

硅烷偶联剂对石英砂滤料的表面改性

包彩霞, 未碧贵, 常青* (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, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 采用硅烷偶联剂 KH-550 对石英砂滤料进行表面改性, 以提高滤料表面的亲油疏水性。通过正交—单因素实验, 考察 KH-550 浓度、改性温度以及搅拌时间对石英砂滤料表面改性效果的影响。结果表明, KH-550 浓度为 15%、改性温度为 110℃、搅拌时间为 15min 时改性效果最好, 水的润湿重量由改性前的 1.5589g 减小到 0.0607g, 而油的润湿重量改性前后基本不变, 改性后石英砂对油的吸附容量增大到 0.1843, 与未改性石英砂相比提高了 27.72%。扫描电镜与电子能谱研究表明, KH-550 以化学键的方式结合在石英砂滤料表面, 形成了牢固的有机包覆层, 使得石英砂滤料的亲油疏水性大大提高。

关键词: 硅烷偶联剂 KH-550; 表面改性; 石英砂; 润湿性; 含油废水

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2013)05-0848-06

Silane coupling agent for surface modification of quartz sand filter medium. BAO Cai-xia, WEI Bi-gui, CHANG Qing* (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). *China Environmental Science*, 2013,33(5): 848~853

Abstract: The quartz sand was surface modified using silane coupling reagent KH-550 to improve the hydrophobicity of filter medium as well as increase the oily wastewater treatment performance. The effect of the concentration of the silane coupling agent KH-550, modified temperature and stirring time on modification were studied by orthogonal and single-factor approach. Results show that when the KH-550 concentration was 15%, reaction temperature was 110℃ and stirring time was 15min, quartz sand modification had the best effect. Wetting weight of water could be reduced from 1.5589g to 0.0607g by surface modification while oil wetting weight were almost unchanged before and after modification. The adsorption capacity of modified quartz sand was greatly improved to 0.1843 for oil, and was 27.72% higher than unmodified quartz sand. XPS and SEM shown that KH-550 combined in the surface of the quartz sand with chemical bonds, form a solid organic coated layer.

Key words: silane coupling agent KH-550; surface modification; quartz sand; wettability; oil wastewater

石油、化工等行业在生产过程中凡是直接与油类接触的用水, 都含有油^[1-2]。一般情况下, 含油废水的含油量为几十到几千 mg/L, 有的甚至高达数万 mg/L。在众多废水处理技术中, 过滤技术有处理效果好、工艺成熟、投资费用低等优点^[3-4], 但常用的过滤介质石英砂滤料比表面积小, 非极性弱, 对油类污染物去除效果差, 因此有必要改进石英砂滤料表面的理化特性, 以提高其对含油废水的处理效果。

γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂 KH-550, 是一类有着特殊结构的低分子有机硅化合物。它一端带着的烷氧基能水解生成硅羟基^[5], 与石英砂

滤料表面的硅羟基发生脱水缩合反应, 将另一端有机分子链接枝到滤料表面, 从而提高滤料表面的亲油疏水性。

目前, 滤料表面改性的方法主要有高温加热法, 反复沉积法以及涂层法(涂层通常为金属氧化物和氢氧化物)等, 但这些方法改性的滤料多用于去除浊度^[7], 有机物^[7]及一些金属离子^[6], 或

收稿日期: 2012-09-18

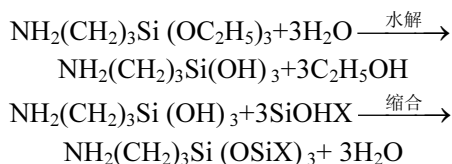
基金项目: 长江学者和创新团队发展计划项目(IRT0966); 甘肃省自然科学基金项目(1014RJZA041); 兰州交通大学青年科学基金(2012009)

* 责任作者, 教授, changq47@mail.lzjtu.cn

是增加滤料的物理性能用于铸造^[8]等行业,而用硅烷偶联剂改性石英砂滤料并用于含油废水处理的研究目前还少见.因此本文通过正交—单因素联合实验,考察 KH550 浓度、改性温度以及搅拌时间对石英砂滤料改性效果的影响,同时用重力法对改性前后石英砂滤料的润湿性进行测定,并通过静态除油实验确定石英砂滤料的改性效果,为后期研究提供理论支撑.

