

何应东, 常青, 未碧贵. 2009 动态渗透压力法研究水处理滤料的润湿性 [J]. 环境科学学报, 29 (3): 555– 560
He Y D, Chang Q, Wei B G. 2009. The wettability of water treatment filter media measured by dynamic osmotic pressure [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29 (3): 555– 560

动态渗透压力法研究水处理滤料的润湿性

何应东, 常青*, 未碧贵

兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070
收稿日期: 2008-05-23 录用日期: 2009-01-13

摘要: 润湿性是水处理滤料的一个十分重要的表面性质. 以 Washburn 方程为原理, 用动态渗透压力法研究了无烟煤、铝矾土陶瓷及磁铁矿滤料的亲油亲水润湿性. 实验结果表明, 方法的重现性较好, 误差在 10% 以内. 当滤料的粒径范围在 0.6~0.9 mm 之间时, 以该法测得无烟煤、铝矾土陶瓷及磁铁矿滤料的亲油亲水比 (LHR) 值依次为 2.511、1.748 和 1.317, 说明无烟煤滤料的亲油性最好, 铝矾土陶瓷次之, 而磁铁矿的亲油性最差. XPS 和 FTIR 分析结果表明, 无烟煤、铝矾土陶瓷及磁铁矿滤料润湿性差别主要归因于其表面化学结构的不同.
关键词: 动态渗透压力法; 水处理滤料; 润湿性; 含油废水; 亲油亲水比

文章编号: 0253-2468 (2009) 03-555-06 中图分类号: X 703 文献标识码: A

The wettability of water treatment filter media measured by dynamic osmotic pressure

HE Yingdong, CHANG Qing*, WEI Bigui
School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070
Received 23 May 2008 **accepted** 13 January 2009

Abstract Wettability is a very important surface property of water treatment filter media. The lipophilic and hydrophilic properties of anthracite, bauxite ceramic and magnetite particles were studied by using a dynamic osmotic pressure method, which is based on the Washburn equation. The reproducibility of the dynamic osmotic pressure method was good with lower than 10% error. When the particle size distribution was between 0.6 mm and 0.9 mm, the Lipophilic/Hydrophilic Ratios (LHR) of anthracite, bauxite ceramic and magnetite particles were 2.511, 1.748 and 1.317 respectively, which shows that anthracite is the most lipophilic, and magnetite particles are the least lipophilic of these filter media. XPS and FTIR results show that the lipophilic and hydrophilic differences of anthracite, bauxite ceramic and magnetite particles could be ascribed to differences of their surface chemical structure.
Keywords dynamic osmotic pressure method; water treatment filter media; wettability; oily water; Lipophilic/Hydrophilic Ratio

1 引言 (Introduction)

润湿性是水处理滤料的一个十分重要的表面性质. 研究水处理滤料的润湿性可以为含油废水过滤处理滤料的优化、筛选或开发适用于含油废水处理的新型滤料以及现有滤料改性等提供科学依据和评价方法.
目前, 评价固体表面润湿性的途径主要是测定其润湿接触角. 对于具有宏观平面的固体可以采用传统的润湿接触角测定方法如投影量角法、插板法等. 但由于水处理滤料一般为不规则颗粒, 粒径在

毫米级, 因而传统的方法实际无法应用. 鉴于毛细渗透理论在水处理以外的其它领域曾被成功地运用于粉体接触角的测定 (Hamraoui *et al*, 2002; Sybrahm anyam *et al*, 1996; Sybrahm anyam *et al*, 1999), 因此本研究将粒状滤料堆积而成的滤床看成为多孔介质和垂直毛细管的集合体, 利用液体在多孔介质中的毛细上升现象, 以 Washburn 方程为原理, 并利用极性不同的液体的润湿接触角之间的互补关系, 测定滤料的亲油亲水比, 从而比较出油污对各种滤料的润湿性大小.
从 Washburn 方程出发可以得到两种间接的方

法,一是压力法(黄小凤等, 2003)、二是重量法(Siebold *et al.*, 1997; Labajps-Broncano *et al.*, 1999). 目前,重量法已被成功地用于水处理滤料润湿性及其表面自由能成分的分析测定(杨斌武等, 2006, 2007),而压力法应用于滤料润湿性的研究在国内外尚无报道. 因此,本课题拟将压力法引入滤料润湿性的研究,从而为水处理滤料的润湿性研究提供另一种精确可靠的方法.

