



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第 8 卷 第 5 期

Vol.8 No.5

中国科学院
生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

5
2014

目 次

水 污 染 防 治

新型碳源驯化的 SRB 去除酸性矿山废水中 SO_4^{2-} 最佳反应条件	肖丽萍	汪兵兵	魏 芳	裴 格(1705)
粉煤灰砖块对磷酸盐的吸附特性	刘 超	杨永哲	宛 娜(1711)	
木屑黄原酸盐对双离子体系中铜镍的吸附	夏 璐	胡伊旭	张博涵	李国磊(1718)
孔径对微孔曝气充氧性能的影响	庄 健	王洪臣	齐 鲁	刘国华
改进型生物质阴离子交换纤维制备及吸附性能	陈 卓	许 丹	张 敏	夏世斌(1727)
复合改性海泡石同步处理废水中的氮磷	代 娟	刘 洋	熊佰炼	张进忠(1732)
溴酸钾对二茂铁(Fe)非均相 Fenton 效能的影响	王 倩	田森林	宁 平(1739)	
Fenton-超声联合处理金刚烷胺制药废水	樊 杰	曾 萍	张盼月	宋永会
Vis/Co-TiO ₂ /KHSO ₅ 体系 Fenton-光催化协同降解苯酚	陈晴空	谢志刚	吉芳英	郭 倩
不同 Ca/P 比下碳酸根对磷酸钙沉淀反应回收磷的影响	赵亚丽	宋永会	钱 锋	程建光
“控源-截污-资源化”模式处理面源污染	汤爱萍	王金保	李 爽(1761)	
藻类吸附剂对六价铬的吸附特性	王 岩	代群威	陈国华	高 超
改性花生壳对 Cd(II) 和 Pb(II) 的吸附机理	雷 娟	易筱筠	杨 琛	卢桂宁
骨炭对 Pb(II) 的吸附特性	张金利	刘大伟	杨 庆(1784)	
吸附剂浓度对 Zn(II) 和 Cd(II) 在高岭土上吸附的影响	郭亚利	严锦根	侯万国(1791)	
US/Zn ⁰ 体系降解水中的对硝基苯甲酸	宋亚丽	张光明	常爱敏	王 丽
活性污泥法处理炼油残渣废水	阎 辉	张大涌	李志娟	宿新泰
微波活化过硫酸钾深度处理印染废水	赵 琪	赵哲颖	谭德俊	陈泉源(1807)
氧化石墨烯/Fe ₃ O ₄ 磁性纳米材料固定辣根过氧化物酶及其降解酚类物质	常 青	黄 佳	江国栋	唐和清
5 种植物材料的水解释碳性能及反硝化效率	钟胜强	杨 扬	陶 然	李 丽
氨基修饰介孔分子筛 SBA-15 对水中 Pb ²⁺ 吸附性能	魏建文	韦真周	廖 雷	赵淞盛
三乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂制备的高吸水树脂对重金属的吸附	李国玉	司马义	努尔拉	(1831)
铁盐絮凝 + MBR 处理钨冶炼含神含氮废水	钟常明	王汝胜	吴昆泽	余夏静(1840)
菖蒲和空心菜在处理微污染河水潜流人工湿地中的应用	黄 磊	张绍博	鲁言言	杜 刚
生物沸石球强化吸附氨氮废水的动力学研究	唐 海	沙俊鹏	赵 翔(1851)	
磁性膨润土的制备、表征及类 Fenton 催化降解橙黄 II	王光华	万 栋	李文兵	鲁云洲
含吡啶有机废水物化预处理工艺	徐之寅	刘志英	陆雪梅	徐炎华(1863)
混凝-膜组合工艺处理水产养殖废水	陈 强	黎中宝	陈明岭(1869)	
纳滤工艺去除水中微量内分泌干扰物	沈智育	沈耀良	郭海娟(1877)	
水中柴油污染物的微生物降解及其动力学	闫 雪	夏巧华	姜洪吉	丁金城
河流型水源地源水典型氯化消毒副产物及其前体物的强化去除工艺	黄 辉	孙瑞林	程志鹏	费相琴
填料表面亲水改性对 MBBR 处理船舶生活污水的影响	杨东方	齐 崑	苏荣欣	何志敏(1895)
活性焦对水中汞的吸附性能	李志超	兰华春	武利园	刘会娟
聚甲酰胺酰胺树脂对水中 Cu ²⁺ 的吸附	李青彬	冯云晓	程永华(1906)	
磁性膨胀石墨对甲基橙模拟废水的吸附脱色	丁小惠	王 榕	刘 燕	张延宗
石英砂滤料表面润湿改性	包彩霞	常 青	未碧贵(1915)	
EGSB 反应器处理焦化废水的颗粒污泥反应动力学研究	汪艳霞	董春娟	耿昭宇	翟 伟(1921)
微生物絮凝剂的制备及其对城市污水厂污泥的脱水	张 峰	尹 华	叶锦韶	彭 辉
牡蛎壳生物滤池处理含盐污水中的硝化特性	彭义亮	熊小京	郑天凌	黄凌风(1933)
控氧生物膜系统对微污染水体的脱氮性能	张 华	何闪英(1939)		
4A 沸石分子筛处理中低浓度氨氮废水	桂 花	谭 伟	李 彬	白 梅
			杨 敏	王红斌(1944)

短程硝化处理炼油催化剂废水	赵小晶 胡 奇 陈 扬 胡威夷 周 戈 袁 青 高大文(1951)
表面活性剂强化抽出处理含水层中 DNAPL 污染物的去除特征	伍 斌 杨 宾 李慧颖 杜晓明 杜 平 房吉敦 郭观林 李发生(1956)
宝钢焦化废水处理脱氮研究与实践	金学文 李恩超 吕树光 邱兆富 杨 帆(1965)
载钴活性焦对 As(V) 的吸附性能与去除效果	周 宁 彭先佳(1970)
固定化白腐真菌处理含酚废水	樊鹏跃 崔建国 贾 贺(1977)
铁基膨润土对水中磷酸根的吸附热力学及动力学研究	商丹红 包 敏(1982)
微生物制剂强化 SBR 处理系统	刘 珍 黄瑞敏 何杰财(1987)
颗粒物粒径和有机物分子量对超滤膜污染的影响	王红雨 齐 鲁 陈 杰 陈 清 李圭白(1993)
固定化菌藻微球的制备、表征及其对富营养化湖水的修复	郑 佩 陈芳艳 唐玉斌 盛建国 成小锋(1999)
进水碳负荷浓度对垂直潜流式人工湿地中植物根系微生物动态的影响	程 璞 张 慧 陈 健(2006)

