王 昶, 胡文红, 张 颖, 等. 蒙脱石矿物材料絮凝剂的制备、絮凝效果及机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(4): 780–787. WANG Chang, HU Wen-hong, ZHANG Ying, et al. Study on preparation, flocculation effect, and mechanism of montmorillonite mineral material flocculant[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(4): 780–787.

蒙脱石矿物材料絮凝剂的制备、絮凝效果及机理研究

王 昶1,2, 胡文红1,张 颖1,李 丽1,2, 曾 明1,2*

(1.天津科技大学海洋与环境学院,天津 300457;2.天津市海洋环境保护与修复技术工程中心,天津 300457)

摘 要:为了降低絮凝剂毒性、提高絮体的分离效果,以无机矿物材料蒙脱石(MTS)为原料,通过酸改性,制备蒙脱石絮凝剂(MTSF),对比聚合氯化铝(PAC)絮凝剂来处理模拟废水。实验结果表明,MTS没有絮凝作用,但经过酸改性后的 MTSF 具有很好的 絮凝效果,最大浊度去除率为96.73%,在絮体沉降速度及体积上,MTSF 远优于 PAC。MTSF 絮凝机理是吸附-电中和,絮凝过程是固 体颗粒和可溶性盐两者的协同作用,MTSF 显示出较好的沉降性能和压缩性能,絮体达到沉降平衡后,其体积不足 PAC 的三分之 一。MTSF 与 PAC 絮凝剂复合使用,可有效地减少絮体体积,提高絮体沉降性能。总之,MTSF 具有与 PAC 相同的絮凝效果,但是絮 体的沉淀压缩性能远优于 PAC,是一种综合性能优越的絮凝剂。

关键词:蒙脱石;絮凝剂;絮凝机理;沉降性能;聚合氧化铝

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)04-0780-08 doi:10.11654/jaes.2017-1492

Study on preparation, flocculation effect, and mechanism of montmorillonite mineral material flocculant

WANG Chang^{1,2}, HU Wen-hong¹, ZHANG Ying¹, LI Li^{1,2}, ZENG Ming^{1,2*}

(1.College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2.Tianjin Marine Environmental Protection and Restoration Technology Engineering Center, Tianjin 300457, China)

Abstract: Montmorillonite flocculant(MTSF) was prepared with acid-modified inorganic mineral montmorillonite(MTS) and used to treat simulated wastewater, to which it was compared with the traditional flocculant polyaluminum chloride(PAC), in terms of settling effect and biotoxicity of the floc. The results showed that MTS(without acid modification) had no obvious flocculation performance, whereas MTSF (with acid modification) had good flocculation performance. Specifically, the maximum turbidity removal efficiency of MTSF reached 96.73% when compared to that of PAC. However, MTSF performed much better than PAC regarding settling volume and settling velocity of the floc. The MTSF flocculation mechanism was attributed to the joint function of adsorption and electrification, caused by a synergistic effect between solid particles and soluble salts of the MTSF, which gave rise to its better floc settling performance and compressive properties. After equilibrium of the flocculation settling process, the floc volume of MTSF was less than one third that of PAC. Overall, MTSF had similar flocculation effect to that of PAC in terms of turbidity removal efficiency, whereas its settling and compressive properties were much bet–ter than those of PAC. The novel flocculant MTSF was assumed to have superior comprehensive flocculation performance compared with traditional flocculants, such as PAC.

Keywords: montmorillonite; flocculant; flocculation mechanism; settling performance; polyaluminum chloride

我国水环境污染问题严峻,如何快速高效地处理 生活污水及工业废水是水处理专家和学者亟待解决 的问题,絮凝作为一种常用的废水处理手段,广泛地应用于生活污水及工业废水的处理。目前絮凝剂的种

收稿日期:2017-09-30 录用日期:2018-01-26

作者简介:王 昶(1958—),男,教授,江苏人,研究方向为水污染控制及节能减排技术。E-mail:wange88@163.com

通信作者:曾 明 E-mail:ming.zeng@tust.edu.cn

基金项目:天津市科技支撑计划项目([2014]14ZCDGNC00097);天津市农委重大专项合作项目([2014]201404140);天津市自然科学基金 项目(15JCYBJC53700)

Project supported: The Science and Technology Support Program of Tianjin, China([2014]14ZCDGNC00097); The Tianjin Agricultural Commission Cooperation Program, China([2014]201404140); The Natural Science Foundation of Tianjin, China(15JCYBJC53700)

