

氧化铁涂层石英砂滤料表面特征研究

张建锋¹ 张慧琴¹ 张苑茹²

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安市第四污水处理厂, 陕西 西安 710018)

摘要: 采用高温加热法制备氧化铁涂层石英砂 (IOCS), 研究固化温度、改性剂浓度等因素对滤料表面性能的影响, 通过磨损实验分析氧化铁涂层的耐磨稳定性。研究结果表明, IOCS 表面氧化铁涂层的厚度大约为 30~60 μm , 固化温度影响涂层的形态和成分, 进而影响 IOCS 表面电位, 涂层处理过程要求改性剂浓度大于 1.0 mol/L。在实际滤池反冲洗产生的磨损强度范围内, 涂层磨损剥离量随磨损次数增加逐渐减小, 涂层质量最终趋于稳定。

关键词: 氧化铁涂层石英砂 表面性能 涂层耐磨稳定性

中图分类号: P79

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)04-0395-05

Surface characteristics of quartz sand coated with iron oxides

ZHANG Jian-feng¹, ZHANG Hui-qin¹ and ZHANG Yuan-ru²

(1. School of Environment & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China;

2. Xi'an No. 4 Sewage Treatment Plant, Xi'an 710018, China)

Abstract: Iron oxide coated sand (IOCS) was prepared in laboratory. The effects of different parameters such as aqua pH, solidification temperature and iron solution concentration on characteristics of the IOCS surface were studied, and the wearing resistance of the coating-layer was estimated by abrasion experiments. SEM reveals that such factors as the oxide layer covering sand 30~60 μm in thickness, solidification temperature and iron solution concentration can obviously affect the shape, component and surface ζ -potential of IOCS. Abrasion test, with intensity about $G = 400 \sim 600 \text{ s}^{-1}$, shows that coating-layer mass loss increases under the higher G value, but with the increasing wearing cycle, the coating-layer wearing mass loss gradually decreases, and the quality of the coating layer tends to become stable.

Key words: iron oxide coated sand (IOCS); surface characteristics; wearing resistance

在饮用水常规处理工艺中, 滤池的过滤性能在很大程度上决定于滤料颗粒的性质, 常用的石英砂、无烟煤等滤料尽管价格便宜、性能稳定, 但也存在着表面带负电、比表面积小、空隙率低、表面吸附容量低等缺陷(高乃云等, 2005)。从 20 世纪 80 年代开始, 通过表面金属氧化物涂层来改善滤料颗粒表面性能的改性技术, 已经成为强化过滤效果研究的热点之一。目前开展的工作多侧重于改性滤料对水中不同类型杂质的过滤/吸附性能的研究, 改性涂层表

面特征研究也仅限于氧化物形态和化学特征分析, 国内有关改性滤料的实际应用未见报道(尧世斌等, 1996; 易小萍等, 2000; 马军等, 2002; Shihabudheen *et al.*, 2006)。本文以氧化铁涂层石英砂 (iron-oxide-coated sand, IOCS) 为代表, 研究了涂层处理工艺条件及过滤水 pH 值对滤料表面电位、涂层质量及磨损性能的影响, 以为改性滤料技术的发展和实用化提供理论依据。

收稿日期: 2009-01-16; 修订日期: 2009-03-04

基金项目: 西安市科技创新支撑计划资助项目(YF01197)

作者简介: 张建锋(1970-), 男, 副教授, 研究方向为水处理与节水技术, E-mail: zhangjianfeng@xauat.edu.cn

1 实验材料与方法

1.1 改性滤料的制备

(1) 基质材料及表面预处理

基质材料选用石英砂,表面预处理过程如下:用自来水反复冲洗石英砂,冲洗干净后,用 0.5 mol/L 盐酸溶液浸泡 24~50 h,用蒸馏水冲洗干净后放入烘箱中 100~110℃ 烘干,室温冷却待用。

(2) 改性滤料制备

采用高温加热法制备涂铁砂,制备过程如下:经预处理的石英砂按 1:2~3 体积比倒入 2.5 mol/L FeCl_3 溶液中,混合均匀后置于烘箱中 110℃ 烘干 3 h (每小时搅动一次)后,放入马弗炉中高温烘 3 h,室温冷却后用蒸馏水冲洗干净烘干,待用。