2 理论部分 (Theory)

将粒状滤料堆积而成的滤柱看成为多孔介质和垂直毛细管的集合体,要求滤料与待测液体之间无化学反应,且滤床的结构均一. 在层流和稳定条件下,可从 Poiseuille 定律导出式 (1) (Chibowski *et al.*, 2002; Siebold *et al.*, 2000):

$$h^2 = \frac{\gamma R \cos \theta}{2\eta} t \quad (1)$$

式 (1) 即 Washburn 方程 (Washburn, 1921). 式中, h 为润湿高度 (m); R 为毛细管的有效半径 (m); γ 为液体表面张力 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$); η 为液体的粘度 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}$); θ 为润湿接触角 (度); t 为润湿时间 (s).

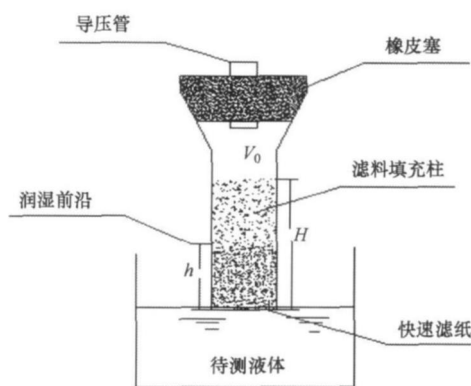


图 1 动态渗透压力法原理示意图

Fig 1 Principle of the dynamic osmotic pressure method

假设滤床是由一束相同半径的平行毛细管构成,滤床的内部结构一致,并与液体接触过程中这一结构维持不变.并假设滤料填充高度为 H (m),滤床上方的空体积为 V_0 (m^3),经过时间 t 后润湿液体上升高度为 h (m),滤床中所有毛细管的横截面积之和为 S (m^2),如图 1 所示.由理想气体状态方程有:

$$P_0 (SH + V_0) = P_1 [(H - h)S + V_0] \quad (2)$$

式中, P_0 为大气压力 (Pa); P_1 为润湿液体上升 h 高

度使上方体积压缩后的压力 (Pa).

由式 (2) 得:

$$\Delta P = P_1 - P_0 = \frac{SH + V_0}{(H - h)S + V_0} P_0 - P_0 \quad (3)$$

式中, ΔP 为润湿液体上升前后的压差 (Pa). 由上式可求解得:

$$h = \frac{\Delta P (HS + V_0)}{(P_0 + \Delta P)S} \quad (4)$$

令 V 为滤床中气体体积与滤床上方空体积之和,即 $V = HS + V_0$, 又由于 $\Delta P \ll P_0$, 故上式可简化为:

$$h = \frac{V}{P_0 S} \Delta P \quad (5)$$

将 (5) 式代入 (1) 式可得:

$$(\Delta P)^2 = (\beta \gamma \cos \theta / \eta) t \quad (\text{其中, } \beta = \frac{RP_0 S^2}{2V^2}) \quad (6)$$

式 (6) 即为用动态渗透压力表示的 Washburn 方程, β 为填充床的几何因子,且仅与滤床本身的参数有关.