大气污染防治

PPS 滤布对柴油机排放 PM 的过滤效率	闫 妍 孟忠伟 陈 鹏 李 路(2013)
燃煤工业锅炉 PM _{2.5} 排放规律	尹连庆 殷春肖 赵浩宁 徐 铮(2020)
优化的甘蔗皮渣吸附居室甲醛	陈 莉 窦 婵(2025)
改进钒基 SCR 脱硝催化剂的抗碱金属中毒性能	石晓燕 丁世鹏 贺 泓 刘汉强 路光杰(2031)
二次活化活性炭纤维吸附回收二氯甲烷	李香燕 赵 轩 刘晓光 赵海猛(2035)
泡沫镍负载改性 TiO ₂ 降解甲醛	马云飞 陈宗家(2040)
锡冶炼含砷烟尘低温陶瓷固化技术	罗中秋 周元康 张召述 周新涛 夏举佩(2045)

固体废物处置

长期保藏对厌氧氨氧化污泥脱氮性能的影响	袁 怡 黄 勇 李 祥 郑宇慧 潘 杨 李 勇 李大鹏(2051)
pH 值对烧结砖中重金属释放的影响	田梦莹 杨玉飞 黄启飞 张增强 何 洁 于泓锦(2057)
超声破解污泥上清液对 A ² O 工艺脱氮除磷和微生物群落结构的影响	刘亚利 袁一星 李 欣 詹技灵 杜茂安 吴晨光(2063)
废旧冰箱拆解聚氨酯泡沫塑料制备 PU/PP 复合材料	兰永辉 方益民 杨文清 吴吉权(2068)
剩余污泥催化剂的制备及其脱色性能	孟冠华 孙 曼 刘宝河 张 俊(2073)
添加牛粪对蚯蚓处理污泥的影响	姜宇蛟 朱静平(2079)
回转窑式纯氧熔融焚烧垃圾技术研究	何雪鸿 阎维平(2085)
垃圾堆体固有渗透与孔隙度协同演化特征实验研究	易 富 许 越 刘 磊 田 宇(2091)
废旧混凝土用作水泥稳定基层的实验研究	杨 俊 黎新春 陈峻松 谭 渊 胡圣列 钟 颂(2097)

土壤污染防治

复合纳米材料对土壤重金属离子吸持固化的模拟研究	韩莎莎 柳 婧 赵 焯 呼丽娟 徐东昱 胡存智 郎文聚 李天杰(2104)
-------------------------------	---------------------------------------

环境生物技术

新型微生物菌剂对垃圾渗滤液的除臭效果	徐 锐 唐 昊 文 娅 曹爱新 赵国柱 周传斌(2110)
一株耐铬不动杆菌对十二烷基硫酸钠的降解特性	关向杰 杨海君 黄水娥 贺强礼 狄 准(2117)

环境监测与评价

毒性微生物传感器的研制及应用	王晓辉 王会玲 白志辉(2124)
百菌清农药残留的 SPE-GC 检测	王天丽 刘天成 李 彬 谭 伟 杨 敏 王红斌(2129)
循环流化床锅炉燃煤技术发电厂生命周期评价	李 娇 张 芸 邵 帅 隋秀文 张晓旭(2133)

相关研究

砷离子印迹聚合物的制备及性能评价	宋 卓 冯 流 张添俞(2141)
生物降解实验中的接种物标准化研究	杨 婧 陈晓倩 殷浩文(2146)

