

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.21.017

# APTES 改性玻璃滤料的制备及过滤性能研究

赵建益<sup>1</sup>, 王侃鸣<sup>2</sup>, 刘益兵<sup>1</sup>, 王红宇<sup>2</sup>

(1. 浙江工业大学 建筑工程学院, 浙江 杭州 310023; 2. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 采用3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)对经破碎、筛分得到粒径为0.8~1.2 mm的废弃啤酒瓶玻璃滤料进行表面改性,制备出一种新型改性玻璃滤料。采用其过滤微污染原水,在进水浊度为4 NTU、腐殖酸浓度为5 mg/L、细小颗粒物(粒径范围为2~180 μm)含量为9 551个/mL的条件下,改性玻璃滤料对浊度、腐殖酸、细小颗粒物的去除率分别达到62.5%、67%和66%,而石英砂的相应去除率仅为37.5%、55%和10%。改性最佳工艺条件如下:偶联剂浓度为10%、温度为110℃、反应时间为12 h。玻璃滤料改性后比表面积由0.326 m<sup>2</sup>/g变为3.451 m<sup>2</sup>/g,等电点的pH值由2.3提高到9,而石英砂的比表面积仅为0.293 m<sup>2</sup>/g,等电点的pH值仅为1。

**关键词:** 3-氨丙基三乙氧基硅烷; 玻璃滤料; 石英砂; 改性

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)21-0098-05

## Preparation and Filtration Performance of Glass Filter Media Modified by APTES

ZHAO Jian-yi<sup>1</sup>, WANG Kan-ming<sup>2</sup>, LIU Yi-bing<sup>1</sup>, WANG Hong-yu<sup>2</sup>

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China; 2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Surface of waste beer bottle glass filter media with particle size of 0.8–1.2 mm after crushing and screening was modified by 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) to prepare a new modified filtration medium. Filtration experiment of micro-polluted water showed that the removal rates of turbidity (initial concentration of 4 NTU), humic acid (initial concentration of 5 mg/L) and fine particles (initial concentration of 9 551 pcs/mL with particle size of 2–180 μm) by the modified glass filter media were 62.5%, 67% and 66%, respectively. However, the removal rates of them by quartz sand were only 37.5%, 55% and 10%, respectively. The optimum conditions of modification were coupling agent concentration of 10%, reaction temperature of 110℃ and reaction time of 12 hours. After modification, specific surface area of the glass filter media increased from 0.326 m<sup>2</sup>/g to 3.451 m<sup>2</sup>/g, and isoelectric point pH increased from 2.3 to 9, which were much higher than those of quartz sand (0.293 m<sup>2</sup>/g and 1).

**Key words:** APTES; glass filter media; quartz sand; modification

通信作者: 王红宇 E-mail: hywang@zjut.edu.cn

石英砂滤料是目前水厂广泛使用的滤料之一,但因其有着低表面硅羟基活性和低等电点 pH 值的特点,对大部分表面带负电的有机物、细菌、病毒、细小颗粒物等吸附性较差。此外,石英砂滤料较小的比表面积和低孔隙率也使水质难以进一步提升,一般通过改性方法提高其性能。

目前,石英砂的改性方法主要有金属氧化物涂层和化学接枝改性两类:金属氧化物涂层<sup>[1]</sup>一般是将预处理后的石英砂与铝盐、铁盐均匀混合,再同碱液反应后生成金属氢氧化物沉淀,继而在石英砂表面形成金属氧化物,如 Benjamin 等人<sup>[2]</sup>将铁氧化物覆盖在砂粒表面,使滤料表面的等电点 pH 值和比表面积大大提高,但该方法因制备繁琐、单次附着率低和成本高昂而难以量产;化学接枝改性则是借助种类繁多和功能基团丰富的硅烷偶联剂进行改性,通过调节有机相和无机相的组分比例,可实现对材料功能的“剪裁”和“组装”,如包彩霞等人<sup>[3]</sup>利用硅烷偶联剂 KH-550 改性的石英砂对油含量为 15.07 mg/L 的原水进行过滤,去除率明显提高。

笔者通过回收利用废弃啤酒瓶制备出一定粒径的玻璃滤料,并采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)对其进行改性,同时对比石英砂,考察该改性滤料对天然水体中细小颗粒物、浊度和天然有机物的去除能力。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

