



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20200034

酸改性高岭土无机矿物絮凝剂的特性

丁思雯, 杨昕达, 郝林林, 孙娟娟, 王 昶
(天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457)

摘要: 以高岭土(MK)为原料,经酸改性制备高岭土絮凝剂(MKF),使用模拟牛奶废水,分别考察了酸种类、酸浓度、不同高岭土粒径的MKF及其投加量对浊度、Zeta电位以及絮体沉降体积和沉降速度的影响,同时与传统的聚合氯化铝(PAC)絮凝效果进行比较.结果表明:粉碎过200目筛网的MK,经质量分数25%的硫酸溶液改性后具有很好的絮凝效果.在Zeta电位为零时的投加量条件下,模拟牛奶废水经过30min的絮凝沉淀,浊度从211NTU降低到6.5NTU,浊度去除率达到96.9%;5min沉降基本结束,上清液占总体积的80.8%,而PAC上清液只占7.8%;60min后,MKF上清液占总体积91.6%,而PAC为45%,充分说明MKF的絮凝效果在沉降速度和沉降体积上优于传统的PAC,有利于后续的固液分离以及固体物的应用.

关键词: 高岭土絮凝剂; PAC; 酸改性; 沉降效果

中图分类号: X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2021)03-0023-05

Characteristics of Acid Modified Inorganic Mineral Flocculant of Kaolin

DING Siwen, YANG Xinda, HAO Linlin, SUN Juanjuan, WANG Chang

(College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: In the current study, the acid modified kaolin flocculant(MKF) was prepared with the use of kaolin(MK) as raw material. The simulated milk wastewater was prepared, and the influencing factors such as different kinds of acid, acid concentration, the particle size of kaolin and its dosage on the turbidity, Zeta potential, the volume of floc and the settling speed of floc were investigated. Moreover, the flocculating performance of MKF was also compared with the traditional PAC flocculation. The study indicated that MKF which was modified by using 25% of sulfuric acid has a better flocculating performance after being crushed and screened through a 200 mesh sieve. When the Zeta potential was approaching to zero, the turbidity of the simulated milk wastewater decreased from 211 NTU to 6.5 NTU, and the removal efficiency of turbidity reached 96.9%. The flocculation could be completed within 5 min. The volume of the supernatant accounted for 80.8% of the total volume, while that of PAC accounted for only 7.8%. After 60 min, the volume of the supernatant accounted for 91.6%, while that of PAC was 45%. These results fully demonstrated that MKF exhibited a better performance than PAC with respect to the settling speed and settling volume of flocs, thus facilitating the subsequent solid-liquid separation and the potential application of flocs.

Key words: kaolin flocculant; PAC; acid modified; settling performance

絮凝是一种常用的废水处理手段.无机絮凝剂聚合氯化铝(PAC)和聚合硫酸铁(PFS)是现今使用最为广泛的絮凝剂,它们强化水解形成絮状高分子聚合物,利用高分子聚合物自身的巨大分子,通过网捕、卷扫以及电中和的作用吸附水中的污染物质,随后经

过沉降以及固液分离达到净化效果^[1-3].但在实际过程中,PAC与PFS自身电中和性能较差,导致絮体松散难以压缩沉降,给后续分离增加了难度.更为重要的是,聚合物PAC和PFS具有生物毒性,在使用上受到很多的制约,因此需要开发无生物毒性、絮凝效

收稿日期:2020-03-09;修回日期:2020-09-02

基金项目:宁夏回族自治区重点研发计划资助项目(2019BBE02024)

作者简介:丁思雯(1996—),女,上海人,硕士研究生;通信作者:王昶,教授,wangc88@163.com

果好、便于分离的絮凝剂^[4-5]。

自然界的雨水落地后会形成不同程度的、含有大量胶体的混浊雨水,经过地表径流和河床流动,在与沙石、黏土等无机矿物材料的接触中得到净化,逐步变成清澈透明、含有一定矿物离子的清澈河水(矿泉水)^[6];这种由胶体溶液转变为离子溶液的过程是一个漫长的物理化学过程。王昶等^[7]根据这样的自然规律和科学原理,利用天然的无机矿物材料进行化学改性,制成无生物毒性的、天然的絮凝剂,实现对污水的有效净化。

