

粘土矿胶粒及其含富里酸悬浊体系的电动特性

刘振儒 赵春禄

(山西大学环境科学系, 太原, 030006)

栾兆坤

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要

本文主要研究了氯化铝 (AC) 和聚合氯化铝 (PAC) 凝聚二氧化硅 (S)、高岭土 (G) 和蒙脱土 (M) 胶粒, 以及它们分别与含富里酸悬浊体系的电动特性及其影响因素。实验结果表明, 在投加铝絮凝剂后的胶体颗粒凝聚过程中, 胶体颗粒的负电位值迅速降低并变号, 这种电中和、吸附凝聚作用取决于所加絮凝剂的特性、悬浊体系中胶体颗粒的表面积及其结构特性。天然有机富里酸 (FA) 对悬浊体系中胶体颗粒的凝聚具有明显的影响。

关键词: 胶体微粒, 富里酸, 铝絮凝剂, 凝聚电动特性。

本文主要研究对比了传统絮凝剂氯化铝 (AC) 与聚合氯化铝 (PAC) 凝聚絮凝三种胶体颗粒物的电动特性, 以及不同浓度的富里酸对其凝聚絮凝过程中电动特性的影响, 目的在于了解 AC 和 PAC 絮凝剂对不同种类胶体颗粒物凝聚絮凝效能, 以及富里酸对其凝聚絮凝作用的影响。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

美国 BROOKHAVEN 仪器公司产 Zetaplus 激光电泳仪; GSP-77-03 磁力搅拌器; pH-3C 型精密 pH 计。

用分析纯化学试剂准确配制 $0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的氢氧化钠、盐酸溶液; $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 AC 溶液; $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 PAC 溶液是本实验室用碱化法制备的, B 值为 2.5; 准确配制 8% (质量) 富里酸溶液及 $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的试剂级二氧化硅、高岭土和蒙脱土悬浊液备用。

1.2 Zeta 电位的测定

分别取 50ml 浓度为 $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的上述三种悬浊液于干净烧杯内, 插入 pH 电极并固定其位置, 以酸或碱调至预定 pH 值并使之稳定, 进行以下不同实验。

(1) 铝盐对 Zeta 电位值的逐时影响 分别定量滴加 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 AC 或 PAC 溶液于上述三种悬浊液中, 待其充分混合后, 用 $0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的盐酸或氢氧化钠溶液调其 pH 值

为 6.00 左右, 每隔 10, 20, 30min 和 1, 1.5, 2h... 分别平行测定 4 次 Zeta 电位值, 取平均值绘制特定剂量下 Zeta 电位值随时间的变化曲线。

(2) 铝盐对 Zeta 电位值的逐量影响 在 pH 值已调至 6.00 左右的三种悬浊液中, 每隔 10min 定量加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 AC 或 PAC 溶液, 待其充分混合后, 再调 pH 值至 6.00 左右, 测定其 Zeta 电位值并绘制 Zeta 电位值的逐量变化。

(3) 逐量富里酸对 Zeta 电位值的影响 在 pH 已调至 6.00 左右的三种悬浊液中, 每隔 10min 投加一定量的富里酸 ($1\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) 溶液, 待其充分混合后, 恒定 pH 值为 6.00 左右, 测定 Zeta 电位值, 绘制逐量富里酸对 Zeta 电位值曲线。

(4) 定量富里酸逐量滴加 AC 和 PAC 溶液对 Zeta 电位值的影响 在三种悬浊液中分别加入 0, 10, 50ml 浓度为 $1\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 的富里酸, 混合均匀后, 调其 pH 值至 6.00 左右, 而后每隔 10min 分别投加一定量 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 AC 或 PAC 溶液, 恒定 pH 值为 6.00 左右, 测定其 Zeta 电位, 得到一组在特定 pH 值及富里酸浓度条件下, 逐量 AC 和 PAC 对 Zeta 电位值曲线。

2 结果与讨论

2.1 AC 与 PAC 凝聚三种胶体颗粒的 Zeta 电位特征

在特定的 AC 和 PAC 剂量下, 凝聚三种胶粒过程中 Zeta 电位值随时间的变化曲线如图 1 所示, 在恒定的 pH 值下, AC 和 PAC 凝聚三种胶粒的 Zeta 电位值随剂量的变化曲线如图 2 所示。

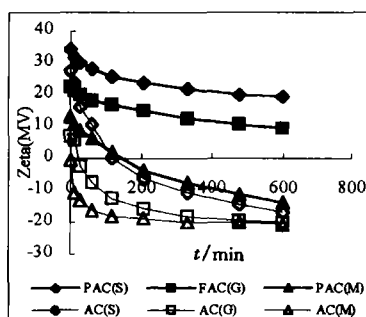


图 1 Zeta 电位值随时间变化曲线

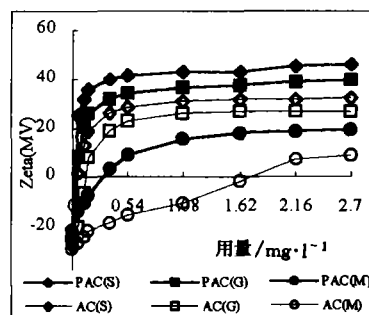


图 2 Zeta 电位值随剂量变化曲线

Fig. 1 Variation of Zeta electric potential with time Fig. 2 Variation of Zeta electric potential with dosage