二次涂层处理流程如下:称取 200 g 涂铁砂,放入 100 mL 2.5 mol/L FeCl_3 溶液中混合均匀,放置几分钟后置入烘箱中于 110℃ 烘干,取出于室温冷却返潮,再放入烘箱烘干。根据实验设计要求过程重复。

1.2 涂铁砂表面性能分析

(1) 表面电位测定

采用流动电位法测定石英砂和涂铁砂表面的 ζ 电位,方法详见张建锋等(2001)。

(2) 氧化物涂层量测定

对制备的改性滤料进行消解,采用邻菲罗啉分光光度法(美国 PE 公司,PE-AA-600)测定消解液中铁浓度。称取约 1.0 g 砂样投入 20 mL 磷硫混酸 ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:5:1$) 溶液中,温和煮沸(约 100~105℃),消解时间为 15 min(岩石矿物分析编

写小组,1974)。

(3) SEM 扫描电镜观察

对制备的改性滤料进行扫描电镜观察(美国 FEI 公司,Quanta200 扫描电镜),分析改性滤料表面氧化物的形态特征。将环氧树脂固化后的改性滤料进行磨床剖面处理,以观测涂层厚度。

(4) 涂层磨损性能分析

采用烧杯搅拌磨损和过滤柱反冲洗磨损方式,配合剥离铁质量测定,研究涂层的耐磨性能。

1.3 实验条件

实验条件见表 1。

表 1 实验条件

Table 1 Experiment factors and parameters			表面性能分析	
石英砂	改性滤料制备		体系 pH 值	磨损强度 G/s^{-1}
	FeCl_3 溶液浓度 / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	涂层固化温度/℃		
$d_{10}=0.93\text{mm}$	0.1~2.5	380、570、930	4.0~10.0	400~600

2 实验结果及分析

2.1 改性滤料表面氧化物的形态特征

SEM 图像(图 1)显示,石英砂表面密实,间或分布机械形成的 V 形凹坑或沟槽。涂层处理后石英砂表面存在覆盖物,表面粗糙度增加。随着加热温度的增加,涂层形状由松散堆积状演变为干裂淤泥状且表面出现裂缝。

2.2 涂层厚度

涂铁砂表面氧化铁涂层厚度大约为 30~60 μm (图 2),图中 I、II、III 区域分别为石英砂、涂层和环氧树脂。

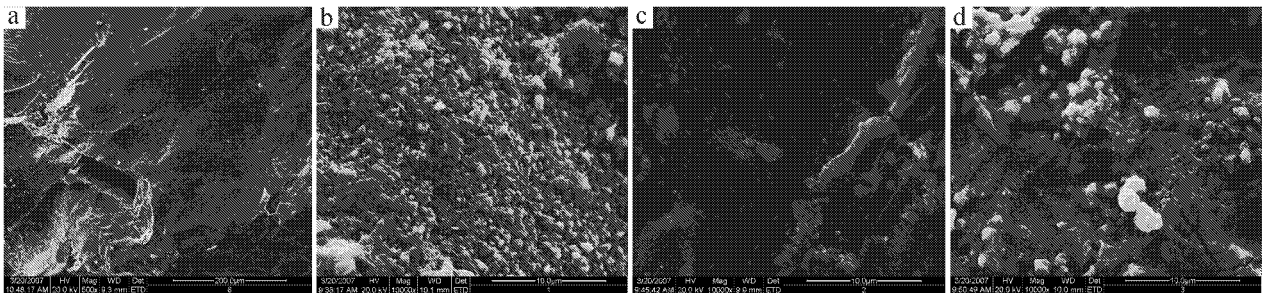


图 1 石英砂及涂铁砂表面电镜图像

Fig. 1 SEM of quartz sand and iron oxide coated sand (IOCS) surface

a—石英砂; b—涂铁石英砂, 380℃ 固化; c—涂铁石英砂, 570℃ 固化; d—涂铁石英砂, 930℃ 固化
a—quartz sand; b—IOCS, 380℃ calcination; c—IOCS, 570℃ calcination; d—IOCS, 930℃ calcination