本研究以无机矿物高岭土(MK)作为原料,用不同浓度以及种类的酸对其改性,制备高岭土絮凝剂。使用模拟废水,分别研究酸种类、酸浓度、高岭土粒径、高岭土絮凝剂投加量对浊度、Zeta 电位以及絮体沉降体积和速度的影响;进一步与传统的 PAC 絮凝效果进行比较,揭示酸改性高岭土的絮凝特性,为今后推广应用提供强有力的科学依据。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

本研究所使用的无机矿物材料 MK 来自于中国河北省灵寿县;PAC、盐酸、硫酸、草酸等试剂均为分析纯,购置于天津市光复精细化工研究所。

实验所用的模拟废水是以牛奶配制而成的,具有发酵行业废水的特点^[7]。具体配制方法:将市场销售的纯牛奶 0.9 mL 加入至 1 L 水中,并调整电导率。其水质指标:浊度 211 NTU, Zeta 电位 -23.11 mV, pH 7.91, 电导率 325 μ S/cm。

JJ-4 型六连同步混凝搅拌器,金坛市城西瑞昌实验仪器厂;Turb550 型浊度仪、Cond3210 型手提式电导率测试仪、pH 3210 型精密酸度仪,德国 WTW 公司;ZETASIZER Nano-ZS 90 型纳米粒径电位分析仪,美国马尔文仪器有限公司。

1.2 絮凝剂制备与表征

称取一定量已粉碎过筛的 MK 与一定质量分数的酸溶液,将两者按一定质量比均匀混合,常温条件下用玻璃棒充分搅拌直至混合成胶状,并用保鲜膜密封,静置活化 4 h 之后,放入 105 $^{\circ}$ C 高温干燥箱中干燥 12 h,取出后再用粉碎机粉碎,制得高岭土无机矿物絮凝剂 MKF。

使用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD),分别考察酸处理前后颗粒的表观结构和晶体形态的变化,确定制备条件的影响。

1.3 絮凝与沉降实验

取 250 mL 模拟废水于 250 mL 烧杯中,同时向烧杯中投加不同量的自制絮凝剂(MKF),快速搅拌 3 min(200 r/min),慢速搅拌 15 min(40 r/min),静置 30 min 后絮凝实验结束。对上清液(液面下 2 cm)取样进行一系列指标的测定。随后以传统 PAC 为对照,将 MKF 处理后水样倒入 50 mL 的量筒中进行沉降实验,对沉降性能进行评价。

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂的表征

2.1.1 絮凝剂的成分

MK 和 MKF(由 25% 硫酸改性的)的元素组成见表 1。由表 1 可知:矿物材料 MK 在水处理过程中起絮凝作用的主要元素是 Al 和 Si,而这些重要的元素在自然界都是以氧化物的形式存在,这些氧化物经过酸处理之后,部分以可溶性盐的形式存在,MKF 中的硫和氧元素都相应增加,其他组分与未改性的 MK 大致相同^[7]。

表 1 高岭土和高岭土絮凝剂的元素组成

Tab. 1 Element composition of kaolin and kaolin flocculant

样品	质量分数/%					
	Al	Si	S	K	C	O
MK	12.77	11.99	1.55	0.79	1.67	51.32
MKF	10.23	15.69	6.84	1.82	3.86	57.45

2.1.2 XRD 谱图分析

MK 和 MKF 的 XRD 谱图如图 1 所示。相比于 MK, MKF 的衍射峰位置并没有发生变化,只是峰强度减弱了许多。酸改性并没有改变 MK 的层间结构,但却对其表面性质产生了影响,随着有效离子的溶出,内部元素物相有明显的变化,形成了颗粒态物质和可溶态物质,金属离子溶出,表面金属氧化物的强度变弱。

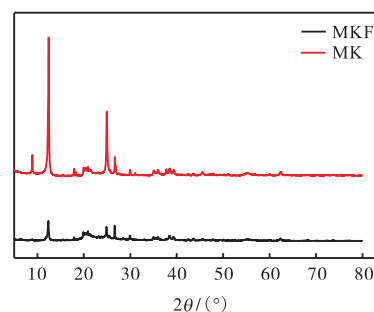
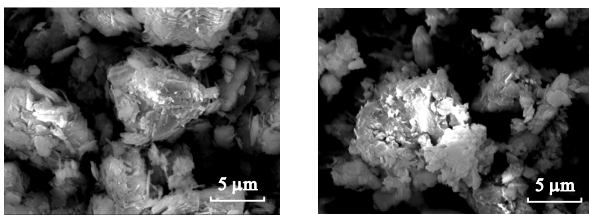