可见润湿液体润湿滤床所产生的压差的平方 $(\Delta P)^2$ 对时间 t 直线关系的斜率为:

$$k = \beta \gamma \cos \theta / \eta \quad (7)$$

如果已知待测液体的粘度、表面张力和填充床几何因子,即可求得该液体对滤料的润湿接触角 θ

$$\theta = \arccos(k \eta / \beta \gamma) \quad (8)$$

实际中滤料种类、形状、粒径和填充方式不同,因此,不可能找到一个确定的几何因子 β . 为此,本文采用亲油亲水比 (Lipophilic Hydrophilic Ratio, LHR) 来比较不同滤料对油和水润湿性的差别. 亲油亲水比的定义为:

$$\text{LHR} = \cos \theta_o / \cos \theta_w \quad (9)$$

式中, θ_o 和 θ_w 分别为同一滤床对油和水的润湿接触角,由此可见, LHR 值越大,说明滤料的亲油性较好而亲水性较差;反之则说明滤料的亲水性较好而亲油性较差.

将式 (7) 代入式 (9), 可得:

$$\text{LHR} = \frac{k_o \eta_o}{k_w \eta_w} \cdot \frac{\beta_o \gamma_o}{\beta_w \gamma_w} \quad (10)$$

由于同一滤料填充床的 β_o 和 β_w 近似相等, 所以:

$$\text{LHR} = \frac{k_o \eta_o}{k_w \eta_w} \cdot \frac{\gamma_o}{\gamma_w} \quad (11)$$

式中, k_o 、 k_w 分别为油和水润湿同一滤料的 $(\Delta P)^2-t$ 直线的斜率; η_o 和 η_w 分别为油和水的粘度; γ_o 和 γ_w 分别为油和水的表面张力. 显然只要测得油和水润

湿同一滤料的 $(\Delta P)^2-t$ 直线斜率, 由于其它量都可测, 从而可计算出滤料的亲油亲水比, 本文采用 IHR 来表征滤料的润湿性大小.

3 实验部分 (Experiments)

3.1 试验材料和试剂

滤料: 试验所用无烟煤、铝矾土陶瓷及磁铁矿滤料均从河南省巩义市嵩鑫滤材工业有限公司购买. 将筛分好的滤料用去离子水煮沸 30min, 再用去离子水冲洗几次, 直到清洗液不再浑浊为止, 110℃ 烘干, 放置 12h 后密封保存.

表 1 环己烷和去离子水的物理参数 (20℃)

Table 1 Characteristics of hexanethylene and deionized water at 20℃

润湿液体	粘度 / (mN·m ⁻² ·s)	表面张力 / (mN·m ⁻¹)
环己烷	0.937	25.5
去离子水	1.002	72.8

润湿液体: 试验选用环己烷和去离子水为润湿液体 (Prestidge *et al.*, 1996; 2000; Simon *et al.*, 2000). 环己烷为分析纯, 由天津市医药工业技术研究所生产; 去离子水为实验室自制. 20℃ 时 2 种液体的物理参数见表 1.

3.2 试验仪器及装置

主要实验仪器有 CYB1IW – 微压力传感器 (西安新敏电子科技有限公司)、USB-4.0 数据采集器

及数据采集处理软件 (西安新敏电子科技有限公司)、方正计算机、Washburn 玻璃管 (实验室自制, 10mm × 150mm)、手动升降台、铁架台. 实验装置如图 2 所示.

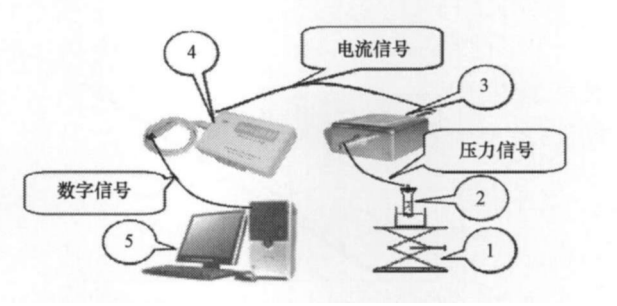


图 2 压力法测定滤料润湿性示意图 (1 手动升降台; 2 Washburn 测样管; 3. CYB1IW 微压力传感器; 3. USB-4.0 数据采集器; 5. 计算机)

Fig. 2 Schematic diagram of the measuring system

3.3 试验方法

准确称取一定量处理后的滤料 (0.6 ~ 0.9mm), 装入 Washburn 玻璃管中后不断振打, 直到滤料填充高度不再降低为止. 值得注意的是滤料的填充和振打过程必须非常严格一致, 使得同一滤料填充床的几何因子尽量一致, 以确保实验结果的准确性和重现性 (Siebold *et al.*, 1997). 填充数据见表 2.