实验材料:废弃啤酒瓶、3-氨丙基三乙氧基硅烷、无水乙醇、浓硫酸、双氧水、腐殖酸(HA)。

实验仪器:DZF-6021 型真空干燥箱、THZ-82 型恒温振荡器、全自动光学接触角测量仪。

### 1.2 改性滤料的制备

使用璐枫 250 型多功能粉碎机将已用自来水洗净后的废弃啤酒瓶粉碎,并筛分得到粒径为 0.8~1.2 mm 的玻璃滤料,再将滤料浸泡在碱性肥皂水中超声处理 5 min,用去离子水冲洗干净后浸到体积比为 7:3 的浓硫酸(98%)和双氧水(30%)混合液<sup>[4]</sup>中,水浴(80℃)50 min 后分别用大量去离子水和乙醇冲洗玻璃滤料表面残留的硫酸,继续在 80℃下干燥 24 h,随后将羟基化后的玻璃滤料用 APTES 溶液(溶剂为无水乙醇)浸泡,并滴加少量去离子水参与反应,冷却后再用去离子水浸泡 5 h,冲洗干净后在 110℃下烘干即可。

### 1.3 正交实验设计

为探讨改性条件对结果的影响,选取对材料表面水接触角影响较大的 APTES 浓度(1%~15%)、改性温度(25~110℃)及反应时间(1~24 h)为研究对象,设计三因素五水平正交实验。

### 1.4 接触角测定及滤料的表征

采用滴法测量滤料接触角,液滴为 2 μL 去离子水,仪器为德国 Dataphysics 公司的 OCA30 型全自动光学接触角测量仪;采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和美国 Bruker 公司 Bruker Dimension 型扫描探针显微镜(AFM)对玻璃滤料表面做进一步分析。

### 1.5 过滤实验及分析方法

过滤原水取自初冬时期杭州市朝晖段上塘河河水,经自来水稀释后的初始浊度为 4 NTU、腐殖酸浓度为 5 mg/L、细小颗粒物(粒径范围为 2~180 μm)含量为 9 551 个/mL。将石英砂和改性玻璃滤料分别填入自制过滤装置中,滤层厚度为 1 m,控制过水流量为 60 L/h,不投加混凝剂,在保证进水水质相同的情况下,进行滤料过滤实验。采用激光颗粒物分析仪测定颗粒物含量,浊度采用便携式浊度仪测定,腐殖酸浓度采用紫外分光光度计测定<sup>[5]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交实验结果分析

APTES 浓度、改性温度及反应时间的正交实验结果见表 1。可知,改性后的玻璃滤料表面水接触角最高达到了 76.0°,而实验中未改性的玻璃滤料水接触角仅为 44.3°,这说明经过改性后的玻璃滤料表面疏水性能明显增强。通过表 1 正交实验结果的极差分析可知,APTES 改性受温度影响最为显著,而受改性剂浓度和反应时间的影响相对较小。滤料表面改性的最佳条件如下:APTES 浓度为 10%、改性温度为 110℃、反应时间为 12 h。

表 1 正交实验分析结果

Tab. 1 Results of orthogonal experiment

序号	APTES 浓度/ %	改性温度/ ℃	改性时间/ h	水接触角/ (°)
1	1	25	1	53.1
2	1	40	3	55.8
3	1	60	5	54.1
4	1	80	12	58.4
5	1	110	24	75.2
6	3	25	3	58.4
7	3	40	5	52.5

续表1 (Continued)

序号	APTES 浓度/ %	改性温度/ ℃	改性时间/ h	水接触角/ (°)
8	3	60	12	64.6
9	3	80	24	52.4
10	3	110	1	68.6
11	5	25	5	58.3
12	5	40	12	54.8
13	5	60	24	50.8
14	5	80	1	53.8
15	5	110	3	59.9
16	10	25	12	59.5
17	10	40	24	57.9
18	10	60	1	65.5
19	10	80	3	55.9
20	10	110	5	65.1
21	15	25	24	58.1
22	15	40	1	55.2
23	15	60	3	55.3
24	15	80	5	56.9
25	15	110	12	76.0
$K_1$	296.6	287.4	296.2	—
$K_2$	296.5	276.2	285.3	—
$K_3$	277.6	290.3	286.9	—
$K_4$	303.9	277.4	313.3	—
$K_5$	301.5	344.8	294.4	—
$K_{11}$	59.32	57.48	59.24	—
$K_{22}$	59.3	55.24	57.06	—
$K_{33}$	55.52	58.06	57.38	—
$K_{44}$	60.78	55.48	62.66	—
$K_{55}$	60.3	68.96	58.88	—
$R$	5.26	13.72	5.6	—

注:  $K_i, K_{ii} (i=1,2,3,4,5)$  和  $R$  分别为水平号为  $i$  时所对应的改性玻璃滤料表面水接触角的总和、平均值和极差。