图 1 高岭土和高岭土絮凝剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of kaolin and kaolin flocculant

2.1.3 SEM 分析

矿物材料 MK 改性前后的 SEM(MKF 由 25% 硫酸改性的)图像如图 2 所示. 从图 2 可清晰看到 MK 呈完整的层片状结构,经酸改性后的 MKF 有明显的形态变化,变得粗糙,由层片状变为多孔团聚状,晶片破裂.其原因可能是酸改性使 MK 中部分可溶性的金属离子溶出,形成多孔的表面,酸置换出 MK 中的铝和硅等,以硫酸盐的形式存在于 MK 表面,一部分在高岭土颗粒间,一部分附着在颗粒的表面,形成不规则的多孔的表面.



(a) 改性前 (b) 改性后

图 2 样品酸改性前后的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images before and after acid modification

2.2 絮凝效果

2.2.1 MK 投加量对模拟废水除浊的影响

分别向浊度为 211 NTU 的模拟废水中投加不同量的粒径为 200 目的 MK,经六联搅拌机快慢速搅拌,静置 30 min 后对上清液进行浊度测定,结果如图 3 所示.由图 3 可知:废水的浊度并没有随投加量的增加而降低,反而有所上升,而 Zeta 电位却有所下降,说明天然的无机矿物材料高岭土(MK)对模拟废水没有絮凝效果,而自身的微颗粒进入水相中反而形成一定的胶体,使水变得更浑浊.

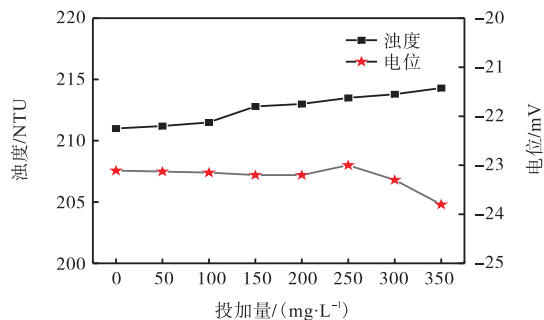


图 3 MK 投加量对模拟废水浊度和 Zeta 电位的影响

Fig. 3 Influence of MK dosage on turbidity and Zeta potential of simulated milk wastewater

2.2.2 MK 粒径对模拟废水除浊的影响

MK 原料经粉碎机研磨、过筛,选取过 150、200、250、300、350 目筛网的粉体,采用相同的酸化改性(由 25% 硫酸改性的),制备目数不同的 MKF,进行

絮凝实验,通过对上清液浊度的测定,选取出最佳目数,结果如图 4 所示.由图 4 可知:相同操作条件下,选取相同投加量 420 mg/L 的不同目数制得的 MKF,投加到模拟废水中,搅拌后都会产生很好的絮体,且絮体在慢搅拌作用下越来越大;静置后,絮体沉降,相比原水样,上清液由混浊变为清澈,从目视的角度,难以看出粒径对絮凝效果的明显差别,但是经过对上清液的浊度检测,可以发现过 200 目筛网(74 μm)原料制成的 MKF 絮凝效果最佳.此时上清液浊度最低,约为 6.5 NTU,浊度去除率达到 96.9%,因此本实验选取过 200 目筛网的粉体作为本研究的 MKF 的原料.

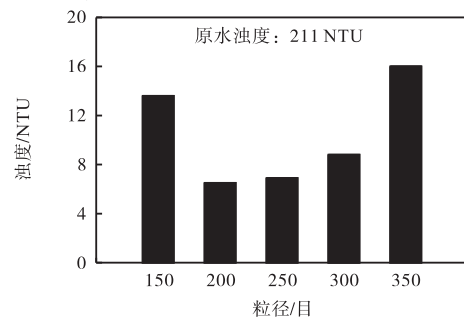


图 4 粒径对浊度的影响

Fig. 4 Effect of particle size on turbidity

2.2.3 不同种类酸改性的 MK 对模拟废水除浊的影响

由图 3 和图 4 可知天然 MK 不具有絮凝的效果,而采用酸改性的方法可以使 MK 部分转变为可溶态的物质,产生絮凝效果.为此,分别使用盐酸、硫酸、磷酸和草酸对 200 目的 MK 进行改性,制备不同的 MKF,针对相同的模拟废水,分别投加 200、420、640、860、1 080 mg/L 进行絮凝实验,其结果如图 5 所示.