1 理论部分

KH-550 在石英砂滤料表面的偶联过程是复杂的液固表面物理化学作用^[5].硅烷偶联剂在醇/水混合的溶剂中水解生成 Si—OH 基团,已有的研究表明,生成的硅羟基越多,与无机材料结合的机会就越多^[9],偶联剂改性的效果就越好.化学反应方程式^[10]如下:



反应方程式中 X 代表石英砂基质.

通过这一水解缩合反应,KH-550 牢固的偶联在石英砂滤料表层,使得石英砂滤料表面极性减弱,亲油疏水性增强.

2 实验部分

2.1 材料与试剂

石英砂滤料(20~30 目,河南省巩义市宏达滤料厂); γ -氨基三乙氧基硅烷偶联剂(南京品宁化工有限公司);硝酸、无水乙醇、正己烷、氯化钠、硫酸(分析纯);昆仑天哥 SD40 型汽油机油(中国石油润滑油公司).

2.2 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机、THZ-82 型恒温振荡器(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).

2.3 KH-550 水解

采用去离子水和无水乙醇混合溶剂作为溶解 KH-550 的水解液,调节 KH-550 的用量配制不同浓度的 KH-550 溶液,在整个过程中乙醇只起到溶解的作用.采用磁力搅拌混合,恒温水浴 20℃ 水解,同时测定 KH-550 水解时的电导率至不再增加,确保其水解完全.

2.4 改性方法

将石英砂滤料在 1mol/L 的硝酸溶液中浸泡 24h 后,再用无水乙醇浸泡 30min,最后水洗烘干.在水解好的 KH-550 溶液中加入一定量预处理后的石英砂滤料,置于温度为 70℃ 的恒温水浴锅中,电动搅拌反应一定时间后取出,在设定的改性温度下反应并干燥 2.5h,冷却后用水浸泡 24h,最后 100℃ 烘干.

2.5 润湿性测定方法

润湿性是水处理滤料一个十分重要的表面性质^[11-15],石英砂滤料表面改性效果的好坏,可以用 Laplace-Young 润湿方程来测定评价,根据此方程^[13]得出:

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

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 是毛细上升达到平衡时进入毛细管中的液体质量; g 是重力加速度.

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 基本不变.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,其接触角越小,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.本文以去离子水和环己烷作为润湿液体.20℃ 时环己烷和去离子水的表面张力分别为 25.5mN/m 和 72.8mN/m.

2.6 静态除油实验

乳化油废水的配制及标准曲线的绘制见参考文献[12-13].称取 5g 干洁的改性前后滤料样品于 250mL 具塞三角瓶中,加入 150mL 配制好的 15.07mg/L 的乳化油废水,25℃ 下 160r/min 振荡

10h,然后静止 30min,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.

2.7 滤料表征

运用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM)对改性前后石英砂滤料进行了形貌结构观察与分析,同时用 ESCALAB-210 型光电子能谱仪(XPS)对其进行进一步的元素分析.

3 结果与讨论

为了保证实验的准确性,本研究所有的润湿重量均为 5 次实验测量的平均值.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 (0.599±0.0195)g 和 (1.559±0.1223)g.

3.1 正交实验因素、水平的确定

经初步试验探索发现,KH-550 浓度,改性温度以及搅拌时间对改性效果的影响较大,故正交实验选取上述三水平因素及范围.具体如表 1 所示.

表 1 因素和水平
Table 1 factors and levels

因素水平	KH-550 浓度 (%)	改性温度 (℃)	搅拌时间 (min)
水平一	10	101	8
水平二	20	110	15
水平三	25	130	25

正交实验结果分析如表 2 所示.改性前后环己烷对石英砂滤料的润湿重量基本不变,而水对滤料的润湿重量减小很多,初步说明改性后石英砂滤料的疏水性增强.为方便研究,根据式(1),以下正交—单因素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 KH-550 改性石英砂效果的好坏.