类繁多,从低分子至高分子,从单一型至复合型,其趋 势是向廉价实用、无毒高效的方向发展。所以开发无 毒害、价廉质优的絮凝剂是目前水处理技术的发展方 卣[1-3]。

众所周知,矿泉水清澈透明,与一般的河水相比, 其主要含有矿物材料溶解的金属离子,这些溶出的金 属离子对水体中的胶体具有很好的去除作用。含有大 量胶体的河水通过沙石层或含有矿物材料的土壤径 流时,矿物材料中金属离子的溶出,会中和河水中带 有负电荷的胶体,使之脱稳、絮凝、沉淀和吸附。利用 矿物材料这一特点,可通过化学处理方法处理天然的 无机矿物从而得到无机矿物絮凝剂。

从现有的无机絮凝剂种类来看,大多数都是 Al、 Fe 含量较高的聚合物,因此选取含 Al、Fe 较多的矿 物材料来制备无机矿物材料絮凝剂具有一定的科学 依据性。蒙脱石是由两层硅氧四面体片中间夹一层铝 (镁)氧八面体片构成的 2:1 型层状硅酸盐矿物, Al₂O₃ 的理论含量高达28.53%^[4]。蒙脱石晶胞因类质同象而 带较多的负电荷,从而使蒙脱石类矿物有较强的吸附 阳离子和极性有机分子的能力。我国的蒙脱石储量 丰富,因其具有很多特殊的性质,比如吸水膨胀性、粘 结性、吸附性、离子交换性、悬浮性、触变性等,而成为 废水处理领域的研究热点[6-8]。

目前使用较广泛的絮凝剂为聚合氯化铝(PAC), 但其絮体松散、易上浮、沉降性能差,在水体中有一定 的残留¹⁹,所以需要对 PAC 进行改进。

本研究以天然矿物材料蒙脱石(MTS)为原料,用 不同浓度的酸性物质对其改性后,再经过制备筛选工 艺,得到一种粉体状的无机矿物材料絮凝剂(MTSF)。 对 MTS(改性前)、MTSF(改性后)进行元素分析、X 射 线衍射和傅立叶红外等表征分析;同时用 MTSF 处理 模拟胶体溶液,并与常用絮凝剂 PAC 进行对比,探讨 自制絮凝剂、絮凝剂中可溶性盐以及颗粒物对水样浊 度、Zeta 电位以及沉降体积的影响,并且将 MTSF 与 PAC 进行复配,考察自制 MTSF 的絮凝效果和沉降效 果,为今后开发和应用矿物材料絮凝剂提供科学参 考。

1 材料与方法

1.1 试剂

本研究的无机矿物材料絮凝剂 MTS 原料来自鄂 州市金璞非金属材料有限公司,为蒙脱石;PAC、盐 酸、硫酸、氢氧化钠等试剂均为分析纯,来自天津市光 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,具有发酵行业废水的特点^[10]。水质指标如表1 所示。

表1 模拟牛奶废水水质指标

Table 1 Indicators of simulated milk wastewater quality

浊度/NTU	Zeta 电位/mV	pH 值	电导率/μS·cm⁻¹
213.00	-23.13	7.83	345.00

1.2 实验方法

用硫酸对 MTS 进行改性,通过前期一系列实验 探讨了原料粒径、不同酸浓度、活化时间等因素凹对 MTSF 处理模拟牛奶废水絮凝效果的影响,从而得出 MTSF 的最佳制备条件:将购买来的 MTS 经粉碎机粉 碎成一定粒度的粉体,与20%浓度的硫酸按质量比为 1:2 充分混合,常温下搅拌均匀,静置活化4h后在95 ℃下直接烘干 2 h, 再于 105 ℃干燥 12 h 后研磨, 即可 获得实验用的粉体状 MTSF。絮凝实验具体操作如 下: 取 500 mL 模拟牛奶废水置于 500 mL 的烧杯中, 以 200 r·min⁻¹ 快速搅拌 30 s,然后加入一定量的经过 酸改性的 MTSF,继续搅拌 3 min,为了对比实验,也 选用 PAC 絮凝剂以同样的方式进行。快速搅拌结束 后,转为慢速搅拌,以40 r·min⁻¹搅拌15 min,最后静 置直至混凝沉降结束,于液面下2 cm 处取水样测定 其上清液的浊度、Zeta 电位等参数。

1.3 仪器

JJ-4 六联同步混凝搅拌器(金坛市城西瑞昌实验 仪器厂)、Turb 550 便携式浊度仪(德国 WTW 公司)、 pH 3210 精密酸度计(德国 WTW 公司)、紫外可见分 光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)、Nano-ZS 90 Malvern ZETASIZER(美国马尔文仪器有限公 司)、FW 80 高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限 公司)等。