CONTENTS

- Optimum reaction conditions for removing sulfate in acid mine drainage by SRB domesticated with new organic carbon sources** Xiao Liping Wang Bingbing Wei Fang Pei Ge(1705)
- Adsorptive characteristics of fly ash blocks to phosphate** Liu Chao Yang Yongzhe Wan Na(1711)
- Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} in dual ion system by sawdust xanthate** Xia Lu Hu Yixi Zhang Bohan Li Guolei(1718)
- Effects of pore diameter on oxygenation performance in fine pore aeration** Zhuang Jian Wang Hongchen Qi Lu Liu Guohua Li Xiaodong Long Haitao(1723)
- Preparation and adsorption properties of improved anion exchange fiber from biomass** Chen Zhuo Xu Dan Zhang Min Xia Shibin(1727)
- Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus in wastewater by composite modified sepiolite** Dai Juan Liu Yang Xiong Bailian Zhang Jinzhong(1732)
- Effect of potassium bromate on efficiency of heterogeneous Fenton catalyzed by ferrocene** Wang Qian Tian Senlin Ning Ping(1739)
- Treatment of wastewater from amantadine production by Fenton-ultrasound process** Fan Jie Zeng Ping Zhang Panyue Song Yonghui Li Dongyi(1744)
- Synergistic effect of Fenton-photocatalysis through degradation of phenol by Vis/ $\text{Co-TiO}_2/\text{KHSO}_5$ reaction system** Chen Qingkong Xie Zhigang Ji Fangying Guo Qian Liu Tingyi Xu Xuan(1749)
- Effect of carbonate on calcium phosphate precipitation at different Ca/P ratios for phosphorus recovery** Zhao Yali Song Yonghui Qian Feng Cheng Jianguang Liang Hui(1755)
- Integrated mode of source controlling-wastewater intercepting-recycling for rural non-point source pollution** Tang Aiping Wan Jinbao Li Shuang(1761)
- Cr (VI) adsorption characteristic of alga adsorbent** Wang Yan Dai Qunwei Chen Guohua Gao Chao Wang Xiannian(1769)
- Adsorption mechanism of modified peanut shell to Cd (II) and Pb (II)** Lei Juan Yi Xiaoyun Yang Chen Lu Guining Dang Zhi(1775)
- Adsorption behaviors of bone char to heavy metal Pb (II)** Zhang Jinli Liu Dawei Yang Qing(1784)
- Effect of sorbent concentration on Zn(II) and Cd(II) adsorption on kaolinite** Guo Yali Yan Jingen Hou Wanguo(1791)
- Degradation of p-nitrobenzoic acid by US/ Zn^0 system** Song Yali Zhang Guangming Chang Aimin Wang Li Zong Dongliang(1797)
- Treatment of refining alkaline residue wastewater by an activated sludge method** Yan Hui Zhang Dayong Li Zhijuan Su Xintai Niu Chunge(1802)
- Tertiary treatment of dyeing wastewater with microwave activated potassium persulfate** Zhao Qi Zhao Zheyang Tan Dejun Chen Quanyuan(1807)
- Immobilization of horseradish peroxidase onto graphene oxide/ Fe_3O_4 magnetic nanoparticles and its use for degradation of phenols** Chang Qing Huang Jia Jiang Guodong Tang Heqing De Lihei(1812)
- Carbon releasing characteristics and denitrification effects of five plant materials** Zhong Shengqiang Yang Yang Tao Ran Li Li Zhang Min Zhao Jiancheng(1817)
- Aqueous Pb(II) removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica SBA-15** Wei Jianwen Wei Zhenzhou Liao Lei Zhao Songsheng Wang Dunqiu(1825)
- Heavy metal adsorption of superabsorbent polymer absorbents using three glycol dimethyl acrylate as crosslinking agent** Li Guoyu Ismayil Nurulla(1831)
- Treatment of tungsten smelting wastewater containing arsenic and ammonia nitrogen by ferric salt flocculation + MBR** Zhong Changming Wang Rusheng Wu Kunze Yu Xiajing(1840)
- Application of *Acorus calamus* and *Ipomoea aquatica* planted in subsurface horizontal flow constructed wetlands purifying slightly polluted river water** Huang Lei Zhang Shaobo Lu Yanyan Du Gang Gao Xu(1845)
- Kinetic study of adsorption enhancement on ammonia nitrogen wastewater by biological zeolite ball** Tang Hai Sha Junpeng Zhao Xiang(1851)
- Synthesis, characterization and Fenton-like degradation for Orange II of magnetic bentonite** Wang Guanghua Wan Dong Li Wenbing Lu Yunzhou Chen Kun(1857)
- Pretreatment process of organic wastewater containing pyridines** Xu Zhiyin Liu Zhiying Lu Xuemei Xu Yanhua(1863)
- Aquacultural wastewater treatment by coagulation-membrane filtration combination process** Chen Qiang Li Zhongbao Chen Mingling(1869)
- Removal of trace endocrine disruptors from polluted water with nanofiltration process** Shen Zhiyu Shen Yaoliang Guo Haijuan(1877)
- Biodegradation and kinetics of diesel pollutants in water** Yan Xue Xia Qiaohua Jiang Hongji Ding Jincheng Lu Jie(1883)
- Enhanced processes for removal of typical chlorinated disinfection by-products and their precursors from river-type water source** Huang Hui Sun Ruilin Cheng Zhipeng Fei Xiangqin Wei Changmei Xu Jiming(1888)
- Effect of carriers' hydrophilicity on treatment of wastewater from ship by moving bed biofilm reactor** Yang Dongfang Qi Wei Su Rongxin He Zhimin(1895)
- Adsorptive behaviors of activated coke towards aquatic mercury** Li Zhichao Lan Huachun Wu Liyuan Liu Huijuan Qu Jihui(1899)
- Adsorption of copper (II) from aqueous by polyazomethineamides** Li Qingbin Feng Yunxiao Cheng Yonghua(1906)
- Decolorization of wastewater containing methyl orange by adsorption of magnetic exfoliated graphite** Ding Xiaohui Wang Rong Liu Yan Zhang Yanzong Deng Shihuai Yang Gang Shen Fei(1911)
- Surface modification of quartz sand filter for wetting property** Bao Caixia Chang Qing Wei Bigui(1915)
- Kinetics research of granules in EGSB reactor treating coking wastewater** Wang Yanxia Dong Chunjuan Geng Zhaoyu Zhai Wei(1921)

- Microbial flocculant preparation and its application in dewatering of sewage treatment plant sludge** Zhang Feng Yin Hua Ye Jinshao Peng Hui Yang Simin Liu Jing(1927)
- Nitrification of saline sewage using oyster shell packing biofilter** Peng Yiliang Xiong Xiaojing Zheng Tianling Huang Lingfeng(1933)
- Nitrogen-removal ability of oxygen controlled biofilm system for micro-polluted water** Zhang Hua He Shanying(1939)
- Removal ammonia-nitrogen from medium-low concentration wastewater by 4A zeolite molecular sieve** Gui Hua Tan Wei Li Bin Bai Mei Yang Min Wang Hongbin(1944)
- Treatment of catalyst wastewater with shortcut nitrification-denitrification in a sequencing batch reactor** Zhao Xiaojing Hu Qi Chen Yang Hu Weiyi Zhou Ge Yuan Qing Gao Dawen(1951)
- Removal characteristic of DNAPL contaminants in surfactant enhanced equifer remediation** Wu Bin Yang Bin Li Huiying Du Xiaoming Du Ping Fang Jidun Guo Guanlin Li Fasheng(1956)
- Research and practice for total nitrogen removal in Baosteel coking wastewater treatment** Jin Xuewen Li Enchao Lü Shuguang Qiu Zhaofu Yang Fan(1965)
- Sorption properties and removal effect of As(V) on activated coke-supported Co** Zhou Ning Peng Xianjia(1970)
- Treatment of phenol-containing wastewater using immobilized white rot fungi** Fan Pengyue Cui Jianguo Jia He(1977)
- Study on kinetics and thermodynamics for phosphate in aqueous solution adsorption onto iron-modified bentonite** Shang Danhong Bao Min(1982)
- Bio-augmentation of SBR with microbial agent** Liu Zhen Huang Ruimin He Jiecai(1987)
- Effects of particle sizes and organics molecular weights on ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment** Wang Hongyu Qi Lu Chen Jie Chen Qing Li Guibai(1993)
- Preparation, characterization of immobilized bacteria-algae microspheres and bioremediation of eutrophic lake water** Zheng Pei Chen Fangyan Tang Yubin Sheng Jianguo Cheng Xiaofeng(1999)
- Effects of influent carbon loading on rhizosphere microbial diversity in vertical subsurface-flow constructed wetland** Cheng Pu Zhang Hui Chen Jian(2006)
- Filtration efficiency of PPS fabric for trapping diesel engine emitted PM** Yan Yan Meng Zhongwei Chen Peng Li Lu(2013)
- Regular pattern of PM_{2.5} emission from coal-fired industrial boilers** Yin Lianqing Yin Chunxiao Zhao Haoning Xu Zheng(2020)
- Adsorption of formaldehyde in living room by optimized sugarcane skin** Chen Li Dou Chan(2025)
- Improvement of alkali resistance of vanadium-titanic-based catalysts for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃** Shi Xiaoyan Ding Shipeng He Hong Liu Hanqiang Lu Guangjie(2031)
- Secondary activation of activated carbon fiber and its adsorption capability to dichloromethane** Li Xiangyan Zhao Xuan Liu Xiaoguang Zhao Haimeng(2035)
- Photocatalysis of formaldehyde with porous nickel mesh loaded with modified TiO₂** Ma Yunfei Chen Zhongjia(2040)
- Solidification/stabilization of arsenic-bearing fly ash from a tin refining process with chemically bonded ceramics cement** Luo Zhongqiu Zhou Yuankang Zhang Zhaoshu Zhou Xintao Xia Jupei(2045)
- Influence of long-term preservation on nitrogen removal capabilities of ANAMMOX sludge** Yuan Yi Huang Yong Li Xiang Zhen Yuhui Pan Yang Li Yong Li Dapeng(2051)
- Effects of pH on release of heavy metal in sintered brick** Tian Mengying Yang Yufei Huang Qifei Zhang Zengqiang He Jie Yu Hongjin(2057)
- Effects of ultrasonic-disintegrated sludge supernatant on nutrient removal performances and microbial community structure in A²O process** Liu Yali Yuan Yixing Li Xin Zhan Jiling Du Maoan Wu Chenguang(2063)
- PU/PP composite material fabricating from polyurethane foam of scrap refrigerator** Lan Yonghui Fang Yimin Yang Wenqing Wu Jiquan(2068)
- Preparation and decoloring performance of catalyst from excess sludge** Meng Guanhua Sun Man Liu Baohe Zhang Jun(2073)
- Influence of cow dung addition on sewage sludge treatment by earthworms** Jiang Yujiao Zhu Jingping(2079)
- Pure oxygen melting incineration technology of municipal solid waste in rotary kiln** He Xuehong Yan Weiping(2085)
- Experimental study on synergetic characteristics of intrinsic permeability and porosity of landfill piles** Yi Fu Xu Yue Liu Lei Tian Yu(2091)
- Experimental study on waste concrete used as cement stabilized base** Yang Jun Li Xinchun Chen Junsong Tan Yuan Hu Shenglie Zhong Song(2097)
- Simulation study on sorption and fixation of composite nanomaterial to heavy metal ions in soil** Han Shasha Liu Jing Zhao Ye Hu Lijuan Xu Dongyu Hu Cunzhi Yun Wenju Li Tianjie(2104)
- Effect of odor removal from refuse leachate treating by a new microbial agent** Xu Rui Tang Hao Wen Ya Cao Aixin Zhao Guozhu Zhou Chuanbin(2110)
- Degradation characteristics of sodium dodecyl sulfate by a chromium resistant *Acinetobacter* strain** Guan Xiangjie Yang Haijun Huang Shuie He Qiangli Di Zhun(2117)
- Research and application of toxic microbial sensor** Wang Xiaohui Wang Huiling Bai Zhihui(2124)
- Determination of chlorothalonil pesticide residues by SPE-GC** Wang Tianli Liu Tiancheng Li Bin Tan Wei Yang Min Wang Hongbin(2129)
- Life cycle assessment of thermal power plant based on circulating fluidized bed combustion technology** Li Jiao Zhang Yun Shao Shuai Sui Xiuwen Zhang Xiaoxu(2133)
- Synthesis and performance evaluation of As(III)-ion-imprinted polymer** Song Zhuo Feng Liu Zhang Tianyu(2141)
- Study of inoculum standardization for biodegradation test** Yang Jing Chen Xiaoqian Yin Haowen(2146)