经分析正交实验结果的极差,得出了石英砂滤料改性过程中各因素对润湿重量的影响趋势及大小.为了直观分析,以各影响因素的水平为横坐标,以水对滤料润湿重量的均值 K11、K22 和 K33 作为纵坐标绘制出两者的关系图,如图 1 所示.

表 2 正交实验分析 L9(3³)
Table 2 Orthogonal experiment analysis L9(3³)

序号	KH550 浓度 (%)	改性温度 (℃)	搅拌时间 (min)	水的润湿重量 (g)	环己烷润湿重量 (g)
1	10	101	15	0.290	0.560
2	10	110	8	0.328	0.562
3	10	130	25	0.423	0.564
4	20	101	25	0.151	0.559
5	20	110	15	0.083	0.550
6	20	130	8	0.270	0.543
7	25	101	8	0.179	0.550
8	25	110	25	0.144	0.589
9	25	130	15	0.270	0.521
k1	1.040	0.620	0.776		
k2	0.504	0.555	0.644		
k3	0.592	0.962	0.717		
k11	0.347	0.207	0.259		
k22	0.168	0.185	0.215		
k33	0.197	0.321	0.239		
R	0.179	0.136	0.044		

注: k_i 、 $k_{ii}(i=1,2,3)$ 和 R 分别为水对改性石英砂滤料的润湿重量评定指标之和、平均值以及极差

由图 1(a)可知, KH-550 浓度 20%时,水对石英砂滤料的润湿重量最小.图 1(b)中,随着改性温度的升高,水对滤料的润湿重量逐渐降低,但超过一定范围后润湿重量又急剧增大,改性反应温度为 110℃时水对滤料的润湿重量最小.图 3(c)表明,搅拌时间为 15min 时,效果最好.分析得知: KH-550 浓度影响最大,影响石英砂改性的最优组合为: KH-550 浓度 20%,改性温度 110℃,搅拌时间 15min.经验证该组合水对滤料的润湿重量为 0.083g,环己烷对滤料的润湿重量为 0.550g.

3.2 单因素分析

正交实验综合得出了改性过程中 3 种因素影响的主次关系,以及最佳改性条件范围,为了进一步确定 KH-550 改性石英砂的最佳组合,设计以下单因素实验进行分析研究.

3.2.1 硅烷偶联剂用量的确定 配制浓度分别为 13%、15%、17%、20%和 23%的 KH-550 水解液,控制搅拌时间 15min,改性温度 110℃,结果如图 2 所示.