表 2 滤料的填充数据

Table 2 Particle size, density and volume fraction data for filter media

滤料种类	粒径范围 /mm	密度 / (g·cm ⁻³)	重量 /g	填充高度 /cm	体积因子 Φ*
无烟煤	0.6~0.9	1.50	9.00	10.50	0.7279
铝矾土陶瓷	0.6~0.9	3.50	13.00	10.50	0.4506
磁铁矿	0.6~0.9	4.50	16.61	10.10	0.4655

注: Φ* 由填充高度和重量计算 (Prestidge *et al.*, 2000; Simon *et al.*, 2000).

将填装好的 Washburn 玻璃管置于铁架台上, 并用橡皮塞密封好管口, 将盛装待测液体的烧杯置于升降台上, 用手慢慢调节升降台, 当待测液体刚好与管底接触时停止上升, 此时毛细上升即可发生, 液体开始上升, 管中的压力逐渐增大, 同时计算机记录压力数值. 每个实验重复 7 次.

3.4 表面表征

用美国物理电子公司生产的 PHI-5702 型多功能电子能谱仪 (XPS) 测定滤料表面的相对元素组成, 激发源为铝 Kα, 高压 14kV; 用德国 BRUKER 公司生产的 FS66V/S 型红外光谱仪 (FTIR) 测定滤料

表面的化学结构, 波数范围 4000~400cm⁻¹, 最高分辨率 0.01cm⁻¹.

4 结果 (Results)

4.1 方法可行性

水处理滤料的粒径比一般固体粉体的粒径大得多, 且形状比较复杂, 能否将动态渗透压力法成功地用于水处理滤料润湿性的研究主要看实验结果的重现性. 图 3 为去离子水润湿铝矾土陶瓷滤料的 5 次重复实验结果的直线段. 求得 5 条直线的斜率平均值及误差范围为 324.68 ± 18.52, 误差百分

率为 5.71%, 小于 10%, 初步得知的重现性较好, 说明在实验选用的滤料粒径范围内, 将动态渗透压力法用于水处理滤料润湿性研究的实验方法可行, 实验结果准确可靠. 以下的实验结果均为 5 次重复实验结果的平均值.

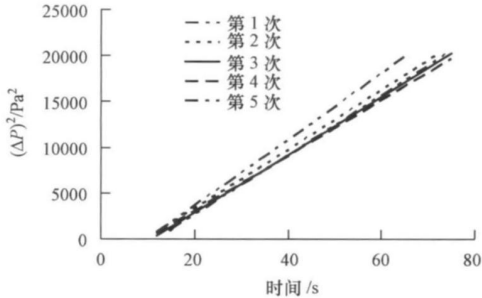


图 3 去离子水润湿铝矾土陶瓷的实验重现性 (20℃)
Fig. 3 Reproducibility tests with deionized water over bauxite ceramic at 20℃

4.2 测试结果

图 4和图 5为 3种滤料分别对去离子水和环己烷润湿曲线的线性段. 根据图 4和图 5可求出润湿斜率 k_w 、 k_o , 根据式 (11) 及表 1 中的润湿液体参数可求得 3种滤料的亲油亲水比, 计算结果见表 3