石英砂滤料表面润湿改性

包彩霞 常青* 未碧贵

(兰州交通大学环境与市政工程学院,寒旱地区水资源综合利用教育部工程研究中心,兰州 730070)

摘要 采用硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂对石英砂进行表面改性,以制备亲油疏水性滤料。研究得出,钛酸酯偶联剂改性石英砂的最佳工艺条件为:偶联剂用量15%,反应温度90℃,搅拌时间15 min;硅烷偶联剂和铝酸酯偶联剂改性石英砂的最佳工艺条件均为:偶联剂用量15%,反应温度110℃,搅拌时间15 min。水对钛酸酯偶联剂改性石英砂滤料的润湿重量由改性前的1.5589 g降低到0.0282 g,水对硅烷偶联剂改性石英砂滤料的润湿重量降低到0.0607 g,水对铝酸酯改性石英砂滤料的润湿重量降低到0.2664 g。静态吸附实验表明,硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂改性石英砂滤料对油的吸附容量分别增加了33.67%、42.87%和22.30%。XPS和FT-IR分析表明,偶联剂均以化学键的方式包覆在石英砂滤料表面,结合稳定。

关键词 石英砂 硅烷偶联剂 钛酸酯偶联剂 铝酸酯偶联剂 润湿性 表面改性

中图分类号 X703.5 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2014)05-1915-06

Surface modification of quartz sand filter for wetting property

Bao Caixia Chang Qing Wei Bigui

(Engineering Research Center for Cold and Arid Regions Water Resource Comprehensive Utilization, Ministry of Education, School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract The surface of quartz sand filter medium was modified by silane coupling reagent, titanate coupling agent and aluminate coupling agent, respectively. The results showed the optimum conditions to modify with titanate coupling agent were as follows: coupling agent concentration of 15%, reaction temperature of 90℃ and stirring time of 15 min, the same optimum conditions to modify with silane coupling agent and aluminate coupling agent were as follows: coupling agent concentration of 15%, reaction temperature of 110℃ and stirring time of 15 min, respectively. The water wettability weight in the quartz sand pecked column could be reduced from 1.5589 g to 0.0282 g by modification with titanate coupling agent, to 0.607 g with silane coupling agent, and to 0.2664 g with aluminum coupling agent, respectively. In addition, the oil adsorption capacity of quartz sand modified by silane coupling reagent, titanate coupling agent and aluminate coupling agent increased 33.67%, 42.87%, 22.30%, respectively. XPS and FT-IR proved the stable chemical bonds between quartz sand and coupled agents formed after the modification.

Key words quartz sand; silane coupling agent; titanate coupling agent; aluminate coupling agent; wettability; surface modification

过滤是污水深度处理的主要工艺之一。而滤料作为深床过滤技术的关键也在不断地进步和发展。作为滤料不仅要资源丰富,硬度大,抗腐蚀性好,密度大,机械强度高,截污能力强,使用周期长等特点外,还必须具有较强的吸附性^[1]。石英砂是使用最早,也是应用较广泛的过滤介质,是废水处理的理想滤料。但其为亲水矿物,吸油率低,对含油废水的处理效果较差。为改善其与油类物质之间的亲和性,须进行表面改性^[2,3]。对复合材料进行表面改性,使其具有优良的表面性质(吸附、分散和润湿性),从而大大提高材料的市场竞争力。因此固体表面改