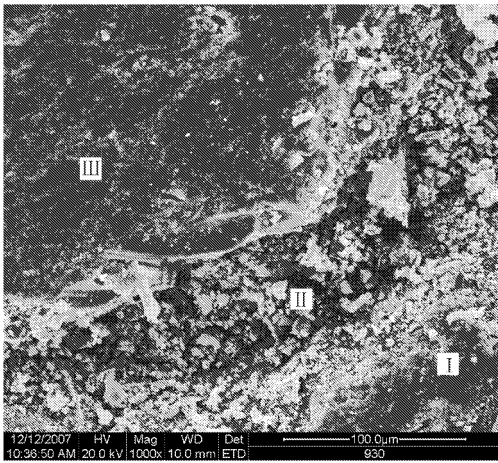


图 2 涂铁砂磨剖面 SEM 图像

Fig. 2 SEM of IOCS crosscut section

2.3 涂铁砂表面 X 射线衍射(XRD)分析

涂铁砂表面 X 射线衍射测定条件:Cu 阳极、 $[2\theta]=3.0000\sim90.0000$ 、间隔 0.02、46 kV 和 100 mA,图谱见图 3。

XRD 图像分析表明,IOCS 表面存在吸附性能良好的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。XRD 图像中存在很多的 SiO_2 衍射峰,表明涂层非密室均匀分布。

另外,不同固化温度下形成的矿物种类略有区别,在 380°C 涂铁砂的铁氧化物中,还存在磁-赤铁矿(Maghemite-C, syn),即 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,属简立方结构,呈亚稳定状态。

2.4 涂铁砂表面电位测定及影响因素分析

2.4.1 不同 pH 值下石英砂与涂铁砂表面 ζ 电位

采用 0.01 mol/L KCl 溶液和市政脱氯自来水

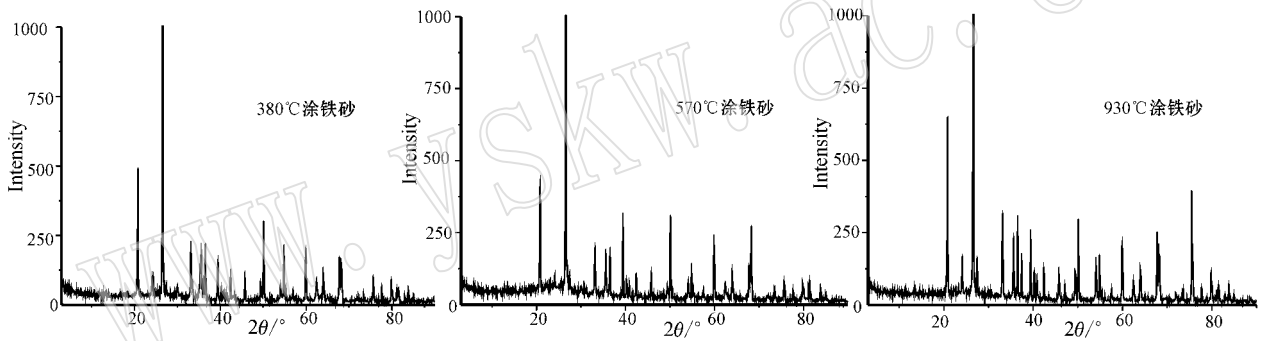


图 3 不同固化温度下表面涂层的 XRD 图像

Fig. 3 XRD spectra of IOCS solidified at different calcination temperatures

(电导率 $257\ \mu\text{s}/\text{cm}$)作为流动介质,测得不同 pH 值条件下石英砂表面 ζ 电位值如图 4。在一般地表水 pH 值范围内,石英砂表面带负电,随 pH 值增加 ζ 电位负值增大。

2.4.2 涂层工艺条件对涂铁砂表面 ζ 电位的影响

(1) 固化温度

不同固化温度处理后,涂铁砂表面 ζ 电位的变化情况如图 5。在中性 pH 值附近,固化温度对涂铁砂表面 ζ 电位的影响不大,但在酸性及碱性条件下固化温度的影响程度放大。总体而言,高的固化温度处理后 IOCS 表面正电性更高。

