

表面重构石英砂滤料的制备及微生物附着行为

李思敏^{1,2}, 王让^{1,2}, 徐宇峰^{1,2}

(¹河北工程大学河北省水污染控制与水生态修复工程技术研究中心, 河北 邯郸 056038;

²河北工程大学能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘要: 基于普通石英砂滤料表面光滑、比表面积小、微生物难以附着等缺陷, 以 BOE (buffered oxide etch) 腐蚀液对普通石英砂滤料进行化学蚀刻处理, 以改善石英砂的表面形貌, 促进微生物在石英砂滤料表面附着。扫描电镜分析结果表明, 经改性得到的表面重构石英砂形貌发生明显变化, 整体呈沟槽形貌; 因素分析试验结果表明, 在腐蚀液浓度为 15% (质量)、HF 与 NH₄F 的质量比为 1:1、反应温度为 55℃、反应时间为 45 min 的条件下, 所得改性石英砂表面的沟槽较多且宽度多介于 1.0~5.0 μm 之间, 表面生物量由改性前的 9.3 nmol P·g⁻¹ 提高到改性后的 15.7 nmol P·g⁻¹; 红外光谱分析结果显示, 改性石英砂表面部分 Si—O 转变为 Si—OH, 有机物特征峰的消失反映了石英砂表面有机物的进一步去除; 石英砂的比表面积由改性前的 0.427 m²·g⁻¹ 提高至改性后的 1.475 m²·g⁻¹; 对 COD_{Cr} 的平均去除率由改性前的 41.9% 提高到改性后的 51.6%。因此, 表面重构石英砂具有较好的微生物亲和性, 更适宜微生物的附着。

关键词: 石英砂; 表面重构; 制备; 化学蚀刻; 生物膜

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2018) 06—2737—07

Preparation of surface reconstructed quartz sand and attachment behavior of microorganism

LI Simin^{1,2}, WANG Rang^{1,2}, XU Yufeng^{1,2}

(¹Hebei Engineering Research Center for Water Pollution Control and Water Ecological Remediation, Handan 056038, Hebei, China;

²College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, Hebei, China)

Abstract: Ordinary quartz sand has some defects such as smooth surface, small specific surface area and poor performance of attach microorganisms. To improve the surface texture of quartz sand and promote microorganism adhesion on the filter, it is an effective method to etch on the quartz sand with buffered oxide etch (BOE). The results of SEM shows that the morphology of the surface reconstructed quartz sand is obviously changed and the global morphology is grooved. Factorial experiment demonstrates that modified quartz sand has more grooves on the surface whose width is between 1.0—5.0 μm and the biomass increases from 9.3 nmol P·g⁻¹ to 15.7 nmol P·g⁻¹ after modification, under the condition of corrosive liquid concentration is 15%(mass), the mass ratio of HF and NH₄F is 1:1, the reaction temperature is 55℃, and the reaction time is 45 minutes. The result of FTIR reveals that the Si—O is transformed to Si—OH, the disappearance of organic characteristic peaks indicates the removal of organic material. After the surface modification, surface area of quartz sand increases from 0.427 m²·g⁻¹ to

2017-11-09 收到初稿, 2018-01-09 收到修改稿。

联系人及第一作者: 李思敏 (1968—), 男, 博士, 教授。

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项项目 (2012ZX07203-003); 邯郸市科学技术研究与发展计划项目 (1213109010G)。

Received date: 2017-11-09.

Corresponding author: Prof. LI Simin, chyeli@126.com

Foundation item: supported by the Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment (2012ZX07203-003) and the Science and Technology Research and Development Program of Handan (1213109010G) .

$1.475 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, and the removal rate of COD_{Cr} increased from 41.9% to 51.6%. Hence the modified quartz sand has a preferable microbiological compatibility.