性的研究不仅具有学术意义,更有重要的使用价值^[4]。

石英砂滤料表面改性是通过物理化学反应改变原滤料颗粒表面的化学结构^[5],使之成为亲油疏水

基金项目:长江学者创新团队发展计划项目(IRT0966);甘肃省自然科学基金资助项目(1014RJZA041);兰州交通大学青年科学基金资助项目(2012009);金川公司预研项目(JCY2013011)

收稿日期:2013-04-16; **修订日期:**2013-06-02

作者简介:包彩霞(1987~),女,硕士研究生,主要从事滤料表面改性
与含油废水处理研究工作。E-mail:wanwan871123@163.com

* 通讯联系人, E-mail:changq47@mail.lzjtu.cn

性的填料,以此来提高含油废水的处理效果。偶联剂是一类具有两性结构的表面改性剂,其分子一端的亲无机物基团与石英砂表面的羟基发生化学反应^[6,7],将另一端非极性较强的有机分子链接枝到滤料表面,从而提高石英砂滤料对油类物质的润湿性^[8-10]。硅烷偶联剂 KH-550、钛酸酯 DN-101 和铝酸酯 DL-411 是研究和应用较早的偶联剂,其性质和作用机理比较成熟。故本实验分别用 KH-550、DN-101 和 DL-411 对石英砂滤料进行表面改性,并通过测定改性前后滤料表面的润湿性,从中筛选出一种较佳的改性剂,为改性滤料的制备提供依据。

众多科学工作者的研究早已表明,过滤不是简单的机械筛滤,它包括了迁移和附着 2 个过程^[11]。尤其是深床过滤用于含油废水过滤时,工作的机理主要是吸附作用,而筛除作用是次要的^[12]。故本实验设计以下静态吸附除油实验验证改性石英砂滤料的确能提高含油废水的去除率效果。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

石英砂滤料(20~30目,河南省巩义市宏达滤料厂);硅烷偶联剂 KH-550、钛酸酯偶联剂 DN-101、铝酸酯偶联剂 DL-411(南京品宁化工有限公司);昆仑天哥 SD40 型汽油机油(中国石油润滑油公司);硝酸、乙醇、硫酸、氯化钠和无水硫酸钠(分析纯)。

1.2 实验仪器

DDS-307 型电导率仪(上海雷磁);JJ-1 型精密增力电动搅拌器(常州国华电器有限公司);DZF-6021 型真空干燥箱(上海一恒科技有限公司);HHZK4 型恒温水浴锅(巩义市予华仪器有限责任公司);752 型紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司);FA214 型电子天平(上海海康电子仪器厂生产);数据采集器以及配套数据处理软件 Matlab;带刻度 Washburn 玻璃管(实验室自制,Ø10 mm×20 cm);自动升降台;方正计算机。

1.3 改性石英砂的制备

以去离子水和无水乙醇混合液作为 KH-550 的溶剂,调节 KH-550 的用量配制不同浓度的 KH-550 溶液。

采用无水乙醇作为溶剂溶解铝酸酯偶联剂 DL-411;用异丙醇作为溶剂溶解钛酸酯偶联剂 DN-101。

将石英砂滤料在 1 mol/L 的硝酸溶液中浸泡 24 h 后,再用无水乙醇浸泡 30 min,最后水洗烘干备

用。称取一定量预处理后的石英砂滤料于溶解好的偶联剂溶液中,置于 70℃ 的恒温水浴锅中,电动搅拌反应一定时间后取出,在一定温度下干燥 2.5 h,冷却后用水或醇浸泡 24 h,最后烘干备用。

1.4 润湿性的测定

1.4.1 润湿性理论

滤料表面的润湿性,一般用液体在固体粉末上的接触角来评价^[13-15]。虽然接触角在实际中有着非常重要的应用,但其测定要比在平固体表面上困难的多,因而至今尚无理想的测定方法^[16]。根据文献报道的静态法和 Washburn 动态法,运用 Laplace 和 Young 润湿性方程推导出了如下方程式:

$$\cos\theta = \frac{r_{\text{eff}}}{2\gamma_{\text{L.G}}} \frac{g w}{\varepsilon \pi R^2} \quad (1)$$

式中: θ 为润湿液体在滤料表面的接触角; r_{eff} 为多孔填充床的有效半径; γ 为润湿液体的表面张力; R 为填充床的内径; ε 为填充床的孔隙率; w 是毛细管上升达到平衡时进入毛细管中的液体质量,在本实验中称润湿重量。

因 r_{eff} 、 R 、 ε 均为填充床的物理性质,而滤料改性是改变其表面的化学性质,因此滤料改性前后的 r_{eff} 、 R 、 ε 近似不变, g 和 π 是固定的物理常数。故由上述公式可知,对同一种润湿液体,改性后滤料的润湿重量越大,则接触角越小,润湿性增大;反之,改性后滤料的润湿重量越小,其接触角越大,润湿性变小。本实验以环己烷和去离子水作润湿液体。20℃ 时环己烷和去离子水的表面张力分别为 25.5 mN/m 和 72.8 mN/m。

1.4.2 润湿性测定方法

由上述理论得知,毛细管上升达到平衡时进入毛细管中的液体质量,即润湿重量与接触角之间有一定关系,故本实验通过测定润湿重量来间接判定接触角的大小,测定装置如图 1 所示。

根据图 1 的装置,准确称取一定量未改性或改性石英砂滤料样品,装入 Washburn 玻璃管中,不断振打至滤料高度不再降低。这里必须要注意的是,无论是未改性或改性滤料每次实验的振打力度和次数要严格一致,一是为了使填充床的体积因子尽量保持一致,以此确保实验结果的准确性和重现性;二是为了尽量使管内滤料填充均匀,否则会导致填充床内孔隙的不均匀性增大,润湿边缘不清晰。

将填充好滤料的 Washburn 玻璃管竖直固定在铁架台上,铁架台固定在升降台上,盛有待测液体的

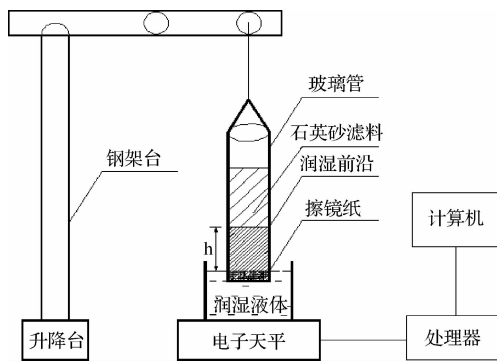


图 1 重量法测定滤料润湿性装置示意
Fig.1 Schematic diagram of the gravimetric determination system of filter wettability