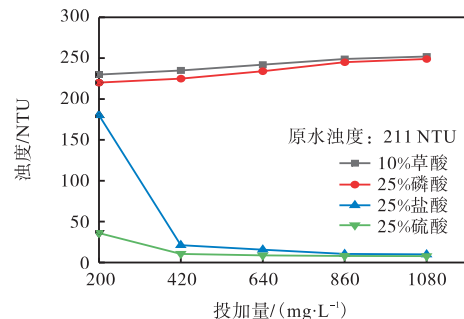


图 5 不同酸种类对浊度的影响

Fig. 5 Effects of different acid types on turbidity

考虑到草酸在水中的溶解度以及盐酸的挥发性和相互的对比性,所使用的盐酸、硫酸、磷酸和草酸(弱酸)质量分数分别为图 5 中所示的浓度.由图 5

可知:酸种类不同,所制备的絮凝剂呈现的絮凝效果也存在很大的差异.草酸不仅浓度低,而且属于有机酸,相对于三大强酸而言,是弱酸,而磷酸虽说是无机酸,但仍然是弱酸,对 MK 的溶解作用较低,不足以有更多的金属氧化物变成可溶态的物质,所以即使投加大量的草酸或者磷酸改性的 MK,对模拟废水仍然不产生絮凝效果,相反浊度有所上升,这与没有改性的 MK 效果基本相同.然而,用盐酸和硫酸改性过的 MK 都具有很好的絮凝效果,当投加量均为 420 mg/L 时,模拟废水的浊度从 211 NTU 分别降到了 8.5 NTU 和 6.5 NTU.盐酸和硫酸都属于强酸,对 MK 改性能够形成可溶态物质,在水中可以形成带负电荷的阴离子和带正电荷的金属离子.另外,从絮凝效果可以看到,这两种酸处理后的效果基本相同,也就是说阴离子虽说不同,但影响很小,这说明是金属离子对絮凝过程产生了巨大作用,这些金属离子对水中的带有负电荷胶体产生电中和作用,使胶体快速脱稳,粒子相互吸引产生凝聚,同时又在颗粒态物质的质量力作用下形成絮凝团聚,在无机矿物材料重力下快速沉降,形成密实絮体^[9].由于盐酸有挥发性,在制备过程易产生对环境污染的酸性物质,所以选择相对稳定的硫酸作为改性剂更好,有利于保护环境,这对于替代传统 PAC 和 PFS 具有极为重要的意义.

2.2.4 硫酸质量分数对絮凝效果的影响

选用过 200 目筛网的 MK 作为原料,分别使用不同质量分数的硫酸溶液进行改性,对模拟废水进行絮凝实验,MKF 的投加量相同,均为 420 mg/L,静置 30 min 后测定各上清液浊度,其结果如图 6 所示.

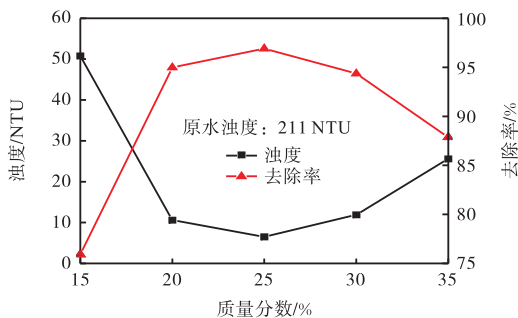


图 6 硫酸质量分数对浊度的影响

Fig. 6 Effect of acid concentration on turbidity

由图 6 可知:随硫酸质量分数的增加,上清液的浊度呈下降趋势,当质量分数为 25% 时,上清液的浊度可达到 6.5 NTU,其浊度去除率为 96.9%;但除浊效果并不是随着酸质量分数的增加而增加,当硫酸质量分数更高时,浊度反而上升了.这表明絮凝效果的

好坏与酸改性程度即硫酸质量分数密切相关,随着硫酸质量分数的提高,模拟废水中的可溶态物质随之增多,相应的颗粒物的粒径变得更小,在絮凝过程中,颗粒物所起的质量力就减弱了,水相中就有可能残余更多较小的粒子,影响水相中的浊度^[10],故制备絮凝剂时硫酸的最佳质量分数为 25%.