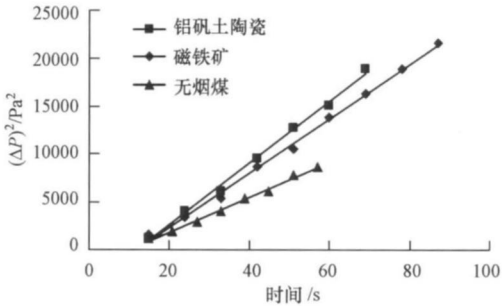


图 4 去离子水对 3 种滤料的润湿曲线的线性段
Fig. 4 Linear part of wetting curves of deionized water

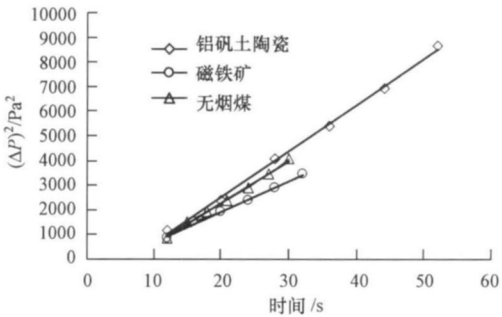


图 5 环己烷对 3 种滤料的润湿曲线的线性段
Fig. 5 Linear part of wetting curves of hexamethylene

表 3 滤料润湿速率及 LHR测试计算结果

Table 3 Results of wetting kinetics and LHR values of the three filter media

滤料名称	粒径范围 /mm	润湿曲线线性段斜率及 R^2				IHR 值
		k_w	R_w^2	k_o	R_o^2	
无烟煤	0.6~0.9	191.30	0.9916	173.26	0.9934	2.511
铝矾土陶瓷	0.6~0.9	324.68	0.9964	204.68	0.9902	1.748
磁铁矿	0.6~0.9	279.36	0.9941	132.68	0.9940	1.317

计算得到的无烟煤、铝矾土陶瓷及磁铁矿滤料的 LHR 值分别为 2.511、1.748 和 1.317. 说明无烟煤滤料的亲油性最好, 铝矾土陶瓷次之, 而磁铁矿的亲油性相对最差. 由于实验选用的滤料粒径相同, 且式 (11) 不含填充床几何因子 β 项, 因此可知 3

种滤料的润湿性差别主要是由于其表面化学结构的不同.

4.3 表面分析

4.3.1 XPS 结果 XPS 图谱分析表明 (图 6), 无烟

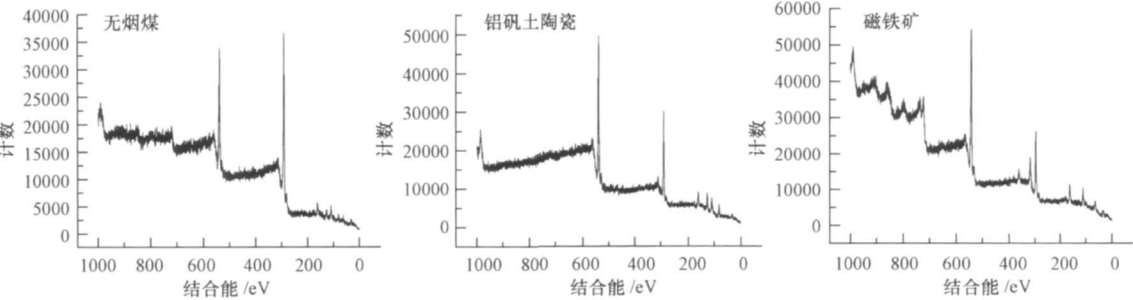


图 6 3 种滤料的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS spectra of the three filtration media

煤的元素组成为 Si (109.2 eV)、O (539.2 eV)、C (291.6 eV), 原子浓度分别为 4.52%、21.15% 和 70.68%, 此外还含有少量的 Fe 和 Al。铝矾土陶瓷的元素组成为 Si (109.6 eV)、O (539.6 eV)、Al (82.0 eV), 原子浓度分别为 15.48%、67.86% 和 15.02%, 此外还含有少量的 Fe 和 Ca。磁铁矿的元素组成为 Si (111.2 eV)、O (541.6 eV)、Fe (720.8 eV), 原子浓度分别为 15.39%、70.97% 和 9.91%, 此外还含有少量的 Ca 和 Al。