烧杯放置在电子天平上,启动升降台使装有滤料的玻璃管缓缓下降,当液面与 Washburn 玻璃管底部刚好接触时,停止下降。此时,待测液体开始发生毛细上升,玻璃管中液体质量开始增加,烧杯中液体的质量开始减少,烧杯中液体的减少量由计算机记录。计算机每秒自动记录 5 个数据,由此计算液体的润湿重量。每次实验至少重复 5 次,确保润湿重量数值的准确可靠。

1.5 除油静态吸附实验

乳化油废水的配制和标准曲线^[16]的绘制见参考文献。称取 5 g 未改性和 3 种改性后石英砂于 250 mL 具塞三角瓶中,加入 150 mL 配制好的 15.07 mg/L 的乳化油废水,25℃ 下 180 r/min 振荡 10 h,然后静止 30 min,取上清液测其油含量,根据吸附前后废水中油浓度的变化计算滤料的油吸附容量。

1.6 XPS 和 FTIR 分析

运用 ESCALAB-210 型光电子能谱仪(XPS)和 IR Prestige-21 型傅立叶变换红外分光光度计对改性前后石英砂滤料进行分析。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对改性效果的影响

经测定,环己烷与去离子水对未改性石英砂的润湿重量分别为(0.5994 ± 0.0195) g 和(1.5589 ± 0.1223) g。改性前后石英砂滤料对环己烷的润湿重量基本不变,而对水的润湿重量有所减小,说明改性后石英砂滤料的疏水性增强。为了方便研究,根据式(1),以下实验均以水对石英砂的润湿重量来判断亲油疏水性的强弱,以此评价偶联剂改性石英砂滤料的效果好坏。

2.1.1 偶联剂用量对润湿性的影响

固定石英砂滤料表面改性的反应温度为 110℃,搅拌时间为 15 min,研究偶联剂用量对改性效果的影响,结果如图 2 所示。

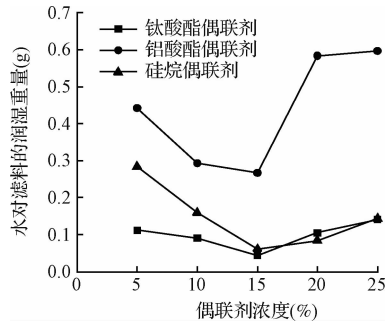


图 2 偶联剂用量对水润湿重量的影响

Fig.2 Influence of coupling agent concentration on water wetting weight

由图 2 可知,随着硅烷偶联剂、钛酸酯和铝酸酯偶联剂用量的增加,石英砂对水的润湿重量均呈先下降后上升的趋势。这是因为偶联剂用量较少时,由于石英砂颗粒与偶联剂之间的化学作用力大于偶联剂亲油基之间的物理吸附力,所有的偶联剂都将参与表面改性,但是其表面改性不完全,改性效果较差;当偶联剂加入过多时,石英砂滤料表面的羟基已经全部反应,多余的偶联剂的亲油基会相互结合,从而将亲水基伸展在外,导致亲油性下降。由图可知硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂的最佳用量均为 15% 左右。

2.1.2 反应温度对润湿性的影响

固定 3 种偶联剂用量均为 15%,搅拌时间 15 min,研究反应温度对改性效果的影响,结果如图 3 所示。

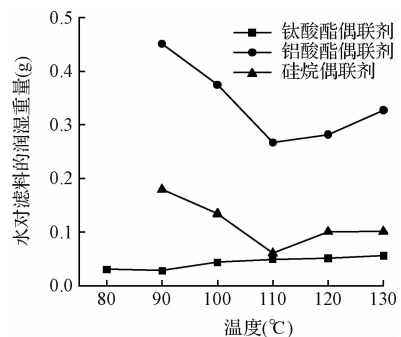


图 3 反应温度对水润湿重量的影响

Fig.3 Influence of reaction temperature on water wetting weight

由图 3 可知,随着反应温度的提高,改性石英砂滤料对水的润湿重量出现了先降低后增加的趋势。硅烷偶联剂和铝酸酯在 110℃ 时,改性石英砂对水的润湿重量最小。而钛酸酯在 90℃ 时改性效果最好。这是因为温度过低不能为反应提供足够的能量,改性效果较差。温度过高,又会使反应变得剧烈,包覆层不均匀、不致密,且偶联剂是有机物,温度过高会发生焦化现象,使得反应不能正常发生。故而确定钛酸酯改性石英砂滤料的最佳反应温度为 90℃,硅烷偶联剂和铝酸酯改性石英砂滤料的最佳反应温度为 110℃。

2.1.3 搅拌时间对润湿性的影响

固定偶联剂的用量为 15%,铝酸酯和硅烷偶联剂反应温度为 110℃,钛酸酯偶联剂反应温度为 90℃,研究搅拌时间对改性效果的影响。结果如图 4 所示。

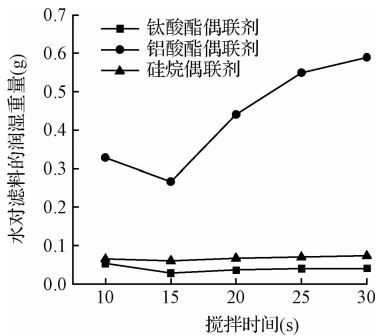


图 4 搅拌时间对水润湿重量的影响

Fig. 4 Influence of stirring time on water wetting weight

由图 4 可知,搅拌时间对铝酸酯改性石英砂滤料的影响较大,硅烷偶联剂和钛酸酯改性石英砂滤料时受搅拌时间的影响较小。随着改性时间的延长,经铝酸酯改性的石英砂滤料对水的润湿重量先降低后增加,硅烷偶联剂和钛酸酯改性产物对水的润湿重量先下降后基本保持不变。综合考虑,3 种偶联剂改性石英砂的最佳搅拌时间均为 15 min。这是因为反应时间太短,反应不完全,偶联程度差,得不到较好的改性效果。而时间过长,可能会引起反应器内一些副反应的发生,具体的副反应还需进一步的研究探讨。故而搅拌时间确定为在 15 min。

2.2 不同偶联剂最佳改性结果对比

将最佳改性工艺条件下改性得到的石英砂滤料分别测定其对去离子水和环己烷的润湿性,并进行对比分析,结果如图 5 所示。

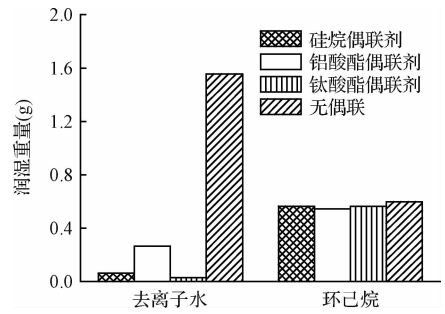


图 5 3 种偶联剂改性最佳结果对比

Fig. 5 Best modification results contrast of different coupling agents

由图 5 可知,与未改性石英砂滤料相比,3 种不同偶联剂改性的石英砂滤料对去离子水的润湿性降低了很多,而对环己烷的润湿重量基本未变,亲油疏水性均有很大的提高。钛酸酯偶联剂改性石英砂的效果最好,其对水的润湿重量由未改性时的 1.5589 g 降低为 0.0282 g,硅烷偶联剂改性效果次之,对水的润湿重量为 0.0607 g,铝酸酯偶联剂改性效果最差,对水的润湿重量为 0.2664 g。