2.3 无机矿物絮凝剂 MKF 和传统的絮凝剂 PAC 的絮凝效果比较

在相同浊度为 211 NTU 的模拟废水中,投加不同量的 MKF(过 200 目筛网后的 MK 经 25% 的浓硫酸活化制备成 MKF)和 PAC 进行模拟废水的絮凝实验,分别测定静置 30 min 后上清液的浊度和电位,其结果如图 7 所示.

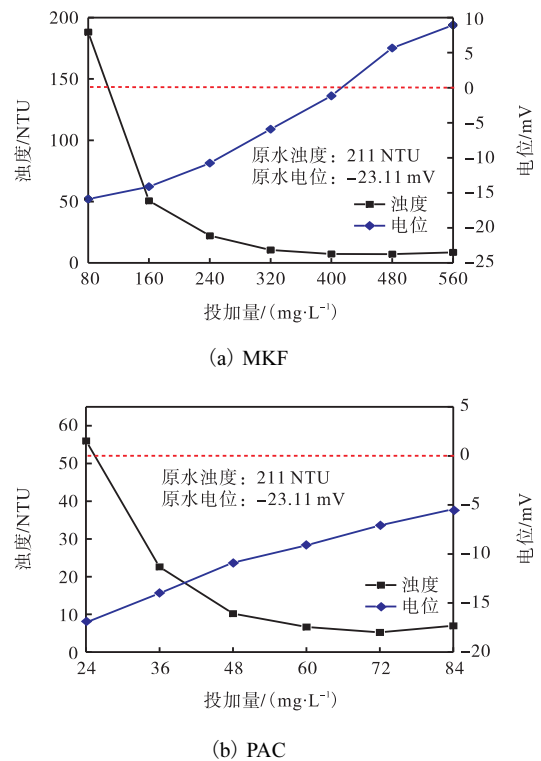


图 7 MKF 和 PAC 投加量对模拟废水浊度、电位的影响
Fig. 7 Effects of MKF and PAC dosages on turbidity and potential of simulated milk wastewater

由图 7 可知:选取浊度随絮凝剂的不同投加量而变化且能使 Zeta 电位由正变负的投加范围,随着 MKF 和 PAC 投加量的增加,上清液的浊度都降低,最低可以分别降到 6.5 NTU 和 5.2 NTU, PAC 对浊度的去除率略优于 MKF,这是由于 PAC 在水相中强制水解,形成高分子聚合物,更多的是依靠吸附网捕作用,将水中的胶体、有机污染物等卷扫在一起,形成松散的絮体,但沉降下来的絮体不稳定,还易于上浮.相比之下, MKF 首先以电中和为开端,脱稳形成

不稳定的粒子,粒子相互作用,并且在无机矿物颗粒的作用下絮凝团聚而沉降,形成密实的沉降絮体。PAC 高分子聚合物具有生物毒性,处理后的沉降絮体即使脱水后,也难以合理利用,综合比较后认为 MKF 更具有实用性。

由图 7 进一步可知:随着投加量的增加,上清液的 Zeta 电位也都增加,但 PAC 的 Zeta 电位都显示在零以下,而 MKF 的 Zeta 电位,由负值上升到零,然后到正值。这说明 MKF 与 PAC 有着不同的絮凝机理,PAC 电中和效果差,起初卷扫下来的胶体也会不断释放,特别是沉降后一旦再次搅拌,强制水解的 PAC 絮体受到了破坏,不仅沉降速度更慢,而且上清液浊度也会变差,这也反映出 PAC 在连续过程中难以沉降分离的缺点。MKF 絮凝后的上清液,在 Zeta 电位接近零时,浊度最低,因此在实际应用过程中可以根据这一特征来确定最佳投加量;另外,MKF 絮凝后,即使再次搅拌,也会逐步沉降,其效果基本不变。

