要仪器及试剂

MALVERN 2600 C 粒度仪；高岭土、伊利土、蒙脱土、凹凸棒土和膨润土的微细粉末。

2.2.2 试验方法和结果

a. 分别配制上述土样 0.5g/L 的悬浊液，分散均匀后用粒度仪测定粒径。

b. 得出的粒径为统计平均粒径 $\overline{D}$

$$\overline{D}=\frac{\int_{D_1}^{D_2} D^3 n(D)dD}{\int_{D_1}^{D_2} D^2 n(D)dD}$$

式中 D——直径为 $D_1 \sim D_2$ 内的粒度分布

$n(D)$——直径为 D 的颗粒数

c. 试验结果见表1。

2.3 ζ电位测定

2.3.1 主要仪器及试剂

ZETA-3 型电位仪；高岭土等各土样的微细粉末。

2.3.2 试验方法和结果

a. 分别配制各种土样 0.5g/L 的悬浊液，搅拌使均匀分散后测定ζ电位。

b. 测定结果见表1。

2.4 粘土分散体的稳定性试验

2.4.1 主要仪器及试剂

自制有机玻璃柱(如图2)；DHSY 型六联搅拌机；722 型分光光度计；高岭土等各土样的微细粉末。

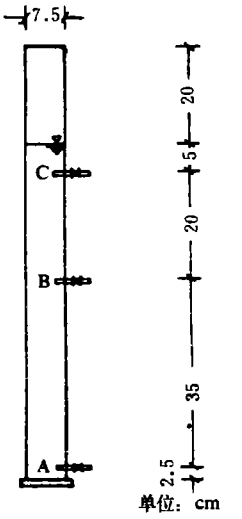


图2 有机玻璃柱

2.4.2 试验方法和结果

a. 各种粘土分散体的稳定性试验。将粘土分散于纯水中，充分搅拌后迅速倒入有机玻璃柱内，立即开始计时。在各个时间点从取样口

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表1 不同土样的粒径和ζ电位

项目	高岭土	伊利土	蒙脱土	凹凸棒土	膨润土
平均粒径(μm)	2.670	1.013	1.132	1.195	2.596
ζ电位(mV)	−13.87	−14.28	−16.60	−12.79	−15.42

取样。测定其浊度，计算去除率，结果如图3所示。

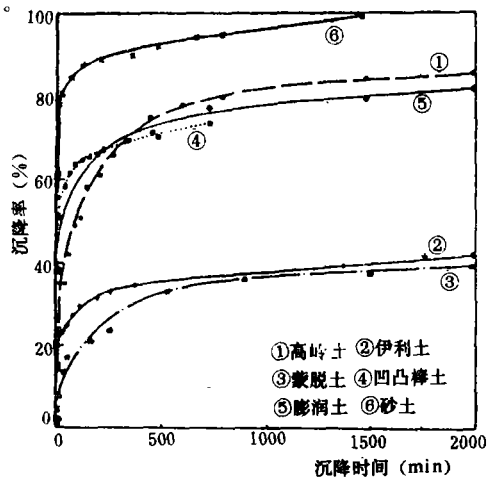


图3 几种粘土分散体的自然沉降曲线

b. 不同高蒙比悬浊液的沉降试验。配制浓度为2g/L，高蒙比（重量比）分别为2.0：0、1.6：0.4、1.2：0.8、1.0：1.0、0.8：1.2、0.4：1.6和0：2.0的悬浊液，在玻璃柱中进行沉降试验。定时取样，测定剩余浊度，计算其沉降率，结果如图4所示。

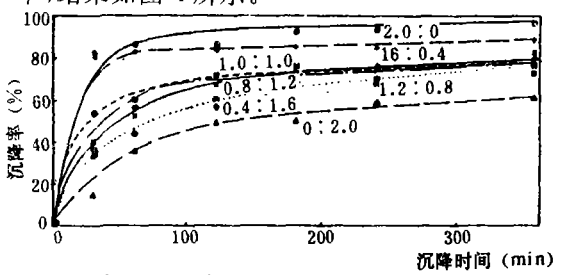


图4 不同高蒙比悬浊液的自然沉降曲线

3 分析与讨论

a. 从几种典型粘土胶体的电镜照片可以看出，不同粘土胶粒有着相互回异的形状、大小和空间结构。在这些多种形态的胶粒中，主要的是以片层状为主体的结构及其衍生态（如折褶、卷曲等），而经典胶体化学中所抽象的球形颗粒，在自然界的粘土中并不多见。