(2) 改性剂浓度的影响

从图 6 可见,改性剂浓度从 $1.0\ \text{mol/L}$ 变为 $0.1\ \text{mol/L}$ 时,涂铁砂表面 ζ 电位存在突变,改性剂浓度从 $1.0\ \text{mol/L}$ 增加至 $2.5\ \text{mol/L}$,对涂铁砂表面 ζ 电

位影响不显著,说明氧化铁涂层处理存在一个最低改性剂浓度的要求,这个要求可能对应着砂表面覆盖率极限值。

2.4.3 涂层总铁量的测定

经过磷流混酸消解后,测定不同改性剂浓度下的涂铁砂表面铁含量见表 2。

改性剂浓度对涂层总铁量的影响规律,与上面表面电位测定结果吻合,进一步说明在砂表面进行金属氧化物涂层处理时,存在一个改性剂最低浓度的要求。

采用相同的改性剂浓度,于 380°C 和 570°C 条件下制备涂铁砂,对应的滤料表面含铁量分别 $10.49\sim10.72\ \text{mg Fe/g}$ 砂和 $11.77\ \text{mg Fe/g}$ 砂,大致表现出随温度升高涂铁量增加的规律。

2.4.4 涂铁砂与石英砂表面电位比较

不同实验条件下涂铁砂与石英砂表面 ζ 电位的

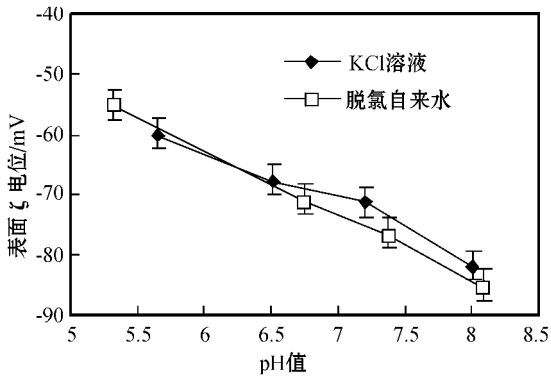


图 4 不同 pH 值下石英砂表面 ζ 电位

Fig. 4 Change of surface ζ-potential value of sand with pH

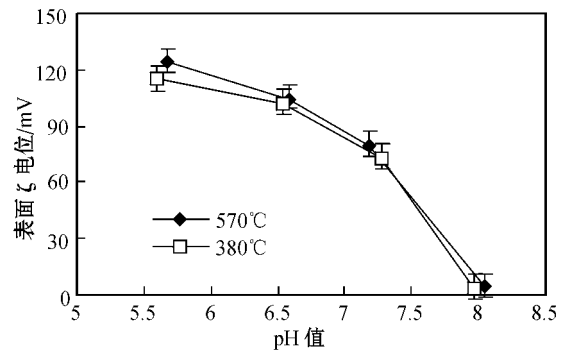


图 5 不同固化温度对表面 ζ 电位的影响 (0.01 mol/L KCl)

Fig. 5 Change of IOS surface ζ-potential value with solidification temperature (0.01 mol/L KCl)

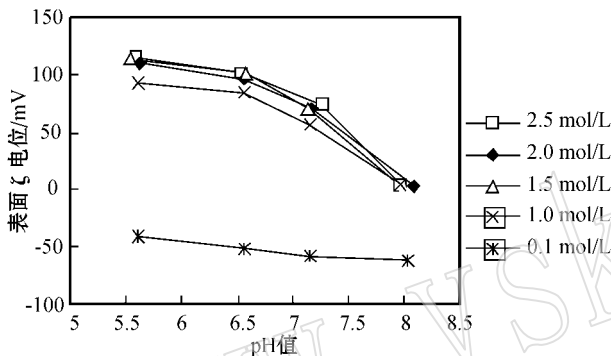


图 6 改性剂浓度对表面 ζ 电位的影响

Fig. 6 Change of IOS surface ζ-potential value with varying solution concentration