2.4 絮凝过程中絮体沉降体积的时间变化

在六联搅拌器上按 1.3 节的实验步骤操作,结束后将上清液和絮体转移至 50 mL 的量筒内,并用原上清液补足至量筒的最大量程,静置观察絮体沉降速度情况。图 8(a)中非常直观的显示出两种絮凝剂的絮体沉降速度与体积的经时变化,两种絮凝剂对污水中的污染物都有较好的去除效果。但这些数据来源于上清液,絮凝过程的目的旨在分离絮凝体,达到净化水质的效果,因此,絮体体积的多少是一个不容忽视的重要因素,直接关系到运行成本和实际应用^[1]。显然,MKF 沉降速度极快,且絮体体积小,而 PAC 沉降缓慢且絮体体积大。另外,PAC 处理废水产生的絮体易分散,容易上浮,悬浮在上清液之中,不利于后续处理,自制的高岭土絮凝剂的矾花大而紧实,处理过后的上清液干净清澈。

由图 8(b)可见:MKF 絮体的沉降速度远大于 PAC 絮体沉降速度,5 min 时 MKF 絮体已基本沉降到底,体积大约在 9.6 mL,占总体积的 19.2%;而 PAC 絮体沉降速度极其缓慢,絮体体积约为 46.1 mL,占总体积的 92.2%。静置 60 min 后,MKF 的上清液占总体积的 91.6%,絮体体积占总体积的 8.4%;PAC 依然呈下降趋势,其上清液占总体积的 45%,絮体体积占总体积的 55%。上述结论说明:MKF 比 PAC 沉降速度快,且比 PAC 絮凝有更多的上清液,而絮体体积是 PAC 的絮体体积的六分之一,在 PAC 网捕作用下,依然有部分胶体没有脱稳,使絮

体内部的电荷未被中和,以至于难以压缩,这为今后 MKF 与 PAC 复配提供了有利的科学依据。

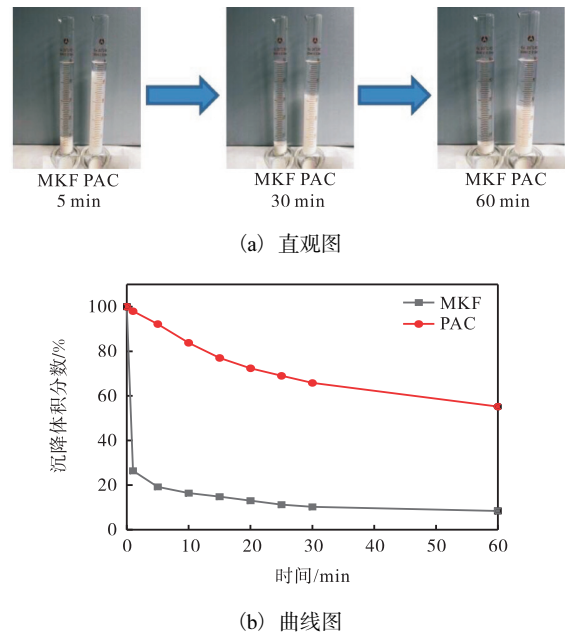


图 8 MKF 和 PAC 絮体体积随时间变化的直观图与曲线图

Fig. 8 Visualized graphs and curves of MKF and PAC flocs volume varying with time

3 结论

高岭土(MK)矿物材料没有絮凝效果,经 25% 硫酸改性之后的 MKF 具有很好的絮凝效果。通过 Zeta 电位的测定,验证了自制的酸改性高岭土无机矿物絮凝剂是以电中和脱稳起始,颗粒物的质量力团聚的协同效应加速了絮凝过程的沉降速度。

酸改性高岭土无机矿物絮凝剂不仅有与 PAC 相当的处理效果,而且还具有更好的沉降速度和极少的絮体体积,MKF 的絮体体积是 PAC 的絮体体积的六分之一。MKF 是一种优良的无毒天然矿物絮凝剂,具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 唐彬.“水短缺”背景下的中国污水处理市场[J]. 环境,2007(4):38-39.
- [2] 王彩霞. 城市污水处理新技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1990:15-48.
- [3] 李长兴. 城市河流污染治理的辩证思考[J]. 中国农村水利水电,2005(11):40-42.