b. 结合稳定性试验结果及对颗粒粒径的统计计算可知，高岭土和膨润土的平均粒径大，其沉降性能好，这表明粒径是影响胶体稳定性的重要因素。但另一方面，伊利土、蒙脱土和凹凸棒土的平均粒径很接近，而自然沉降性能却有很大差别，原因在于颗粒的形状不同，测得的统计平均粒径只能是“表观粒径”，虽表观粒径相同，其实际大小和重量却是不同的，因此沉降速率不一样。例如蒙脱土的片层极薄且松散地折褶着（图1），因而在表观粒径相同的情况下，其重量最轻，且能较充分地与水融合，促成了它的稳定性最好。所以，颗粒的形状也是直接影响胶体稳定性的重要因素。

用粘土晶体结构的X射线衍射分析和化学成分分析结果[4,5]，还可进一步合理地解释这一现象。上述几种土样的主要成分均为铝硅酸盐，具有片状晶体构造，这种晶体由两类基本构元组成：一类是由硅氧四面体构成的原子层，称为硅氧片；另一类是由铝（镁）氢氧八面体构成的原子层，称为水铝片。粘土的颗粒就是由这些基本构元的多层片组成的。晶格中的硅可能被铝替换，而在八面体中铝还可能被低价金属替换，这就造成了表面电荷的不平衡，因而导致在每一层的表面常可吸附有阳离子。蒙脱土的每一晶层是由两层硅氧片夹一层水铝片组成的，各晶层之间的空隙大，晶层表面吸附了极性很强的阳离子（如Na^+、Ca^{2+}等），具有很强的亲水能力，一旦这些阳离子与水的结合力克服了粘土晶层间的分子引力，则层与层分开，遂使蒙脱土变为极薄的片层；而高岭土的每一晶层是由一层硅氧片和一层水铝片组成的，各晶层间的距离很小空隙不大，含水极少，又缺少层间表面吸附离子，而且晶层间具有氢键的连接力，所以这类粘土的片层较厚；伊利土片层的厚薄介乎两者之间，它的晶层组成与蒙脱土相似，但表面吸附了另一类阳离子（如K^+等），这些K^+离子

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

起着架桥的作用，增强了相邻两晶层间的静电连接，使得层与层之间分离性减弱，故伊利土的颗粒稍厚。由此可见：粘土颗粒内部晶层结构决定片层的厚薄，而片层的厚薄则是影响胶体稳定性的重要因素，越厚沉降性能越好。

c. 高岭土和蒙脱土是两种不同类型的典型粘土矿物。高岭土亲水性差，自然沉降性能好；蒙脱土亲水性强，悬浊液的稳定性好。实验结果表明：混合物悬浊液的沉降性能与其中高岭土和蒙脱土的含量比密切有关，高蒙比越大，沉降性能越好，悬浊液的稳定性越差。高蒙比>1.0时，2h的自然沉降去除率即可达70%以上(图4)。

资料表明[6]，我国主要河流悬浮物中粘土矿物的相对组成，具有明显的地带性分异规律：从北到南，随着纬度的减少，高岭土的相对组分逐渐增加，蒙脱土不断减少，两者的比值由北往南逐渐递增(见表2)。这种地带性分异规律是生物气候条件下成土过程演化发展的自然结果。

因此，用不同高蒙比的悬浊液模拟我国河流水质，有一定的实用意义。参照不同高蒙比的河流所具有的不同自然沉降性能，在实际给水处理工艺中采用相应的预沉工序，可以节省运行费用。

表2 粘土矿物组分的相对含量

河流	高岭土	伊利土	蒙脱土	高蒙比
黑龙江	16.0	32.0	52.0	0.30
松花江	14.0	33.5	52.5	0.27
图们江	22.0	26.0	52.0	0.42
鸭绿江	23.0	30.0	47.0	0.49
黄　河	30.0	28.0	42.0	0.71
长　江	43.0	41.0	16.0	2.69
黄浦江	44.0	39.0	17.0	2.59
钱塘江	48.0	35.0	17.0	2.83
闽　江	54.0	28.0	18.0	3.00
西　江	53.0	33.0	14.0	3.79
东　江	58.0	27.0	15.0	3.87