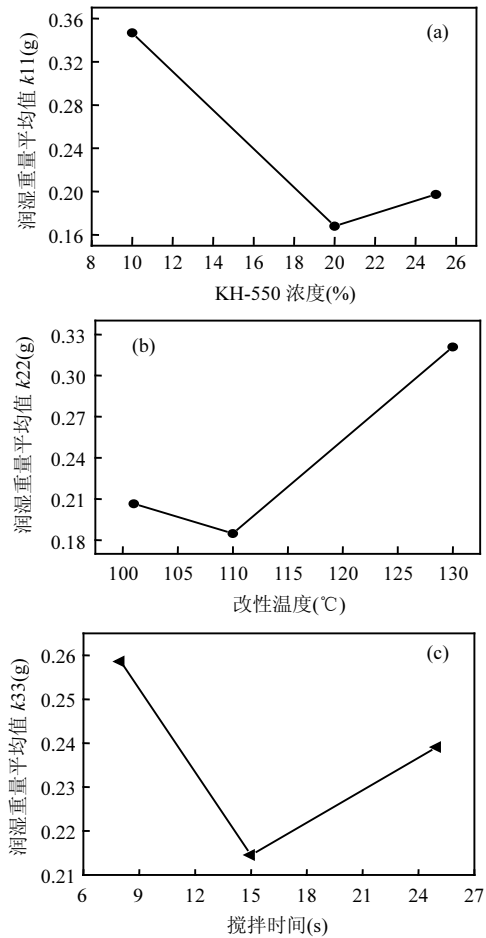


图1 各因素对水润湿重量的影响

Fig.1 Influence of factors on the water wetting weight

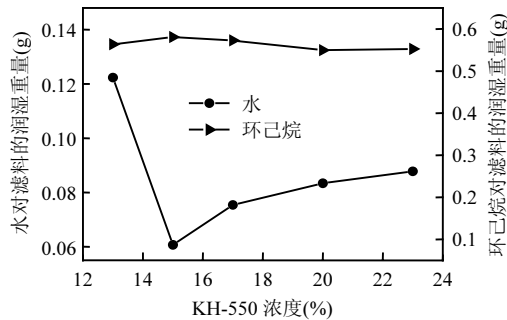


图2 润湿重量随 KH-550 浓度的变化

Fig.2 Influence of KH-550 concentration on wetting weight

由图 2 可知,随着硅烷偶联剂 KH-550 浓度的逐渐增大,环己烷对滤料的润湿重量与未改性石英砂滤料相比基本没变,但水对石英砂滤料润

湿重量迅速减小,当浓度为 15%时达到最小值 0.0607g.继续增大 KH-550 浓度,水对滤料的润湿重量则开始缓慢增加,这是因为随着 KH-550 浓度的逐渐增加,溶液中水解产生的硅醇增多,故偶联在石英砂表面的 KH-550 也就越多,改性效果就越好;但 KH-550 用量过多时,偶联剂水解缩合生成硅氧烷的几率增大,改性效果则变差,且 KH-550 浓度过大使得包覆层太厚,造成偶联剂浪费.综上所述,KH-550 浓度为 15%左右最佳,此时水对滤料的润湿重量为 0.0607g.

3.2.2 改性反应温度的确定 控制改性温度为 107℃、109℃、110℃、112℃和 115℃,KH-550 浓度为 15%,搅拌时间为 15min,结果图 3 所示.

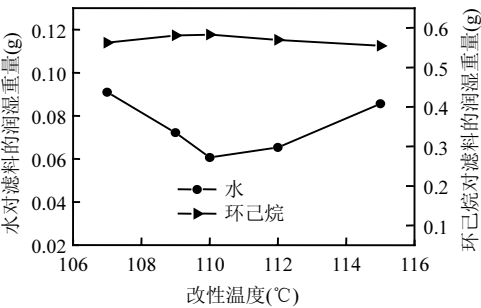


图3 润湿重量随改性温度的变化

Fig.3 Influence of modified temperature on wetting weight

由图 3 可知,在一定范围内,随着改性温度的升高,水对滤料的润湿重量呈下降趋势.在 110℃时,改性效果最好,润湿重量减小为 0.0607g.但温度继续上升时,水对滤料润湿重量则有所增加,这是因为温度过高,反应变得剧烈,包覆层不均匀、不致密,且偶联剂是有机物,温度过高就会发生焦化现象.整个过程中,环己烷对滤料的润湿重量与未改性时相比几乎未变.故改性温度确定为 110℃~112℃之间效果最好.

3.2.3 搅拌时间的确定 KH-550 浓度为 15%,改性温度为 110℃,控制搅拌时间分别为 10,13,15,17,20,23min,结果如图 4 所示.

由图 4 可知,改性前后环己烷对石英砂滤料的润湿重量基本没变.而随着搅拌时间的增大,KH-550 与石英砂反应更加充分,水对滤料的

润湿重量逐渐减小,在 15min 时改性效果最好,此时水对滤料的润湿重量为 0.0607g.继续延长搅拌时间,水对滤料的润湿重量反而有所增加.这可能是由于反应器内发生了一些副反应使得亲油疏水性下降,具体的副反应还需进一步探索研究.因此,确定搅拌时间为 13~17min.

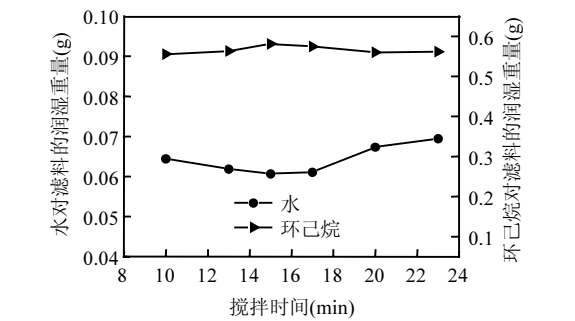


图 4 润湿重量随搅拌时间的变化
Fig.4 Influence of stirring time on wetting weight

3.3 静态除油性能

表 3 为未改性与改性石英砂静态除油实验的相关参数.