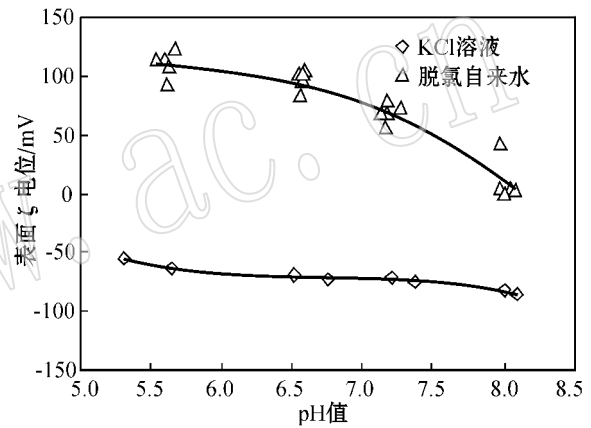


图 7 涂铁砂与石英砂表面 ζ 电位的比较

Fig. 7 Surface ζ-potential values of IOS and quartz sand with pH

表 2 不同浓度改性剂对应的滤料含铁量 (380°C 固化)

Table 2 Coated layer iron mass with varying solution concentration (solidification at 380°C)

改性剂浓度 (mol/L)	0	0.1	1.0	1.5	2.5
滤料含铁量 (mg Fe/g 砂)	0	1.495	7.415	11.774	12.507

比较及与此相关已有的实验结果见图 7。涂铁砂表面 ζ 电位变化趋势与高乃云等 (2005) 研究成果相似。在 pH=7 的条件下, 石英砂表面带负电荷, 而改性滤料表面带正电荷。改性滤料表面带正电性, 有利于提高过滤工艺对水中带负电荷的粒状污染物的截留效果。

2.5 涂铁砂耐磨性实验结果

在滤层反冲洗过程中, 涂铁砂表面涂层的耐磨性能直接影响其使用寿命。常见的滤池反冲洗方式包括单独水流高速反冲和气水反冲两种形式, 基于对两种反冲洗机理和过程的分析, 根据张建锋等 (2008) 中提出的等效 G 值的概念, 计算水厂中运行正常的滤池内, 单独水冲的 G 值约为 400 s^{-1} , 气水

同时反冲阶段的 G 值约为 $490 \sim 580 \text{ s}^{-1}$ 。

(1) 烧杯搅拌和过滤柱水冲磨损实验

在烧杯搅拌磨损实验中, 搅拌强度 G 值在 $400 \sim 600 \text{ s}^{-1}$ 范围内, 砂表面铁涂层的磨损质量随着 G 值的增大而增加 (图 8a)。

模型滤柱内涂铁砂表面涂层的磨损情况见图 8b。实验条件: 将涂铁砂装入直径 70 mm、高度 2500 mm 的滤柱中, 填充高度 700 mm。采用去离子水循环反冲洗, 冲洗强度 $10.58 \text{ L} / (\text{s} \cdot \text{m}^2)$, 折合 G 值等于 411.3 s^{-1} , 滤层膨胀度 10%~15%。每次冲洗 5 min 后, 收集反冲洗水进行含铁量测定。

磨损实验结果表明, 随着磨损次数的增加, 磨损剥离的涂层绝对质量增加趋势逐渐减小, 磨损速率逐渐减小至稳定。

表面涂层的完全剥落导致涂铁砂性能优势衰减殆尽。为评价涂铁砂使用寿命, 在原水含铁的实际

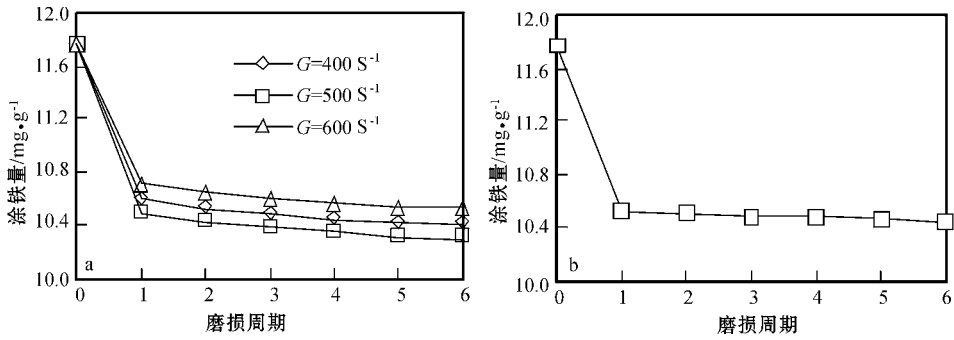


图8 磨损强度对涂层质量的影响

Fig. 8 Effect of abrasion intensity on coated layer mass

运行的水厂采集滤砂进行含铁量分析。结果表明, 1年砂和5年砂中铁含量分别为16.24和14.81 mg Fe/g砂, 即砂表面积的铁氧化物含量可以维持在一定的水平, 这固然有源水中铁氧化后的不断积累的影响, 但也间接说明了涂铁砂的使用寿命可以满足实际应用的耐磨稳定性要求。