2.3 除油性能

表 1 为未改性与 3 种不同偶联剂改性石英砂滤料的静态除油实验的相关参数。

表 1 滤料改性前后的除油效果

Table 1 Oil removal performance of quartz sands

石英砂滤料	原水油浓度 (mg/L)	吸附后油浓度 (mg/L)	除油率 (%)	吸附容量 (mg/g)
未改性	15.07	9.96	33.55	0.1510
KH-550 改性		7.41	50.59	0.2276
DN-101 改性		6.63	58.74	0.2643
DL-411 改性		8.52	43.18	0.1943

由表 1 可知,油的吸附容量比未改性时分别增加了 33.67%、42.87% 和 22.30%。由此得知,经偶联剂改性后的石英砂滤料对油的去除效果明显提高。

2.4 改性前后石英砂滤料的 XPS 分析

未改性石英砂和 KH-550、DN-101 和 DL-411 偶联剂改性石英砂的 XPS,结果如图 6 所示。

图 6 为未改性与 3 种偶联剂改性石英砂滤料样品的 XPS 图谱。由图 6 可知,就石英砂滤料样品表面成分而言,未改性石英砂主要由 O(537.6 eV)、Si(103.35 eV) 2 种元素组成,原子浓度分别为

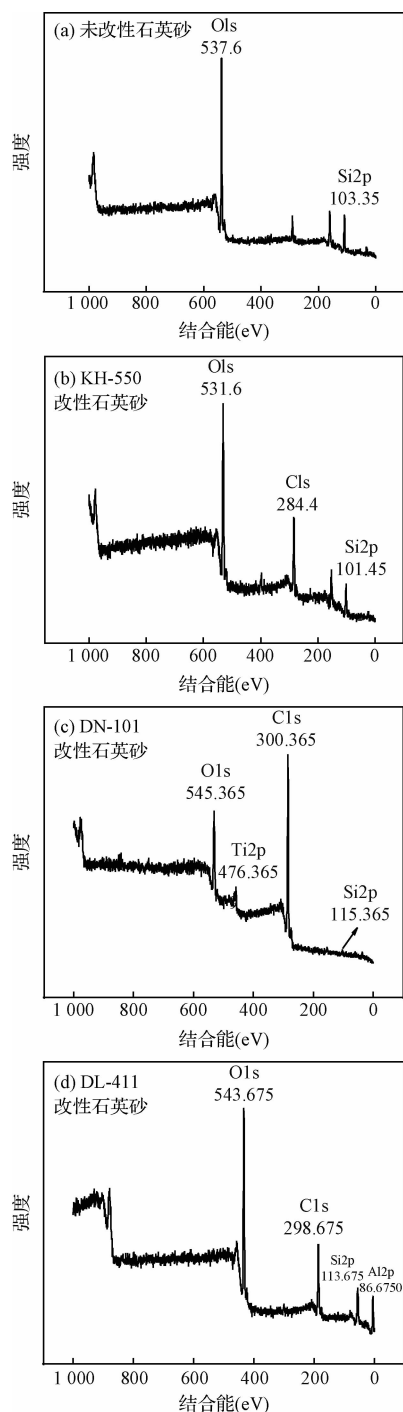


图 6 未改性与改性石英砂能谱图

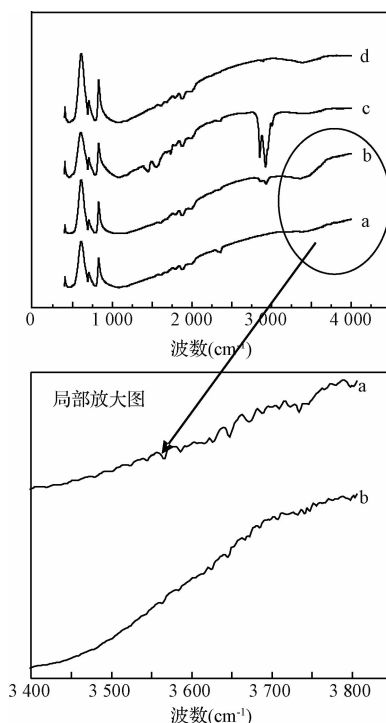
Fig. 6 XPS spectra for quartz sand before and after modification

69.55% 和 30.45%。硅烷偶联剂 KH-550 改性后石英砂由 O (531.6 eV)、Si (101.45 eV) 和 C (284.4 eV) 3 种元素组成,原子浓度分别为 49.28%、22.94% 和 27.78%;经钛酸酯 DN-101 改性的石英砂由 O (545.36 eV)、Si (115.36 eV)、C (300.36 eV) 和 Ti (476.36 eV) 组成,原子浓度依次为

18.35%、3.13%、74.97% 和 3.56%;而铝酸酯 DL-411 改性石英砂分别由 O (543.67 eV)、Si (113.67 eV)、C (298.67 eV) 和 Al (86.67 eV) 组成,原子浓度依次为 42.10%、15.89%、41.55% 和 0.45%。以上对未改性和改性石英砂滤料样品的表面化学成分分析证明,用偶联剂处理后的石英砂滤料,其中含有偶联剂中的化学成分,初步证明滤料表面上形成了偶联剂包覆层^[4]。

2.5 改性前后石英砂滤料的 FT-IR 分析

未改性石英砂和 KH-550、DN-101 和 DL-411 偶联剂改性石英砂的 FTIR,结果如图 7 所示。



(a. 未改性石英砂;b. KH-550 改性石英;c. DN-101 改性石英砂;d. DL-411 改性石英砂)