图 1 是蒙脱土悬浊液中分别投加 $2.16\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (以 Al_2O_3 计) 的 AC 或 PAC, 二氧化硅和高岭土悬浊液中分别投加 $1.08\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (以 Al_2O_3 计) 的 AC 或 PAC 时, 三种胶粒的 Zeta 电位值随时间的变化趋势。由图 1 可以看出, 加入絮凝剂后, 呈负电性的三种胶粒的 Zeta 电位值迅速变正 (AC 凝聚 M 除外), 然后随时间而降低, 但 PAC 凝聚后的逐时 Zeta 电位值下降明显低于 AC。在实验进行到 24h, 除蒙脱土 (M) (在 150min 时 Zeta 电位值变为 0 值) 外, 二氧化硅 (S) 和高岭土 (G) 仍然保持正电性 (+16 和 +2mV),

而 AC 凝聚的三种胶粒已基本降至原胶粒的 Zeta 电位值 (-20 和 -23mV)。上述结果表明了以单铝与二聚体为主的 AC 与 Al_{13} 为优势的 PAC 在电中和及吸附凝聚脱稳过程中凝聚形态稳定性的差异,同时也表明具有 Al_{13} 的 PAC 与以 Al_6 形态存在的 AC 在反应机理与形态转化上的差异,即 PAC 不仅具有高电荷量,而且在水体中具有显著的稳定性^[2],而 AC 在胶粒表面水解-沉降反应过程中,最终生成三羟基铝。

在不同投加量下,絮凝剂中和的胶体颗粒的电荷量是不同的。为了考察恒定 pH 时, Zeta 电位值随投加剂量增大的变化,实验结果如图 2。从图 2 可以看出,负电性的三种胶粒在投加 AC 与 PAC 后,其 Zeta 电位值均迅速变正,之后随投加剂量的增加,正电性电位曲线均趋于平缓升高。但在相同投加剂量下, PAC 凝聚后三种胶粒的电位值均明显高于 AC 的;而无论在何种剂量下,二氧化硅的 Zeta 电位值最高,蒙脱土相对最低。这与胶体颗粒的比表面积和化学结构特性有关。经测定二氧化硅的比表面积为 $11.8\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,属无溶胀球形结构;高岭土为 $14.2\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,属无溶胀双层片状结构;蒙脱土为 $78.7\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,属溶胀性三层片状结构。从凝聚上述三种胶粒 Zeta 电位值的变化表明,颗粒的凝聚脱稳不仅取决于絮凝剂的特性,而且还明显取决于其表面积和结构特征。其所需最低剂量值与胶体比表面积和结构特征存在某种化学计量相关关系^[3]。

2.2 不同浓度的富里酸 (FA) 对铝盐凝聚三种胶粒的影响

(1) 不同浓度的 FA 对三种胶粒 Zeta 电位值的影响 在 pH 值为 6.00 左右时,不同浓度的 FA 对三种胶粒 Zeta 电位值的影响曲线如图 3。从图 3 可以看出,在加入 FA 浓度为 $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以内时,胶粒的 Zeta 电位值显著下降,随后变化趋于平缓。这说明天然水体中有机污染物 FA 易吸附在颗粒上而增加其表面负电荷量,进而增加了它们在水中的稳定性;从图 3 还可看出,在相同 FA 投加量下,对二氧化硅的 Zeta 电位值影响最大,而对蒙脱土的影响最小。颗粒表面的极性对 FA 的吸附能力与颗粒物的结构特征有关。

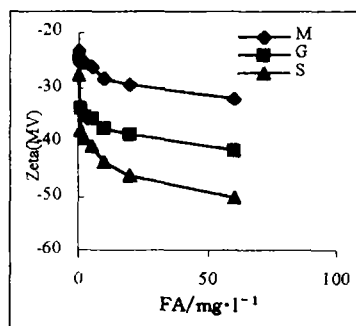


图 3 FA 对胶粒 Zeta 电位值的影响

Fig. 3 Effects of FA on Zeta in colloidal particles

(2) FA 对凝聚三种胶粒 Zeta 电位值的影响 在 pH 值为 6.00 左右时,不同浓度的 FA 对 PAC 及 AC 凝聚胶粒的 Zeta 电位值的影响曲线见图 4, 图 5 和图 6。

从图 4—6 可看出,在不同 FA 浓度下, PAC 都具有比 AC 高的凝聚能力。但对同种胶粒,随着 FA 量的增大,相同剂量下 PAC 与 AC 对其凝聚能力都有所下降,这主要是相同剂量的絮凝剂所中和的电荷量增加所致,即达到等电点时所需絮凝剂量明显增加。

(3) Zeta 电位值随絮凝剂量变化对比曲线 图 7 是在 pH 值为 6.00 左右时,定量 FA 浓度 ($20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 下 PAC 与 AC 凝聚三种胶体颗粒 Zeta 电位值随絮凝剂量变化曲线。

从图 7 看出,当 PAC 投加量达到 $6\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (以 Al_2O_3 计,下同) 时, S 和 G 的电位值已达到很大,随后随着剂量的增大电位值增加很小,即在 $6\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时,中和凝聚已基

本完成. 而 M 的曲线虽已平缓, 但还不断升高, 这可能与不断中和 M 的三层片状内的表面电荷有关, AC 凝聚各种胶粒时也有类似情况. 从图 7 还可看出, 相同剂量下 PAC 与 AC 凝聚已结合 FA 的三种胶体颗粒物的能力是 $S > G > M$, 这也与它们的结构形状有关.