4.3.2 FTIR 结果 3种滤料的红外光谱曲线如图7所示。对于无烟煤而言, 539.97 cm^{-1} 处代表 Fe_2O_3 , 1033.65 cm^{-1} 处代表 C—C 伸缩振动, 1430.92 cm^{-1}

处代表 $-\text{CH}_3$ 不对称变形振动, 1641.13 cm^{-1} 处代表 C=C 伸缩振动, 3496.31 cm^{-1} 处为羟基伸缩振动(卢涌泉等, 1989)。对于铝矾土陶瓷而言, 453.19 cm^{-1} 处为 SD_2 弯曲振动, 603.61 636.39 cm^{-1} 处代表 Al_2O_3 , 1081.87 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰为 Si—O—Si 伸缩振动, 3448.09 cm^{-1} 处为羟基伸缩振动。对于磁铁矿而言, 453.19 cm^{-1} 处为 SD_2 弯曲振动, 700~500 cm^{-1} 处较宽的吸收带为 Fe_3O_4 , 989.30 cm^{-1} 处强而宽的吸收为 SiO_3^{2-} 的伸缩振动, 3652.52 cm^{-1} 处为羟基伸缩振动(法默, 1982)。

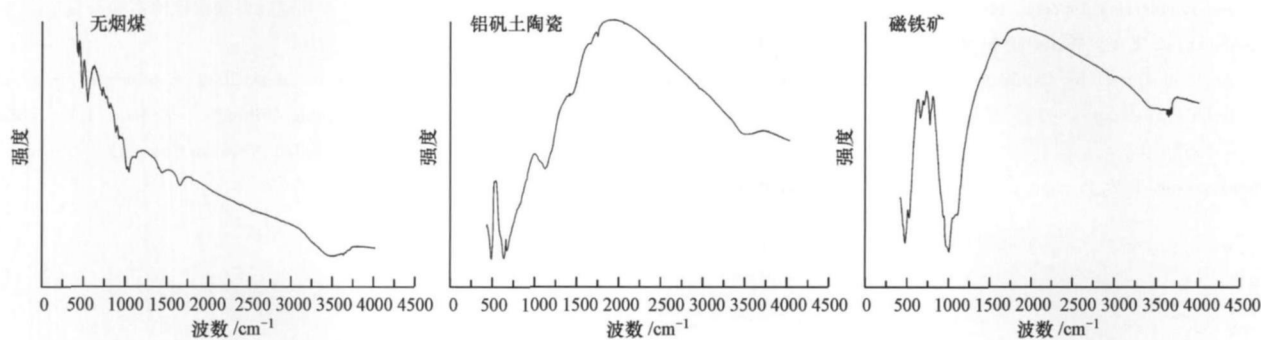


图 7 3种滤料的 FTIR 图谱

Fig 7 FTIR spectra of the three filtration media

综合 XPS 及 FTIR 分析结果可知, 3种滤料表面均存在吸附水, 无烟煤主要由有机化合物组成, 铝矾土陶瓷主要由 SD_2 和 Al_2O_3 组成, 磁铁矿主要由 SD_2 、硅酸盐类化合物和 Fe_3O_4 组成。三种滤料表面极性强弱表现为: 磁铁矿 > 铝矾土陶瓷 > 无烟煤, 因此 LHR 值依次变大。表面分析结果与实验结果一致。

5 结论 (Conclusions)

1) 对于粒径在 0.6~0.9 mm 之间的水处理滤料而言, 用动态渗透压力法研究其润湿性的方法是可行的, 误差不超过 10%, 实验结果的重现性和准确性较好。

2) 无烟煤、铝矾土陶瓷及磁铁矿滤料的 LHR 值分别为 2.511、1.748 和 1.317。无烟煤的亲油性最好, 铝矾土陶瓷次之, 而磁铁矿的亲油性相对最差。

3) 无烟煤、铝矾土陶瓷及磁铁矿滤料的润湿性差别主要是由于表面化学结构的不同。

染控制化学方面的研究, 发表论文 80 余篇。E-mail: changq47@mail.lzjtu.cn; TEL: 0931-4956932

参考文献 (References):