1.4 絮凝剂的性能表征方法

使用康塔 Autosorb-iQ 全自动比表面和孔径分布 分析仪,测定样品在105℃下氮气吸附/脱附等温线, 分析絮凝剂的比表面积和孔容。

使用北京普析公司的 XD-3 型 X 射线衍射仪 (XRD), 样品置于波长为 0.154 2 nm 的 X 射线管下 辐射,铜靶 CuKα 扫描速度为 4°·min⁻¹,采样步宽是 0.02°,工作高压为 36 mV,工作电流为 20 mA,采样区 间的辐射角度 3°~80°。

采用德国布鲁克公司的 TENSOR 27 型傅立叶变 换红外光谱仪(FTIR)对絮凝剂样品进行红外光谱分 析。将粉碎成一定粒度的 MTS 与经酸改性后的粉末 状絮凝剂 MTSF 以及 KBr 置于烘箱中,105 ℃烘干 12 h,保证样品充分干燥后于玛瑙研钵中研磨混合,将混 合物置于压片模具下压片,用于红外光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂的性能表征

2.1.1 絮凝剂成分

由表 2 可知, MTS 主要化学成分为 SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃,可以看出作为絮凝剂主要作用成分的 Al、Fe 相对含量也较高。经过酸改性后, MTS 各成分含量发 生了一定变化, SO₃ 含量明显增多, Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、 SiO₂ 含量减少较为明显,这可能是由于在酸化过程 中, MTS 中的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等可交换阳离子与酸 溶液中的 H⁺发生不同程度的交换,由于 H⁺半径小于 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等离子, 孔容积增大, 原来 层间的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等离子, 孔容积增大, 原来 层间的化学键力也被削弱, 使得层间晶格裂开, 孔道 被疏通。另外, 在活化处理过程中, 分布于 MTS 结构 通道中的杂质同时被去除, 这也有利于吸附质分子的 扩散^[12]。因此, 酸活化使 MTS 的吸附性能得到改善。 2.1.2 比表面积和孔容分析

如表 3 所示,对比 MTS 和 MTSF 的比表面积发现,改性后的 MTSF 比表面积比改性前 MTS 要小,从 46.24 m²·g⁻¹ 变为 42.23 m²·g⁻¹,总孔容也相对减小,从 0.14 cm³·g⁻¹ 变为 0.13 cm³·g⁻¹。原因是经过酸改性后,原料中原来具有的孔洞以及反应后出现的多孔结构 被酸溶物所充满,而这些孔洞中形成的酸溶性物质正 是发挥絮凝作用的关键,所以对制备好的絮凝剂 MTSF 进行超声清洗,烘干后进行比表面积和孔容分析。可以发现,与 MTS 和改性后 MTSF 相比较,超声后的 MTSF 的比表面积和孔容积均大幅度提高,说明 超声清洗了孔洞中的酸溶性物质和杂质,同时证明了 酸改性实际上提高了 MTS 的比表面积,增加了 MTS 的吸附作用。

2.1.3 絮凝剂 XRD 分析

粉碎好的 MTS 与通过硫酸改性后的 MTSF 的 X 衍射图如图 1 所示。由于蒙脱石矿物材料结构复杂,

农业环境科学学报 第 37 卷第 4 期

表 3 MTS 与 MTSF 的比表面积和孔容分析						
Table 3 Specific surface area and pore size of						
MTS and MTSF						
样品	比表面积/m²·g ⁻¹	总孔容/cm ³ ·g ⁻¹				
MTS	46.24	0.14				
MTSF	42.23	0.13				
超声清洗后的 MTSF	189.10	0.32				

难以得到明显的蒙脱石特征峰。因此本研究主要是对 比改性前后的蒙脱石材料,分析其中的主要成分是否 随着酸改性而发生变化。结果表明,用酸处理改性后 的 MTSF 与 MTS 相比,酸改性并没有改变衍射峰的 位置,只是峰强度有了明显的减弱,特别是在低 20 角 度(3°~10°)下,MTS 具有一个明显的衍射特征峰,而 酸化后 MTSF 相同位置的特征峰强度大幅减弱。说明 酸改性并没有改变 MTS 的结构,但对其表面性质产 生了影响,随着有效离子的溶出,其内部元素的含量 有了明显的变化。