(下转第 59 页)

- artery stenosis treated with different stents[J]. *Journal of Biomechanical Engineering*, 2014, 136(4): 041007.
- [15] Li J K. *Dynamics of the Vascular System*[M]. Singapore: World Scientific, 2004.
- [16] Chobanian A V, Bakris G L, Black H R, et al. The seventh report of the Joint National Committee on prevention, detection, evaluation, and treatment of high blood pressure. The JNC 7 report[J]. *ACC Current Journal Review*, 2003, 12(4): 31-32.
- [17] 申娜, 袁奇, 陈珍, 等. Willis 环瞬态血液流体动力特性数值分析[J]. *应用力学学报*, 2009, 26(3): 539-543.
- [18] 黄家明, 王先伟, 胡启飞, 等. 经颅多普勒超声在椎动脉重度狭窄支架植入前后的诊断价值[J]. *中国实验诊断学*, 2020, 24(1): 14-16.
- [19] Chiu J J, Usami S, Chien S. Vascular endothelial responses to altered shear stress: Pathologic implications for atherosclerosis[J]. *Annals of Medicine*, 2009, 41(1): 19-28.
- [20] 章德发, 刘莹, 毕勇强, 等. 不同狭窄率的颈动脉内血流动力学数值模拟[J]. *中国老年学杂志*, 2015, 35(7): 1872-1875.
- [21] Shamloo A, Nejad M A, Saeedi M. Fluid-structure interaction simulation of a cerebral aneurysm: Effects of endovascular coiling treatment and aneurysm wall thickening[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017, 74: 72-83.
- [22] Sriyab S. The effect of stenotic geometry and non-newtonian property of blood flow through arterial stenosis[J]. *Cardiovascular and Hematological Disorders: Drug Targets*, 2020, 20(1): 16-30.

责任编辑: 周建军

(上接第 27 页)

- [4] 骆斌, 刘水清, 蒋志敏. 城市生活污水除磷技术的研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(9): 4769-4771.
- [5] 张学勤, 曹光杰. 城市水环境质量与改善措施[J]. *城市问题*, 2005(4): 35-38.
- [6] 邱维, 张智. 城市污水化学除磷的探讨[J]. *重庆环境科学*, 2002, 24(2): 81-84.
- [7] 王昶, 林鹏, 豆宝娟, 等. 黏土矿物为原料絮凝剂的制备及应用研究[J]. *天津科技大学学报*, 2015, 30(1): 62-66.
- [8] 王慧敏, 邹旭华, 李林林, 等. 有机蒙脱土的制备及插层剂的选择[J]. *精细石油化工*, 2004(1): 53-56.
- [9] 段晓辉. 关于城市河道整治的污水处理[J]. *建材与装饰*, 2012(1): 176-177.
- [10] 赵胜, 田源. 城市河流综合治理与生态建设探析[J]. *城市建设理论研究*, 2015, 5(22): 56-58.
- [11] 郭延军. 城市河流综合整治污水处理研究[J]. *水电与新能源*, 2014, 12(3): 10-13.

责任编辑: 周建军

(上接第 45 页)

- [13] American Society of Testing Materials. ASTM D5573-99, Standard Practice for Classifying Failure Modes in Fiber-Reinforced-Plastic Joints (FRP) joints[S]. Pennsylvania: American Society of Testing Materials, 2002.
- [14] Hashin Z. Failure criteria for unidirectional composites[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 1980, 47(2): 329-334.
- [15] Hashin Z, Rotem A. A Fatigue failure criterion for fiber reinforced materials[J]. *Journal of Composite Materials*, 1973, 7(4): 448-464.
- [16] Chang F K, Chang K Y. A progressive damage model for laminated composites containing stress concentrations[J]. *Journal of Composite Materials*, 1987, 21(9): 834-855.
- [17] Chang F K, Lessard L B. Damage tolerance of laminated composites containing an open hole and subjected to compressive loadings: Part I-Analysis[J]. *Journal of Composite Materials*, 1991, 25(1): 2-43.
- [18] Tserpes K I, Labeas G, Papanikos P, et al. Strength prediction of bolted joints in graphite/epoxy composite laminates[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2002, 33(7): 521-529.
- [19] 刘长喜. 复合材料层合板螺栓连接挤压性能表征分析及夹具研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [20] 杨银环. 复合材料胶接接头的力学性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.

责任编辑: 周建军