Key words: quartz sand; surface reconstruction; preparation; chemical etching; biofilm

引 言

生物砂滤池对污染物的去除效能主要取决于滤料的吸附截留能力以及石英砂表面附着生物膜的降解能力^[1-3]。普通石英砂(quartz sand, QS)因其来源广泛、价格低廉、耐磨性好而被广泛用作水处理滤料,但因其比表面积小、表面光滑、生物膜难以附着等缺点,在一定程度上限制了普通石英砂滤料的除污效果及应用^[4]。石英砂滤料的表面结构是影响生物膜附着性能的主要因素之一,滤料表面越粗糙,越有利于生物膜附着^[5-6];相反,会因水流剪切力造成生物膜脱落,微生物流失^[7-8]。目前,改善石英砂滤料表面结构的方法,一种是对普通石英砂进行焙烧处理,疏松表面孔隙,比表面积有所提高,但表面粗糙度及形貌并未改变^[9-10];另一种是在普通石英砂表面涂覆金属氧化物,该方法基本解决了普通石英砂比表面积小、表面光滑等问题,但涂覆层通常由于黏结力不足而脱落,容易造成二次污染^[11-13]。

BOE (buffered oxide etch) 腐蚀液是由氢氟酸与氟化氨按一定配比混合而成的腐蚀性缓冲溶液,对含硅矿物有强烈的腐蚀性^[14-15]。借鉴化学蚀刻技术在玻璃及单晶硅上应用的方法^[16-18],以 BOE 腐蚀液对普通石英砂进行表面结构改性,拓宽普通石英砂表面的细小纹理,提高了普通石英砂的比表面积与粗糙度,通过优化改性条件,可进一步在石英砂表面形成更适宜微生物附着生长的表面结构。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验所用普通石英砂滤料取自某自来水厂,滤料粒径为 $0.9 \sim 1.6 \text{ mm}$,孔隙率 39%。对所取得的石英砂滤料样品用自来水反复冲洗,然后在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液中煮沸 1 h 并浸泡 24 h 以去除表面杂质,再用蒸馏水反复冲洗至中性并置于烘箱,在 105°C 条件下烘干备用;接种污泥为某污水处理厂三沟式氧化沟好氧区域的活性污泥混合液;试验用水采用人工模拟废水,模拟配水的 COD_{Cr} 浓度约为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,氨氮浓度约为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,配制方法如表 1 所示。

表 1 模拟废水配制方法

Table 1 Collocation method of simulated wastewater

Parameter	Concentration/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
glucose	80
NH_4HCO_3	32
KH_2PO_4	5.0
KHCO_3	4.0
Na_2HPO_4	6.8

1.2 普通石英砂改性

将氢氟酸、氟化氨及蒸馏水混合配制成 HF 和 NH_4F 浓度均为 15% (质量) 的 BOE 腐蚀液,置于聚四氟乙烯烧杯中,在 55°C 恒温水浴预热 5 min,然后加入一定量石英砂滤料,并在 $130 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌混合反应 45 min;用蒸馏水反复冲洗并烘干,最后经过 0.4 mm 筛网筛除粉砂,即得到表面重构石英砂(surface reconstruction sand, SRS)。

1.3 挂膜试验

试验装置如图 1 所示,采用内径 100 mm 的有机玻璃柱,柱高 1400 mm ,承托层厚度为 200 mm ,石英砂滤层厚度为 600 mm ,顶部清水区高 450 mm ,

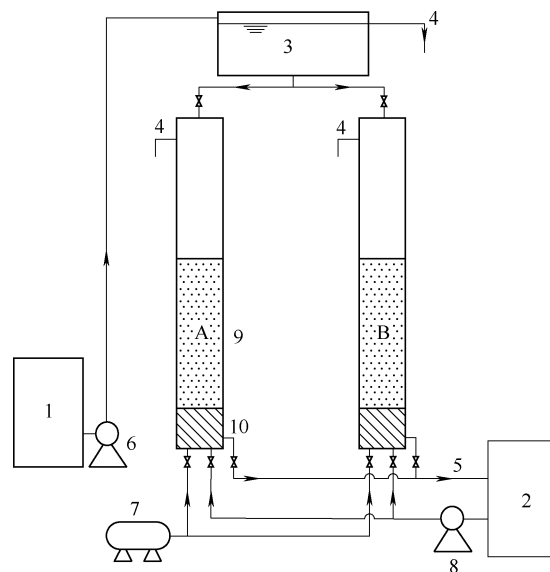


图 1 挂膜装置

Fig.1 Schematic diagram for equipment of biofilm attaching

- 1—untreated water; 2—purified water; 3—head tank; 4—overflow;
5—effluent; 6—lift pump; 7—aeration; 8—back flush; 9—filter layer;
10—support layer; A—ordinary quartz sand filter;
B—surface reconstructed sand filter