注：根据文献[6]资料改编

另外，我国主要河流悬浮物中粘土($d<0.002$mm)的相对含量也有一定的分布规律[6]：东北地区各河流，粘土含量普遍较高，大多在50%以上；东南沿海和南方诸河处于45～50%之间；而界于上述两地区之间的华北、华中各河流，粘土相对含量较低，其中尤以黄河为最，仅占21%，其余多为粉砂($d=0.002\sim0.02$mm)及细砂($d=0.02\sim0.2$mm)。这与黄河流经的区域大面积分布着以粉砂为主的黄土有关。因此，黄河水的高蒙比虽低(<1)，但其自然沉降性能却因悬浮物中以粉砂、细砂居多，粒径陡增而变好。

d. 传统的胶体化学理论——DLVO理论认为，胶体之所以稳定是由于总势能曲线上势垒的存在，因而ζ电位是影响胶体稳定性的主要因素[7]。这一理论对近代胶体化学的发展起了重要作用，但是它不能圆满地解释水处理混凝过程中出现的许多实际现象。在本试验中，几种胶体的ζ电位绝对值均<20mV，而且相差不大，但胶体的稳定性却大不一样。由此分析可知：在水处理过程中，胶体的稳定性与胶粒粒径有很大关系，另一方面胶粒在水中的形状也是一个极为重要的因素，而ζ电位则只是影响胶体稳定性的诸因素之一，而且ζ电位本身也受到胶粒形态的制约。

4 参考文献

1. 顾夏声等《水处理工程》，清华大学出版社，1985
2. 巴宾科夫《论水的混凝》，中国建筑工业出版社，1982
3. J. H. Van Olphen《An Introduction to Clay Colloid Chemistry》，Jone Wiley & Sons，1977
4. 汤忠红，蒋展鹏《混凝形态学——一条研究混凝过程的新路子》，中国给水排水，1987，5
5. 陈静生主编《水环境化学》，高等教育出版社，1987
6. 程承旗《我国东部河流悬浮物环境地球化学若干问题的研究》，北京大学博士论文，1989
7. 周祖康等《胶体化学基础》，北京大学出版社，1987

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

CHINA WATER AND WASTEWATER

ISSN 1000-4602

(bimonthly)

Volume 9 Number 2 March 27, 1993

MAIN CONTENTS

THESES AND RESEARCHES

STUDY ON IRON REMOVAL IN THE SECOND TYPE IRON BEARING GROUND WATER ····· (4)

Huang Yuping Cai Tongxin

(*Zhanjiang Water Supply Company*)

Abstract

The ground water in many areas of China is of second type iron bearing groundwater. This type of water has its own special water-chemistry characteristics and therefore special law for iron removal treatment. The present paper explains the iron removal mechanism of the second type iron bearing water from both aspects of theoty and practice. Futhermore, it introduces the treatment processes of the second type iron bearing water including the adjustment and control of the oxidation rate, selection of the filter media and iron removal with aluminium salts.

EFFECT OF PARTICULATE MORPHOLOGY ON STABILITY OF THE CLAY COLLOID ····· (8)

Jiang Zhanpeng Tu Fanxiang Yang Zhihua

(*Tsinghua University*)

Abstract

Some typical particulates of clay in water have been observed under electron microscope. It has shown that they have different morphological characteristics···shape, size and thickness and been pointed out in this paper. It has also shown that the morphology of particulate has strong effect on stability and settling effectiveness of clay colloid. The basis of mechanism on the effect are discussed.

DRINKING WATER ADVANCED TREATMENT WITH OZONE···BIOLOGICAL ACTIVATED CARBON METHOD ····· (13)

Lu Bingnang Zhang Jinsong Zhu Jia

(*Harbin Architectural and Civil Engineering Institute*)

Abstract

The pilot test of drinking water advanced treatment using ozone-biological activated carbon method has demonstrated the possibility of removal of harmful sbstances on practical engineerings, and the designing parameters are also determined.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net