表 3 滤料改性前后的除油效果				
Table 3 Oil removal performance of quartz sand				
石英砂	原水油浓度 (mg/L)	上清液油浓度 (mg/L)	去除率 (%)	吸附容量 (mg/g)
未改性	15.07	10.19	32.07	0.1443
KH-550 改性		8.86	40.96	0.1843

由表 3 可知,当原水油浓度为 15.07mg/L 时,未改性石英砂滤料对油的去除率为 32.07%,改性滤料对油的去除率为 40.96%,效果明显提高.对油的吸附容量而言,未改性石英砂为 0.1443mg/g,改性后增加到 0.1843mg/g.吸附容量增加了 27.72%,结果表明,改性石英砂滤料除油效果明显提高.

4 滤料表征

4.1 SEM 形貌分析

由图 5 可知,未改性石英砂滤料表面粗糙,有许多沟槽和凹坑,呈现出明显的晶体结构和各向

异性特征.改性后滤料表面由 KH-550 均匀覆盖,颜色变浅,锐棱减少,细微的质点颗粒大大减少.

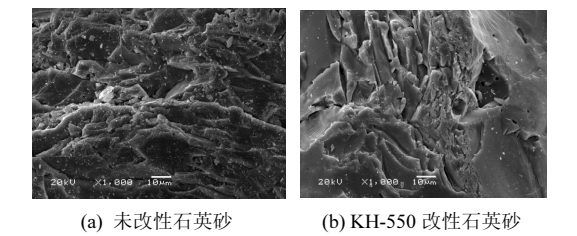


图 5 未改性和改性石英砂滤料的 SEM 图谱 (×1000)
Fig.5 SEM micrograph of unmodified and modified quartz sand (×1000)

4.2 XPS 元素分析

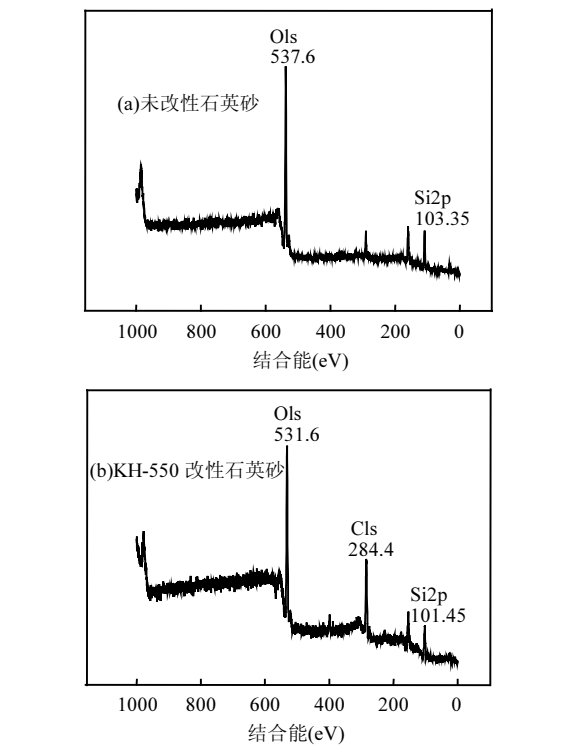


图 6 未改性与改性石英砂滤料的 XPS 图谱
Fig.6 XPS spectra of unmodified and modified quartz sand

由图 6 可知,未改性石英砂主要由 O(537.6 eV)、Si(103.35 eV)两种元素组成,原子浓度分别为 69.55%和 30.45%.而石英砂经 KH-550 改性后,由 O(531.6 eV)、Si(101.45 eV)以及来自 KH-550