2.1.4 絮凝剂 FTIR 分析

MTS 和 MTSF 的 FTIR 谱图如图 2 所示。结果表明, MTS 和 MTSF 具有蒙脱石的主要吸收谱峰。3 627.15 cm⁻¹ 和 3 366.05 cm⁻¹ 分别表示 MTS 和 MTSF 中的羟基键伸缩振动; 3 443.72 cm⁻¹ 表示 MTS 中水分子伸缩振动, 改性后此峰基本消失, 表明 MTS 经改性后, 镁、铝、铁离子可能会溶解于混合物中; 1 643.90 cm⁻¹ 和 1 647.83 cm⁻¹ 分别表示 MTS 和 MTSF 中的水分子弯曲振动; 1 038.60 cm⁻¹ 和 1 054.09 cm⁻¹



图 1 MTS 和 MTSF 的 XRD 谱图

Figure 1 XRD spectrum of MTS and MTSF

表 2	MTS	和 MTSF	中各种化学	成分的质量	冒百分数 (%)
Tak	ole 2	Chemical	compositions	of MTS and	IMTSF(%)

样品	Al ₂ O ₃	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	MgO	SiO_2	SO_3	K ₂ O	CaO	TiO ₂	CuO	其他
MTS	20.60	4.69	3.50	57.50	0.26	1.68	2.36	1.22	—	8.19
MTSF	14.80	4.19	2.56	39.00	33.9	1.37	2.21	0.99	0.01	0.97

分别表示 MTS 和 MTSF 中的 Si-O-Si 键伸缩振动,这 是天然蒙脱石的典型特征峰,即 Si-O-Si 键伸缩振动 分裂为双峰;对于 Si-O 键弯曲振动、M-O 振动(M 代 表金属)及 OH 平移耦合振动在 600~200 cm⁻¹范围, 525.56 cm⁻¹和 521.95 cm⁻¹分别表示 MTS 和 MTSF 中 的 Si-O-Al 弯曲振动;471.61 cm⁻¹和 463.94 cm⁻¹可能 分别表示 MTS 和 MTSF 中的 Si-O-Si 弯曲振动^[13]。

综上所述可知:改性后的 MTSF 具有 MTS 的特征吸收峰,只是峰有所偏移,峰强有所变化,表明 MTSF 中 MTS 的基本结构保持完整,这与 XRD 图谱分析相一致。此外,MTSF 的 FTIR 光谱中,在 674.69 cm⁻¹处出现了新的吸收峰,该峰为 SO² 的伸缩振动^[14],该峰出现与表 2 化学成分分析中 SO₃ 含量明显增多相一致。

2.2 絮凝效果研究

2.2.1 MTS 的絮凝效果

由图 3 可知,随着天然 MTS 投加量的增加,模拟 牛奶废水的浊度基本不变,维持在原水浊度 213.00 NTU 左右,说明天然 MTS 不起絮凝作用。这是因为天 然蒙脱石矿物存在着大量可交换的亲水性无机阳离 子,使实际黏土表面通常存在着一层薄的水膜,因而 不能有效吸附疏水性有机污染物,所以直接用于有机 废水通常不能达到很好的处理效果。为了提高 MTS 处理污水的能力,应首先对其进行改性。MTS 的改性 方法主要包括:酸化改性、高温焙烧改性、钠化改性、 有机改性和交联改性五种^[15]。本研究采用的是酸化 改性。

2.2.2 MTSF 和 PAC 絮凝效果对比

图 4a 表示 MTSF 投加量对模拟牛奶废水浊度的 影响。经过酸改性的 MTSF 的投加量小于 175 mg·L⁻¹ 时,水体浊度反而比原水浊度(213 NTU)要大,这可能





是因为投加量太少,导致进入水相后释放出更多的胶体,类似于下雨后地表径流的混浊水进入水体一样,带有大量的胶体。当投加量继续增加至 200 mg·L⁻¹时,浊度从 236.00 NTU 降低到 28.40 NTU,投加量为 250 mg·L⁻¹时,浊度下降至最低值 6.97 NTU,此时浊度去除率为 96.73%,上清液清彻透明。当投加量进一步增加,絮凝后的浊度反而增加,这是由于无机矿物材料絮凝过程主要是依靠吸附-电中和作用(该机理的阐述在 2.3 节中),一旦电中和结束后,再增加过量的絮凝剂会使微粒重新稳定¹¹⁶,再次悬浮在水体中,使水体浊度再次变高,所以选择一个合适的投加量十分重要,根据此条件下的实验结果可知 250 mg·L⁻¹为最佳投加量,此时浊度去除率达到最大,为 96.73%。