侧部开有溢流口并回流至原水箱,使进水流速略大于出水,以维持水位及水压恒定。

采用快速排泥挂膜法^[19-20]对普通石英砂及改性石英砂进行对比挂膜试验,用模拟废水将活性污泥稀释 10 倍,注入滤柱内部至溢流水位处,开启曝气泵,关闭进、出水,闷曝 24 h 后排空污泥。前 3 d,控制滤柱内溶解氧为 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,水力负荷为 $0.8 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$; 3~10 d,控制滤柱溶解氧约为 $4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,水力负荷为 $1.6 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在此期间水温维持在 $25 \sim 28^\circ\text{C}$ 之间。

1.4 分析方法

腐蚀率:称取 $(30.00 \pm 0.01) \text{ g}$ 普通石英砂,质量记为 M ;使用 BOE 腐蚀液对普通石英砂进行化学蚀刻处理,对所得改性石英砂质量记为 m ,则腐蚀率 (w) 可表示为

$$w = \frac{M - m}{M} \times 100\%$$

磨损破碎率^[21]:称取 $(20.00 \pm 0.01) \text{ g}$ 石英砂滤料记为 M_1 ,装入 250 ml 干燥锥形瓶中,并放入 8 颗直径 8 mm 的钢珠,置于振荡摇床于 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的频率下振荡摇晃 30 min,过 0.5 mm 筛,准确称取过筛后的滤料质量记为 m_1 ,则磨损破碎率 (r) 可表示为

$$r = \frac{M_1 - m_1}{M_1} \times 100\%$$

滤料表面生物量的测定采用脂磷法^[22],测定结果以单位质量滤料表面总磷的含量 ($\text{nmol P} \cdot \text{g}^{-1}$) 来表示生物量。

1.5 分析测试仪器

扫描电镜, SU-8200, 日本日立;傅里叶红外光谱仪, Avatar 370, 美国 Nicolet;全自动比表面和孔径分布测定仪, Autosorb-6B, 美国康塔。

2 结果与讨论

2.1 SEM 测试结果与分析

为了解 BOE 腐蚀液对石英砂表面形貌的影响,以浓度分别为 6%、15% 和 30% (质量) 的腐蚀液对普通石英砂进行改性处理,石英砂的表面形貌如图 2 所示。

普通石英砂表面主要分布有破碎加工过程中产生的微小凸起及细小缝隙,表面相对光滑,裂隙发育不完全;当 BOE 腐蚀液浓度为 6% (质量) 时,基于腐蚀液对 SiO_2 的腐蚀作用,腐蚀液沿石英砂表面微小缝隙优先腐蚀,缝隙被逐渐拓宽而形成裂隙,此时石英砂仍基本维持原始形貌;当腐蚀液浓度为 15% (质量) 时,石英砂表面裂隙被进一步扩宽,

表面粗糙度明显增加,表面整体呈沟槽状结构,沟槽宽度集中分布在 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 之间;当腐蚀液浓度增加至 30% (质量) 时,表面沟槽宽度进一步扩大且沟槽深度明显加深,但沟槽数量相对减少,沟槽宽度集中分布在 $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 之间。