## 2.2 滤料的表征

图1为玻璃滤料改性前后 FTIR 图谱。可知,改性后的玻璃滤料在  $2\,931\text{ cm}^{-1}$  处出现了一 $\text{CH}_2$ —的不对称收缩振动,在波长  $1\,509\text{ cm}^{-1}$  处出现的峰为一 $\text{CH}_2$ —或— $\text{NH}_2$  的弯曲振动, $900\sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$  范围内的吸收峰变得更加尖锐,表明改性后产生了新的化学键,即由改性前的 Si—O 键变成了改性后的 Si—O—Si 键。这些都是 APTES 的特征峰,说明 APTES 已经成功包裹在了玻璃滤料表面。

未改性的玻璃滤料表面平整,而改性后玻璃滤料表面出现了大量稀疏绒状分子层,这是由于 APTES 分子与玻璃表面的硅羟基结合之后,APTES

分子之间也发生了缩水反应,从而形成了聚合分子层,这种表面能够为滤料提供大量吸附位点,也有利于吸附水体中的一些污染物。

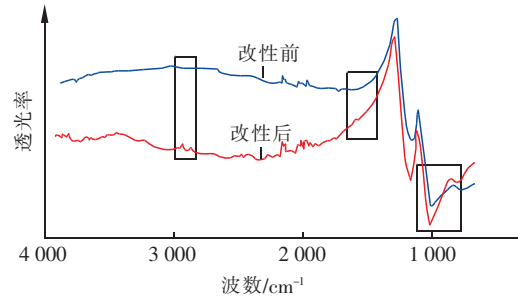


图1 玻璃滤料改性前后的 FTIR 图谱

Fig.1 FTIR spectra of unmodified and modified glass media

## 2.3 过滤实验结果分析

### 2.3.1 水中颗粒物的去除效果

图2为原水中颗粒物的粒径分布。图3为石英砂和改性玻璃滤料对颗粒物去除率的变化。

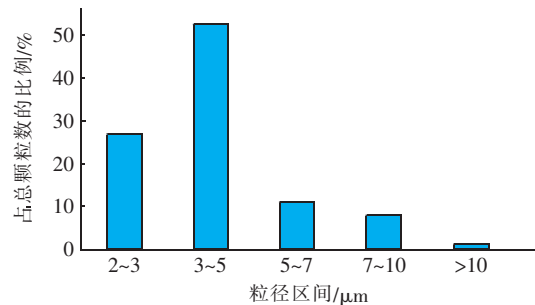


图2 原水中颗粒物的粒径分布

Fig.2 Diameter distribution of particles in raw water

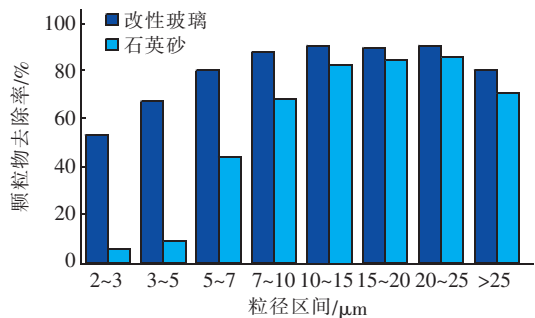


图3 石英砂和改性玻璃滤料对颗粒物去除率的变化

Fig.3 Change of particles removal rate by quartz sand and modified glass filters

从图2可以看出,原水中粒径在  $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$  的颗粒物占绝大多数,占比为 53%;其次为  $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$  区间,占比为 27%;而  $5\sim 180\text{ }\mu\text{m}$  的颗粒物仅占 20%。从图3可知,改性玻璃滤料对颗粒物的去除效果明显优于石英砂,比如改性玻璃滤料对总颗粒物的去

除率为 66%,而石英砂仅为 10%;又如对 2~3、3~5 和 5~7  $\mu\text{m}$  范围内的颗粒物,改性玻璃滤料对其去除率可分别达到 53%、67%、80%,而同等条件下石英砂的相应去除率分别仅为 6%、9% 和 44%。

### 2.3.2 对浊度和腐殖酸的去除效果

石英砂、改性玻璃滤料对原水中浊度和 HA 的去除效果如图 4 所示。由图 4(a)可知,在进水浊度为 4 NTU、腐殖酸浓度为 5 mg/L、滤层厚度为 1 m、过水流量为 60 L/h 条件下,出水 10 min 后,改性玻璃滤料的出水浊度稳定在 1.5 NTU 左右,去除率达 62.5%,而石英砂出水在 30 min 后维持在 2.5 NTU 左右,去除率仅为 37.5%。由图 4(b)可知,50 min 后,改性玻璃滤料对腐殖酸的去除率达到了 67%,而石英砂对其去除率明显偏低(仅为 55%),且出水水质不稳定。综上可知,改性玻璃滤料对原水中浊度和腐殖酸的去除效果明显优于石英砂。