- Chibowski E, Perea-Carpio E. 2002 Problems of contact angle and solid surface free energy determination [J]. *Advances in Colloid and Interface Sci* 98: 245—264
- 法默 V C. 1982 矿物的红外光谱 [M]. 北京: 科学出版社
- Famer V C. 1982 The Infrared Spectrum of Minerals [M]. Beijing Science Press (in Chinese)
- Hamraoui A, Nylander T. 2002 Analytical approach for the Lucas-Washburn equation [J]. *Colloid and Interface Sci* 250: 415—421
- 黄小凤, 龚福忠. 2003 Washburn 动态渗透压力法测量粉体接触角 [J]. *实验室研究与探索*, 22(5): 48—50
- Huang X F, Gong F Z. 2003 Measurement of Contact Angles of Solid Powder by Washburn Osmotic Pressure Method [J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 22(5): 48—50 (in Chinese)
- Labajos-Broncano L, Gonzalez Martin M L, Bruque JM, et al. 1999 On the Use of Washburn' Equation in the Analysis of Weight-Time Measurements Obtained from Imbibitions Experiments [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 219: 275—281
- 卢涌泉, 邓振华. 1989 实用红外光谱解析 [M]. 北京: 电子工业出版社

责任作者简介: 常青 (1947—), 男, 教授, 博导, 主要从事污

- Lu Y Q, Deng Z H. 1989. Practical Infrared Spectrum Analysis [M]. Beijing: Electronics Industry Press (in Chinese)
- Prestidge C A, Ralston J. 1996. Contact Angle Studies of Particulate Sulfide Minerals [J]. Minerals Engineering, 9(1): 85—102
- Prestidge C A, Tsalouhas G. 2000. Wettability Studies of Morphine sulfate Powders [J]. International Journal of Pharmaceutics, 198: 201—212
- Siebold A, Walliser A, Nardin M, *et al*. 1997. Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface [J]. Colloid and Interface Sci., 186: 60—70
- Siebold A, Nardin M, Schultz J, *et al*. 2000. Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena [J]. Colloid and Interface (A: Physicochemical and Engineering Aspect), 161: 81—87
- Simon M J, Susan H, Simon B. 2000. Contact angle measurements of iron ore powders [J]. Colloid and Interface (A: Physicochemical and Engineering Aspect), 166: 203—214
- Sybrahmanyam T V, Monte M B M, Mildea A, *et al*. 1999. Contact Angle of Quartz by Capillary Penetration of Liquids and Captive Bubble Techniques [J]. Minerals Engineering, 12(11): 1347—1357
- Sybrahmanyam T V, Prestige C A, Ralston J. 1996. Contact angle and surface analysis studies of sphalerite particles [J]. Minerals Engineering, 9(7): 727—741
- Washburn E W. 1921. The Dynamics of Capillary Flow [J]. Physical Review, 17: 273—283
- 杨斌武, 常青, 何超. 2007. 毛细上升法研究水处理滤料的表面热力学特性 [J]. 化工学报, 58(2): 269—275
- Yang B W, Chang Q, He C. 2006. Capillary Rise for Thermodynamic characterization of wastewater treatment filter media [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 58(2): 269—275 (in Chinese)
- 杨斌武, 常青, 何超, 等. 2006. 采用 Washburn 动态法研究水处理滤料的亲油亲水性 [J]. 环境科学学报, 26(11): 1792—1798
- Yang B W, Chang Q, He C, *et al*. 2006. Using Washburn Dynamic Method to Study the Lipophilic & Hydrophilic Property of Wastewater Treatment Filter Media [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(11): 1792—1798 (in Chinese)
- 杨斌武, 常青, 张艳, 等. 2006. 水处理滤料润湿性的实验研究 [J]. 中国环境科学, 26(6): 723—726
- Yang B W, Chang Q, Zhang Y, *et al*. 2006. Experimental Study of Wettability of Water Treating Filtration Media [J]. China Environmental Science, 26(6): 723—726 (in Chinese)