本研究还对比了 PAC 处理相同模拟牛奶的效果,结果如图 4b 所示。由图可知:当 PAC 投加量为 24 mg·L⁻¹时,浊度从 213.00 NTU 迅速降至 52.20 NTU,投加量继续增加,浊度迅速降为 5.25 NTU,投加量继续增加到 60 mg·L⁻¹时,浊度降至最低值 1.40



783





图 4 MTSF 和 PAC 投加量对模拟牛奶废水浊度和电位的影响 Figure 4 Effect of MTSF and PAC dosage on turbidity and potential of simulated milk wastewater

NTU,之后随着投加量继续增加,浊度有缓慢回升的 趋势,因此 PAC 处理模拟牛奶废水的最佳投加量为 60 mg·L⁻¹。

2.2.3 絮体的分离效果

以上的数据分析均来自絮凝后的上清液,仅从上 清液分析只能知道絮凝后上清液的组成变化,而絮凝 过程的最终目的是要得到更多的上清液和更少的絮 体,在实际应用中需要评价絮体与上清液的分离效 果。

图 5 是不同絮凝剂处理模拟牛奶废水的絮体体 积的经时变化情况。由图 5 可知,PAC 虽然具有絮凝 作用,但絮体沉降极其缓慢,60 min 后,PAC 絮体体积 为 14.5 mL,上清液只有 10.5 mL,上清液占整个体积 的 42%;相比而言,MTSF 絮体沉降很快,15 min 时絮 体沉降基本结束,絮体体积只有 5 mL,而 60 min 时其 絮体体积只有 4.5 mL,只占整个体积的 18%,上清液 占 82%。MTSF 与 PAC 以不同比例复配的絮凝剂的絮 凝效果随着 MTSF 的增加而增加。当以 MTSF 和 PAC 最佳投加量(分别为 250 mg·L⁻¹ 和 60 mg·L⁻¹)的一半 复合使用即 5:5 时,60 min 时絮体体积为 7 mL,小于



图 5 不同絮凝剂处理模拟牛奶废水的絮体体积的经时变化 Figure 5 Change of floc volume of simulated milk wastewater treated with different flocculants

两种絮凝剂单独投加此时絮体体积一半之和 9.5 mL, 说明 MTSF 和 PAC 复合使用具有更好的协同作用, 有利于絮体的沉降和分离。

通过自配模拟废水进行实验,在絮凝过程中观察,发现 MTSF 矾花迅速变大且结构紧实;在搅拌结束后,絮体迅速沉降,最终沉淀后的水样上清液清彻透明,没有小絮体漂浮,并且絮体体积很小。水样浊度可从 213.00 NTU 下降到 6.97 NTU,此时浊度去除率为96.73%。PAC 对浊度的去除率优于 MTSF,但是从絮凝过程的状态来说,可以观察到投加 PAC 时形成的絮体较为松散,且形成的矾花较小、沉降速度较慢、易于上浮,在实际絮凝工艺中会增加沉淀时间。

2.3 絮凝机理讨论

2.3.1 不同样品的 Zeta 电位

在水体中絮凝剂表面所带电荷的情况对絮凝性 能有所影响,实际上待处理水体污染物的带电情况也 能够影响对其的絮凝效果。因此,在开展絮凝实验前, 将一定量 MTSF、PAC 加入到 250 mL 不同 pH 值的水 中,并用磁力搅拌器搅拌,充分分散后,分别测定其自 身 Zeta 电位。结果如图 6 所示。

由图 6 可知,在整个测量 pH 范围内,模拟牛奶 废水悬浮胶体颗粒、MTSF 的 Zeta 电位均是负值。这 表明 MTSF 的表面带有较多的负电荷。原始 MTS 表 面的负电荷主要来源于 MTS 表面晶格缺陷,即固体 晶格中非等电量的类质同象替换、间隙原子、空位等 引起的表面电荷失衡,基本上不受外界环境(pH 值 等)影响^[17]。PAC 在 pH 值为 4~10 之间,电位为正,pH 值为 11 时,电位为负,这是由于 PAC 是一种两性电 解质,极易水解,在不同的 pH 值下,铝离子发生水 解-聚合反应,生成不同粒径和形态的水解产物所致。