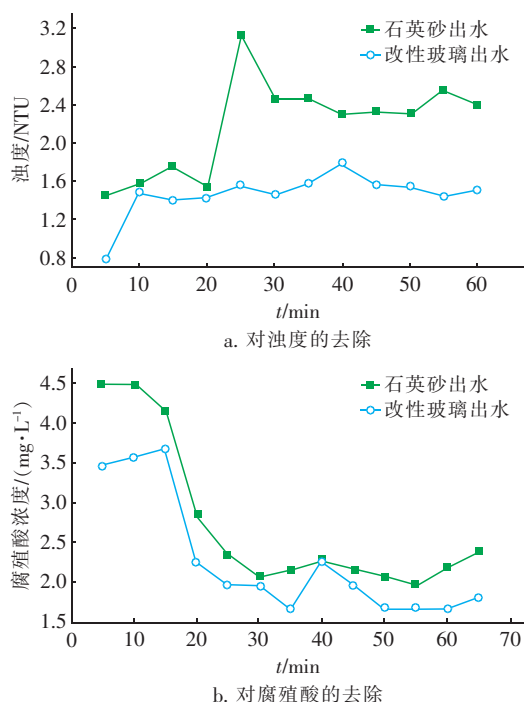


图 4 石英砂和改性滤料对浊度和腐殖酸的去除效果

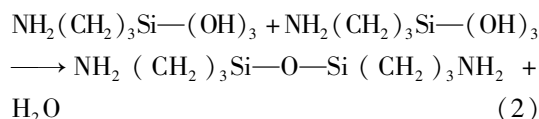
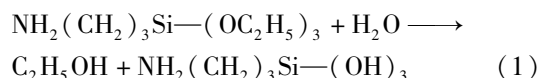
Fig. 4 Removal efficiency of turbidity and humic acid by quartz sand and modified glass filters

### 2.4 改性原理分析

硅烷偶联剂含有两种不同化学活性的官能团:一种可以与有机物发生化学反应,如氨基、环氧基、卤素原子等;另一种则可以与无机物发生化学键合,如甲氧基、乙氧基等。正是由于硅烷偶联剂的这种

特殊结构,使它能够以化学键的方式将无机物和有机物很好地连接在一起,使得接枝在无机物表面的有机物不容易脱落,有更好的附着性。

APTES 是一种常用硅烷偶联剂,在有水环境下,APTES 分子中的乙氧基水解生成 Si—OH,见式(1),生成的 Si—OH 和玻璃表面的 Si—OH 继续发生缩水反应,形成 Si—O—Si 键。同时,水解的 APTES 分子之间也会相互发生反应,见式(2),按该机理发生的反应一般在改性材料表面生成一层富含氨基的聚合多分子层<sup>[6]</sup>。



采用电位滴定法测定改性前、后的玻璃滤料与石英砂在水中的等电点 pH 值( $\text{pH}_0$  值),改性前、后的玻璃滤料和石英砂的  $\text{pH}_0$  值分别为 2.3、9 和 1。当溶液 pH 值  $> \text{pH}_0$  值时,溶液中固体表面发生酸性解离,表面电性呈负电,反之发生碱性解离的表面带正电。测定结果表明,在常规进水环境下未改性的玻璃滤料和石英砂表面都带负电,而水中大量的胶体粒子、细菌、有机物以及水厂沉淀过程中未沉降下来的微小絮体都带负电,由此产生的静电斥力大大阻碍了滤料对这些污染物的吸附。而当改性滤料  $\text{pH}_0$  值达到 9 后,滤料表面带正电,这大大增强了滤料表面对胶体粒子、细菌和有机物等的静电吸附能力。另外,玻璃滤料改性前后的比表面积由 0.326  $\text{m}^2/\text{g}$  增加到 3.451  $\text{m}^2/\text{g}$ ,而石英砂的比表面积仅为 0.293  $\text{m}^2/\text{g}$ 。因此,与石英砂相比,改性玻璃滤料提供了更多的吸附位点。综上所述,改性后的玻璃滤料有更好的净水效果。

### 3 结论

经 APTES 改性后的玻璃滤料表面生成了一层稀疏绒状并富含氨基的聚合多分子层,提升了滤料表面的疏水性能,增大了比表面积,且大幅度提高了滤料的等电点 pH 值。与传统石英砂相比,改性玻璃滤料对水中颗粒物、浊度和腐殖酸都有更好的去除效果。同时,这种新型的玻璃滤料取自来源广泛的废弃啤酒瓶,实现了废物的二次利用,具有良好的社会效益。

(下转第 109 页)