中的 C(284.4 eV)3 种元素组成,原子浓度分别为 49.28%、22.94%和 27.78%。图 6 及表 4 分析表明,未改性石英砂滤料中只有其本身的 Si—O 键,峰高处的结合能为 103.35 eV。改性石英砂中有两种 Si—O 键存在,103.30 eV 处石英砂自身的 Si—O 键,以及 101.45 eV 处 KH-550 经脱水缩合作用偶联在石英砂滤料表面的 Si—O 键,其相对摩尔浓度分别为 63.08%和 36.92%。

表 4 改性前后石英砂滤料的 XPS 分析结果
Table 4 XPS spectra analysis of unmodified and modified quartz sand

化学键	峰高处的结合能(eV)	高斯面积(%)	相对物质的量比(%)
未改性石英砂滤料中的 Si—O 键	103.35	1741	100
改性石英砂滤料中的 Si—O 键	103.30	574	63.08
偶联剂 KH-550 中的 Si—O—Si 键	101.45	336	36.92

5 结论

5.1 对于粒径 20~30 目的水处理滤料石英砂,采用硅烷偶联剂对其进行表面改性,可有效提高石英砂滤料表面的亲油疏水性。

5.2 通过正交—单因素实验联合分析得知,KH-550 浓度为 15%,改性温度为 110℃,搅拌时间为 15min 时,石英砂滤料表面改性效果最好,水对滤料的润湿重量由未改性时的 1.559g 减小到 0.0607g,而环己烷对滤料的润湿重量基本没变。与未改性滤料相比疏水性有了很大提高。

5.3 静态除油实验结果表明石英砂滤料经 KH-550 改性后,对油的吸附容量比未改性滤料提高了 27.71%。

5.4 SEM 和 XPS 分析表明,改性石英砂滤料表面特性发生了很大的变化,极性减弱,亲油疏水性提高;且 KH-550 以化学键的方式包覆在滤料表面,因此具有一定的稳定性。

参考文献:

[1] 杨斌武,常 青,张 艳.水处理滤料润湿性的实验研究 [J]. 中

国环境科学, 2006,26(6):723-726.

[2] 未碧贵,常 青,何应东.毛细压力法对水处理滤料亲油亲水比的研究 [J]. 环境科学学报, 2009,29(5):949-954.

[3] 杨斌武,常 青,何 超.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, 2006,26(11):1792-1798.

[4] Yang B W, Chang Q. Wettability studies of filter media using capillary rise test [J]. Separation and Purification Technology, 2008,60:335-340.

[5] 沈 玺,高雅男,徐 政.硅烷偶联剂的研究与应用 [J]. 上海生物医学工程杂志, 2006,26(1):14-17.

[6] 陈维芳,程明涛,张道方.有机酸-铁改性活性炭去除饮用水中的砷 [J]. 中国环境科学, 2011,31(6):910-915.

[7] 莫德清,肖文香,陈 波.改性石英砂的吸附过滤性能 [J]. 桂林工学院学报, 2007,23(7):378-381.

[8] 宋杰光,吴伯麟.石英砂改性及在制砖工业中的应用 [J]. 非金属矿, 2005,28(1)19-24.

[9] 黄 英,时 刻,廖梓珺.硅烷偶联剂在导电玻璃纤维制备中的应用 [J]. 西北工业大学学报, 2006,4(5):624-628.

[10] 谭秀民,冯安生,赵恒勤.硅烷偶联剂对纳米二氧化硅表面接枝改性研究 [J]. 中国粉体技术, 2011,7(1):14-17.

[11] 杨斌武,常 青,何 超.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, 2007,58(2):269-275.

[12] 杨斌武.水处理滤料的表面性质及其过滤除油性能研究 [D]. 兰州:兰州交通大学, 2008.

[13] 未碧贵.滤料表面润湿性的研究及其对除油性能的影响 [D]. 兰州:兰州交通大学, 2009.

[14] Siebold A, Walliser A, Nardin M, et al. Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997,186:60-70.

[15] Chang Q, Wei B G, He Y D. Capillary pressure method for measuring lipophilic hydrophilic ratio of filter media [J]. Chemical Engineering Journal, 2009,150:323-327.

作者简介: 包彩霞(1987-),女,甘肃定西人,兰州交通大学环境与市政工程学院研究生,主要从事水处理滤料表面改性及对含油废水的处理研究.发表论文 1 篇。