2.3.2 PAC 的絮凝机理

由图 4b 可知:随着 PAC 投加量逐渐增加,絮凝 后水体的 Zeta 电位也在增加,但一直呈现负值,说明 PAC 也有电中和的能力;但在该试验絮凝过程中,起 主导作用的是粘结架桥作用。当粘结架桥作用在絮凝 过程中起主导作用时,高分子絮凝剂分子链上的活性 基团与微粒表面的作用可以分为静电簇作用^{II8}(如当 高分子絮凝剂与污染物微粒表面带有异号电荷时)、 氢键作用以及共价键合作用等。由图 6 可知,PAC 在 pH 4~10 之间均带正电荷,模拟牛奶废水带负电,符 合静电簇发生的条件;并且在最佳投加量 60 mg·L⁻¹ 时,电位从-23.13 mV 降至-9.02 mV,当投加量继续 增加,电位仍呈负值,与微粒原来符号相同,且电位 为-5.13 mV,距离 0 值较远,故在 PAC 粘结架桥作用 中,静电簇作用起主导作用,该结论与文献[19-21]一 致。

2.3.3 MTSF 的絮凝机理

由图 3 可知:随着天然 MTS 投加量的增加,模拟 牛奶废水的电位基本不变,维持在原水电位-23.13 mV 左右,该结果与天然 MTS 对模拟牛奶废水的浊度 效果相一致,说明天然 MTS 不起絮凝作用。但是由图 4a 可知,经改性后的 MTSF 对水相 Zeta 电位的影响 与天然 MTS 显著不同,随着 MTSF 投加量的增加, Zeta 电位逐步增加,由负值逐步上升为正值,表明 MTSF 是以电中和作用^[22]为主要絮凝机理,水中负电 荷胶体在絮凝剂作用下不断被电中和,发生脱稳而 絮凝。

但实际上,大多数絮凝剂在以电中和机理絮凝污 染物时,还存在与污染物微粒间的特性吸附作用^[23], 即其他非静电性质的作用,包括:氢键、疏水缔合、表 面络合等。特性吸附作用最明显的证据,就是在大多数以电中和为主要絮凝机理的絮凝剂净化水体时,若絮凝剂投加过量,常常会发生微粒表面电荷变号的现象^[24],两者结合在一起就是吸附-电中和作用。而本实验中,随着 MTSF 投加量的增加,水体的负电荷胶体越来越少,Zeta 电位逐步增加,在最佳投加量 250 mg·L⁻¹时,絮凝后水体从原水 Zeta 电位-23.13 mV 上升到 2.36 mV。如果是电中和作用,Zeta 电位值趋近0,絮凝效果最好,但在最佳投加量 250 mg·L⁻¹时,絮凝后水体电位为正值 2.36 mV,且随着投加量继续增加,电位继续增加至 12.57 mV,这与吸附-电中和机理相一致。因此 MTSF 絮凝机理为吸附-电中和。2.3.4 MTSF 中可溶性盐与固体颗粒的作用

MTSF 中的可溶性盐和固体颗粒在絮凝过程中 所起作用的大小和效果有可能不同,本研究对 MTSF 中可溶性盐和固体颗粒粉体进行分离,分别对这两种 组分进行絮凝实验。发现分离后的固体颗粒物质絮凝 作用并不明显,模拟牛奶废水浊度略有下降,浊度基 本维持在 203.00 NTU 左右。而可溶性盐的絮凝现象 特别明显,如图7所示。结合图4a与图7的结果, 发现 MTSF 和可溶性盐对模拟牛奶废水浊度、电位 的影响趋势一致:随着 MTSF 和可溶性盐投加量逐渐 增加,废水浊度先增加,然后逐渐减少至最小值再缓 慢回升,而废水 Zeta 电位则是从负值逐步升为正值。 MTSF 最佳投加量为 250 mg·L⁻¹,此时浊度为 6.97 NTU, 电位为 2.36 mV: 可溶性盐最佳投加量为 120 mg·L⁻¹,此时浊度为 10.10 NTU,电位为 2.86 mV。由此 可以推断 MTSF 中,可溶性盐主要起吸附-电中和作 用,颗粒物的絮凝作用不明显。

经过测定, MTSF 可溶性盐含量占 MTSF 干重的



图 7 可溶性盐投加量对模拟牛奶废水浊度和电位的影响 Figure 7 Effect of dissolved salt dosage on turbidity and potential of simulated milk wastewater

36.23%,所以当 MTSF 最佳投加量为 250 mg·L⁻¹时, 对应的可溶性盐为 90 mg·L⁻¹,颗粒物为 160 mg·L⁻¹。 由图 7 可知当可溶性盐投加量为 90 mg·L⁻¹时,浊度 为 24.20 NTU,絮凝效果较好。为了进一步确定颗粒 物的作用,我们将 MTSF 最佳投加量时对应的可溶性 盐提取出来做絮体沉降实验,并与最佳投加量条件下 的 MTSF 和 PAC 的絮凝效果作对比。图 8 是 MTSF、 PAC、可溶性盐的絮体体积经时变化情况,十分直观 地表明不同絮凝剂沉降体积随时间沉降快慢不同, MTSF 沉降最快,絮体体积最少。