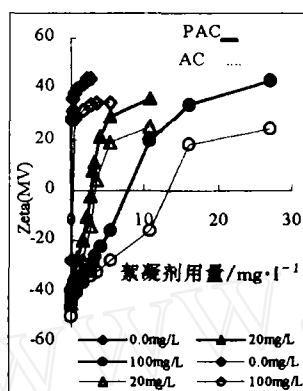


图 4 FA 对凝聚 S 胶粒 Zeta 电位值影响曲线

Fig. 4 Effects of FA on AC and PAC coagulating silica

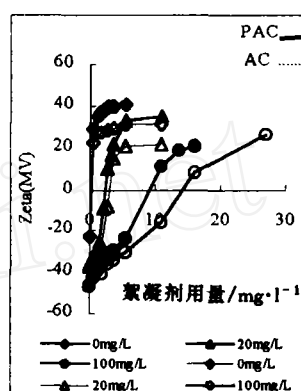


图 5 FA 对凝聚 G 胶粒 Zeta 电位值影响曲线

Fig. 5 Effects of FA on AC and PAC coagulating kaolin

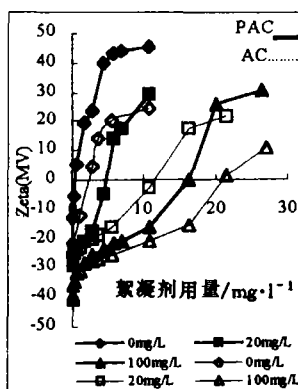


图 6 FA 对凝聚 M 胶粒 Zeta 电位值随剂量变化曲线

Fig. 6 Effects of FA on AC and PAC coagulating montmorillonite

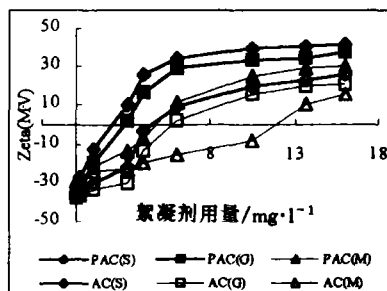


图 7 定量 FA 下 Zeta 电位值随絮凝剂量变化曲线

Fig. 7 Variation of Zeta with flocculant quality in coagulating colloidal particles containing FA

3 结论

本文较详细地研究了 PAC 和 AC 凝聚天然水体中三种常见的胶体颗粒物的电动特性及不同浓度 FA 对凝聚电动特性的影响, 结果表明:

(1) 不同种类絮凝剂的水解形态对胶粒 Zeta 电位值的凝聚特性及其过程中的形态转化是不同的.

(2) 不同比表面积、结构形态和化学特性的颗粒物具有不同的凝聚特性.

(3) 天然有机物富里酸对悬浊体系胶体颗粒物的凝聚特性有显著影响, 即随 FA 量的增加, 凝聚所需絮凝剂的量也增大.

(4) 通过对天然水体中胶体颗粒物电动特性的研究, 有助于了解它们的凝聚特性, 并对絮凝剂类型的选择提供了依据.

参 考 文 献

- [1] 栾兆坤, 汤鸿霄, 聚合铝形态分布特征及转化规律. 环境科学学报, 1988, 8 (2): 146—155
- [2] Parthasarathy, N, Buffle J, Study of PAC Hydroxide Solutions. *Water Research*, 1985, 19 (1): 25
- [3] 栾兆坤, 冯利, 汤鸿霄. 水解聚合铝溶液中形态分布的定量模拟研究. 环境科学学报, 1995, 15 (1): 39—47

1999 年 4 月 23 日收到.

ELECTROKINETIC PROPERTIES OF CLAYORE AND AFFECT BY FA IN SUSPENSION

Liu Zhenru Zhao Chunlu

(Department of Environmental Science, ShanXi University, Taiyuan, 030006)

Luan Zhaokun

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

Electrokinetic properties and influence factor of coagulating silicon dioxide, kaolin and montmorillonite colloidal particles by aluminium chloride (AC) and polyaluminium chloride (PAC) were studied in this paper, the results showed that the negative Zeta electric potential changed into positive sign in coagulating of colloidal particles by AC and PAC. The coagulating character was affected by added flocculent, superficies and colloidal particles structure. Fulvic acid had obvious effects for coagulating of colloidal particles.

Keywords: colloidal particle, fulvic acid, flocculent electrokinetic property.