图 7 未改性与改性石英砂红外图

Fig. 7 FTIR of unmodified and modified quartz sand

偶联剂改性和未改性石英砂滤料的 FTIR 结果,如图 7 所示。由图 7 可知,3 条改性后石英砂滤料的红外谱图比未改性石英砂在 2 850 ~ 2 950 cm^{-1} 区域内出现了新的伸缩振动峰,表明石英砂表面有新键生成,即偶联剂与石英砂表面产生了化学键合^[17]。在图 6 中 a 和 b 曲线的局部放大图可看出,未改性石英砂在吸收峰波数为 3 748 cm^{-1} 处出现了一种自由硅羟基的振动峰,在 3 450 cm^{-1} 处出现了另一种氢键缔合硅羟基的振动峰。但石英砂经 KH-550 的表面改性后,3 748 cm^{-1} 的波峰明显减弱,并在 2 929 cm^{-1} 处产生了新的 Si—O—Si

(CH_3)₃ 吸收峰^[4],同时在 $2\ 866\ \text{cm}^{-1}$ 波数处出现了 C—H 伸缩振动峰,这是 KH-550 中 C—H 键的伸缩振动峰,以及在 $3\ 359\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 N—H 伸缩振动峰,证明 KH-550 与石英砂之间发生了化学反应;钛酸酯改性石英砂 c 图中在 $2\ 852\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 924\ \text{cm}^{-1}$ 处出现归属于 DN-101 中的 C—H 键的伸缩振动特征峰,表明钛酸酯偶联剂与石英砂发生了化学键合;铝酸酯改性石英砂 d 图中 $2\ 862\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 931\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 CH_2 、 CH_3 有机基团的伸缩振动峰,这是铝酸酯中 CH_2 、 CH_3 基团的特征峰,由此得知石英砂表面与铝酸酯偶联剂发生了化学反应,并在石英砂表面形成一层铝酸酯分子层。

3 结论

(1) 钛酸酯改性石英砂滤料的最佳工艺条件为:偶联剂用量 15%,反应温度 $90\ ^\circ\text{C}$,搅拌时间 15 min;硅烷偶联剂和铝酸酯改性石英砂滤料的最佳工艺条件均为:偶联剂用量 15%,反应温度 $110\ ^\circ\text{C}$,搅拌时间 15 min。

(2) 3 种不同的偶联剂改性石英砂滤料与未改性石英砂相比对水的润湿性降低了很多,即亲油疏水性有了很大提高。KH-550、DN-101 和 DL-411 改性石英砂滤料对水的润湿重量由未改性时的 1.5589 g 分别降低为 0.0607 g、0.0282 g 和 0.2664 g。相比较而言, DN-101 改性石英砂效果最好, KH-550 改性效果次之, DL-411 改性效果最差。

(3) 静态除油实验结果表明石英砂滤料经 KH-550、DN-101 和 DL-411 改性后,对油的吸附容量比未改性石英砂分别提高了 33.67%、42.87% 和 22.30%。

(4) XPS 和 FTIR 分析可知:KH-550、DN-101 和 DL-411 偶联剂牢固的包覆在石英砂滤料表面,具有一定的稳定性。

参考文献

- [1] 刘俊良,王琴.水处理填料与滤料.北京:化学工业出版社,2010
- [2] 秦军,金翠,谢占,等.两种偶联剂对磷石膏的球磨改性工艺.塑料,2010,39(5):18-20
Qin J.,Jing C.,Xie Z.,et al. Modification of phosphogypsum using two kinds of coupling agent. *Plastics*, 2010, 39(5):18-20 (in Chinese)
- [3] 杨华明,谭定桥,陈德良,等.活性粉石英的制备及应用.非金属矿,2002,25(5):33-34
Yang H. M.,Tan D. Q.,Chen D. L.,et al. Preparation of activate powder quartz and its application. *Non-Metallic Mines*, 2002,25(5):33-34 (in Chinese)
- [4] 沈钟,赵振国,康万利.胶体与表面化学(第4版).北京:化学工业出版社,2012
- [5] 莫德清,肖文香,陈波.改性石英砂的吸附过滤性能.桂林工学院学报,2007,27(3):378-381
Mo D. Q.,Xiao W. X.,Chen B. Adsorption filtration properties of modified quartz sand. *Journal of Guilin University of Technology*, 2007,27(3):378-381 (in Chinese)
- [6] 黄华胜,李艺,何星存.铝酸酯对无机填料的表面改性应用及其效果评价.广西轻工业,2008,(5):8-9
Huang H. S.,Li Y.,He X. C. Aluminate surface modification of inorganic fillers and its effect evaluation. *Guangxi Journal of Light Industry*, 2008,(5):8-9 (in Chinese)
- [7] 郭云亮,张辣戎,李立平.偶联剂的种类和特点及应用.橡胶工业,2003,50(11):692-696
Guo Y. L.,Zhang S. R.,Li L. P. Type, characteristics and application of coupling agent. *China Rubber Industry*, 2003,50(11):692-696 (in Chinese)
- [8] Yang B. W.,Chang Q.,He C.,et al. Wettability study of mineral wastewater treatment filter media. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2007, 46(10):975-981
- [9] Siebold A.,Walliser A.,Nardin M.,et al. Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 186(1):60-70
- [10] Chang Q.,Wei B. G.,He Y. D. Capillary pressure method for measuring lipophilic hydrophilic ratio of filter media. *Chemical Engineering Journal*, 2009,150(2):323-327
- [11] 李圭白,张杰.水质工程学.北京:中国建筑工业出版社,2005
- [12] 李东海.海上油田复合滤料深床过滤器的研究.上海:上海交通大学博士学位论文,2001
Li D. H. Research on the mixed media deep filter in offshore oilfield. Shanghai: Doctor Dissertation of Shanghai Jiaotong University, 2001 (in Chinese)
- [13] 王晓东,彭晓峰,王补宣.动态湿润与动态接触角研究进展.应用基础与工程科学学报,2003,11(4):396-403
Wang X. D.,Peng X. F.,Wang B. X. A review on dynamic wetting and dynamic contact angle. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2003,11(4):396-403 (in Chinese)
- [14] Wang X. D.,Peng X. F.,Lee D. J. Dynamic wetting and stress singularity on the contact line. *Science in China Series E: Technological Science*, 2003,46(4):407-417
- [15] Schwartz A. M.,Tejada S. B. Studies of dynamic contact angles on solid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1972,38(2):359-375
- [16] 杨斌武.水处理滤料的表面性质及其过滤除油性研究.兰州:兰州交通大学博士学位论文,2008
Yang B. W. The study of surface properties and oil-removal efficiency of water treatment filter media. Lanzhou: Doctor Dissertation of Lanzhou Jiaotong University, 2008 (in Chinese)
- [17] 李金涛,林金辉.粉石英表面改性及其效果的表征.非金属矿,2004,27(3):16-18
Li J. T.,Lin J. H. Surface modification of natural powder quartz and characterization for its effect. *Non-Metallic Mines*, 2004,27(3):16-18 (in Chinese)