图 9 表示的是 MTSF、PAC、可溶性盐处理模拟牛 奶废水的絮体体积经时变化。由图可知, MTSF 絮体 沉降相对于 PAC 而言极快, 而可溶性盐的沉降性能 介于 MTSF 和 PAC 之间。15 min 时, MTSF 絮体基本 沉降完全, 絮体体积约为 5 mL, 而此时 PAC 絮体的体 积变化很小, 絮体体积为 23 mL, 可溶性盐絮体体积 为 13 mL, 表明此时上清液体积分别占 80%、8% 和 48%。50 min 时,可溶性盐絮体基本沉淀完全, PAC 絮体仍然呈下降趋势。60 min 后, MTSF 絮体体积为 4.5 mL, 上清液体积占 82%; 可溶性盐絮体体积为 7.5 mL, 上清液体积占 70%; PAC 絮体体积为 14.5 mL, 上清液体积占 70%; PAC 絮体体积为 14.5 mL, 上清液体积占 70%; PAC 絮体体积为 14.5 mL, 上清液体积占 70%; PAC 絮体体积为 5 mL, 上清液体积占 5 mL, 上清液体积占 5 mL, 上清液体积占 5 mL, 更清液体积占 5 mL, 更常能的形式。这说明部分没有脱稳的胶体在 PAC 的网捕作用下被夹带吸附, 使絮体内部带有未被 中和的电荷, 显现出难以压缩的特点, 这也为今后 MTSF 与 PAC 复配使用提供了科学依据。

由此可以推断,MTSF 絮凝作用是固体颗粒和可

MTSF 可溶性盐 PAC (250 mg·L⁻¹)(90 mg·L⁻¹)(60 mg·L⁻¹)





Figure 8 Pictorial diagrams representing the change of floc volume of MTSF, PAC and soluble salt over time



Figure 9 Chang of floc volume of MTSF, PAC and soluble salt over time

溶性盐两者的协同作用,即可溶性盐和水相中胶体发 生吸附-电中和,使胶体脱稳,脱稳后的颗粒相互之间 以及与无机矿物材料颗粒之间依靠范德华引力,加速 了这些颗粒的聚集,形成结构紧实的絮体,再加上无 机矿物材料颗粒大,密度也大,形成的絮体沉降速度 也快。

3 结论

(1) MTS 没有絮凝作用,经过酸改性后的 MTSF 具有很好的絮凝效果,当投加量为 250 mg·L⁻¹时,浊 度去除率最大达到 96.73%。

(2)与 PAC 相比,在絮体沉降速度及体积方面, MTSF 远优于 PAC;MTSF 和 PAC 复合使用具有更好 的协同作用,能显著提高 PAC 的絮体沉降性能。

(3) PAC 絮凝机理主要是静电簇,而 MTSF 絮凝 机理是吸附-电中和,是固体颗粒和可溶性盐两者的 协同作用。

参考文献:

- Wu C D, Xu X J, Liang J L, et al. Enhanced coagulation for treating slightly polluted algae-containing surface water combining polyaluminum chloride(PAC) with diatomite[J]. *Desalination*, 2011, 279(1): 140–145.
- [2] Zouboulis A I, Moussas P A, Vasilakou F. Polyferric sulphate:Preparation characterization and application in coagulation experiments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(3):459-468.
- [3]郑怀礼,刘克万.无机高分子复合絮凝剂的研究进展及发展趋势[J]. 水处理技术,2004,30(6):315-319.
 ZHENG Huai-li, LIU Ke-wan. Progress in researches on inorganic

polymer composite flocculants and developing trend[J]. *Technology of Water Treatment*, 2004, 30(6):315–319.

[4] 施和平, 吴瑞凤, 杨 威. 蒙脱石的开发与应用[J]. 内蒙古石油化工, 2004, 30(2): 32-34.

2018年4月

SHI He-ping, WU Rui-feng, YANG Wei. Development and application of montmorillonite[J]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 2004, 30 (2):32–34.

[5] 朱利中, 陈宝梁. 膨润土吸附材料在有机污染控制中的应用[J]. 化学 进展, 2009, 21(2):420-429.

ZHU Li-zhong, CHEN Bao-liang. Use of bentonite-based sorbents in organic pollutant abatements[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2): 420-429.