3 结论

通过铁氧化物涂层处理后, 石英砂表面粗糙度增加, 涂层厚度大约30~60 μm 。在一般地表水pH值范围内, 石英砂表面呈负电性, 而涂铁砂表面带正电性。

涂层固化温度从380℃提高到570℃后, 涂层的成分由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 共存转变为单一 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 对应的两种类型涂层的表面电位在溶液pH值为中性值附近相差不大。随着固化温度的增加, 涂层形状由松散堆积状演变为干裂淤泥状且表面出现裂缝, 涂层铁含量略有增加。

电位检测表明, 涂层处理过程中改性剂浓度不小于1.0 mol/L, 即氧化铁涂层处理存在一个最低改性剂浓度的要求。

磨损实验结果表明, 随着磨损次数的增加, 磨损剥离的涂层绝对质量增加趋势逐渐减小, 磨损速率逐渐减小至稳定, 可以满足实际应用中的耐磨稳定性要求。

References

Editorial Committee of Analysis of rocks and minerals. 1974. Analysis of Rocks and Minerals (first volume third edition) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 244~248 (in Chinese).

Gao Naiyun, Yan Min and Le Linsheng. 2005. Drinking Water Enhanced Treatment Technology [M]. Beijing: Chemical Industry

Press, 34~86 (in Chinese).

- Ma Jun and Sheng Li. 2002. Study on the effect of using iron oxide coated sand for direct filtration and its regeneration method [J]. China Water & Wastewater, 18(4): 1~4 (in Chinese).
- Shihabudheen M M, Atul Kumar Sharma and Ligy Philip. 2006. Manganese-oxide-coated alumina: A promising sorbent for defluoridation of water [J]. Water Research, 40: 3 497~3 506 (in Chinese).
- Yao Shibin, Xu Haibo, Liu Haizhen, et al. 1996. Theoretical studies on dehydration and phase transfer of FeOOH [J]. Journal of Henan Normal University (Natural Science), 24(3): 35~37 (in Chinese).
- Yi Xiaoping and Deng Huiping. 2000. Application of the modified filter media in water treatment and exploration on it's mechanism [J]. Water Purification Technology, 18(1): 25~27 (in Chinese).
- Zhang Jianfeng and Wang Leibo. 2008. Establishment and analysis of strength index for air scour and water backwash of filter [J]. Water & Wastewater Engineering, 34(2): 15~18 (in Chinese).
- Zhang Jianfeng, Yang Changsheng, Wang Xiaochang, et al. 2001. Measurements of zeta potential on granular filter media [J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science), 33(3): 218~224 (in Chinese).

附中文参考文献

- 高乃云, 严敏, 乐林生. 2005. 饮用水强化处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 34~86.
- 马军, 盛力. 2002. 涂铁砂的直接过滤及再生方法 [J]. 中国给水排水, 18(4): 1~4.
- Shihabudheen M. 2006. 氧化锰涂层氧化铝: 一种应用前景广阔的降氟吸附剂 [J]. 水研究, 40: 3 497~3 506.
- 岩石矿物分析编写小组. 1974. 岩石矿物分析第一分册(第三版) [M]. 地质出版社, 244~248.
- 尧世斌, 许海波, 刘海祯, 等. 1996. FeOOH 脱水与相变的理论研究 [J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 24(3): 35~37.
- 易小萍, 邓慧萍. 2000. 改性滤料在水处理中的应用及机理探讨 [J]. 净水技术, 18(1): 25~27.
- 张建锋, 王磊波. 2008. 滤池气水反冲洗控制指标的建立与分析 [J]. 给水排水, 34(2): 15~18.
- 张建锋, 杨长生, 王晓昌, 等. 2001. 滤料表面 ζ 电位的测定 [J]. 西安建筑科技大学学报, 33(3): 218~224.