[6] 雷绍民,郝 骞,熊毕华,等.蒙脱石矿物特性及开发利用前景[J].资源环境与工程,2006,20(5):565-569.
LEI Shao-min, HAO Qian, XIONG Bi-hua, et al. Characteristics of

montmorillonite and its application prospect[J]. *Resources Environment* & Engineering, 2006, 20(5):565–569.

[7] 张玉柱, 刘鹏君, 曹朝真, 等. 膨润土综合利用[J]. 河北理工学院学报, 2006, 28(3):13-17.
ZHANG Yu-zhu, LIU Peng-jun, CAO Chao-zhen, et al. Synthesis in u-

tilizing bentorite[J]. Journal of Hebei Institute of Technology, 2006, 28 (3):13–17.

- [8] Xu L H, Zhu L Z. Structures of OTMA and DODMA bentonite and their sorption characteristics towards organic compounds[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 331(1):8–14.
- [9]魏锦程,高宝玉,王 燕,等.聚合铁复合絮凝剂用于城镇纳污河河 水化学强化处理的性能及机理研究[J].精细化工,2008,25(2):171-176.

WEI Jin-cheng, GAO Bao-yu, WANG Yan, et al. Study of performance and mechanism of polyferric-organic composite flocculants in chemically enhanced treatment of wastewater received by urban rivers[J]. *Fine Chemicals*, 2008, 25(2):171–176.

[10] 徐浩森,夏珏良,谭轶凡,等.基于 Zeta 电位的污水混凝降浊条件 优化[J].上海工程技术大学学报,2012,26(4):294-297.

XU Hao-miao, XIA Jue-liang, TAN Yi-fan, et al. Optimization of sewage coagulation turbidity-reduction conditions based on Zeta potential[J]. *Journal of Shanghai University of Engineering Science*, 2012, 26 (4):294–297.

[11]黎铉海,黄祖强,潘柳萍,等. 膨润土酸活化工艺的试验研究[J]. 化 工矿物与加工,2000,29(10):7-9.

LI Xuan-hai, HUANG Zu-qiang, PAN Liu-ping, et al. Research on the acid activation technology of bentonite[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2000, 29(10):7–9.

[12]程 杰.改性蒙脱石复合絮凝剂处理造纸废水的实验研究[D]. 武 汉:武汉理工大学, 2010.

CHENG Jie. Experimental study on modified montmorillonite composite flocculant for treating papermaking wastewater[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.

[13] 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集[M]. 北京:科学出版社, 1982: 398-399.

PENG Wen-shi, LIU Gao-kui. Mineral infrared spectroscopy atlas[M]. Beijing:Science Press, 1982:398-399.

[14] 廖立兵, 王丽娟, 尹京武, 等. 矿物材料现代测试技术[M]. 北京:化 学工业出版社, 2010:146-147.

LIAO Li-bing, WANG Li-juan, YIN Jing-wu, et al. Modern test technology of mineral materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 146–147.

- [15] Heath A R, Bahri P A, Fawell P D, et al. Polymer floeeulation of ealeite:Relating the aggregate size to the settling rate[J]. AIChE Journal, 2006, 52(6):87–94.
- [16] Ghimici L, Constantin M, Fundueanu G. Novel biodegradable flocculanting agents based on pullulan[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1):351–358.
- [17] 栾文楼, 李明路. 膨润土的开发应用[M]. 北京: 地质出版社, 1998: 21-33.

LUAN Wen-lou, LI Ming-lu. Development and application of bentonite[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1998:21-33.

- [18] Ghimici L, Nichifor M. Novel biodegradable flocculanting agents based on cationic amphiphilic polysaccharides[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(22):8549–8554.
- [19] Wang D S, Tang H X, Gregory J. Relative importance of charge neutralization and precipitation on coagulation of Kaolin with PACl:Effect of sulfate ion[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(8): 1815–1820.
- [20] Wang D S, Tang H X, Gregory J. Relative importance of charge neutralization and precipitation during coagulation with IPF-PAC:Effect of sulfate[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(8):3866– 3872.
- [21] Gregory J. Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions[J]. Colloids and Surfaces, 1988, 31(88):231–253.
- [22] Guibal E, Roussy J. Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer(Chitosan)[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2007, 67(1):33–42.
- [23] Overbeek J T G. Recent developments in the understanding of colloid stability[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1977, 58(2):408– 422.
- [24] Rojas-Reyna R, Schwarz S, Heinrich G, et al. Flocculation efficiency of modified water soluble chitosan versus commonly used commercial polyelectrolytes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(2):317–322.