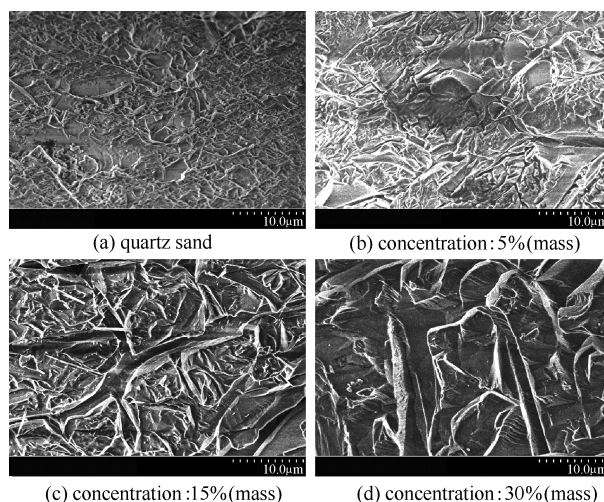


图2 不同腐蚀液浓度下石英砂 SEM 图

Fig.2 SEM micrograph of quartz sand with different concentration of etchant

2.2 改性因素分析

如 2.1 所述,使用 BOE 腐蚀液对普通石英砂进行蚀刻处理,可在其表面形成沟槽状结构。为使石英砂表面结构更有利于微生物的附着生长,需对蚀刻条件进行优化。因此,以表面生物量和腐蚀率为评价指标,讨论了腐蚀液浓度、复配比 (HF 与 NH_4F 质量比)、反应温度及反应时间对改性效果的影响。

2.2.1 腐蚀液浓度对蚀刻效果的影响 确定氢氟酸与氟化氨质量比为 1:1,改性温度与反应时间分别为 55°C 与 45 min,研究腐蚀液浓度对石英砂的腐蚀率和表面生物量的影响。

由图 3 可知,当 BOE 腐蚀液浓度为 6% (质量) 时,腐蚀液浓度为蚀刻反应的主要限制因素,腐蚀率较低仅为 0.9%,同时由于石英砂表面沟槽形貌发育不完全[图 2(b)],石英砂表面生物量也较少为 $9.2 \text{ nmol P} \cdot \text{g}^{-1}$;当腐蚀液浓度增加至 15% (质量) 时,石英砂的腐蚀率为 2.5%,沟槽的宽度及深度增加,因微生物更容易聚集生长在宽度为 $1.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 的沟槽内^[23],且可以避免较大的水流剪切力的冲击,在该浓度下形成的石英砂表面更有利于微生物的稳定附着,此时生物量最大为 $14.8 \text{ nmol P} \cdot \text{g}^{-1}$;当腐蚀液浓度为 30% (质量) 时,腐蚀率继续提高至 4.4%,沟槽宽度变大,少量棱壁被腐蚀导致沟

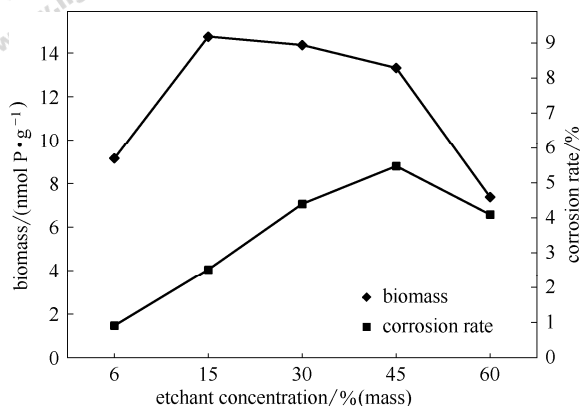
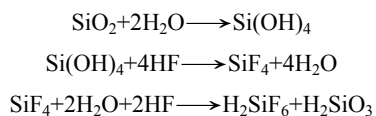


图 3 生物量及腐蚀率随腐蚀液浓度的变化

Fig.3 Change of biomass and corrosion rate with concentration

槽数量的减少,微生物的稳定附着场所减少,且因沟槽宽度的增加,水流剪切力增大,不利于微生物的附着,生物量随之降低至 $14.3 \text{ nmol P}\cdot\text{g}^{-1}$;当腐蚀液浓度为 45% (质量) 时,腐蚀率为 5.5%,表面生物量为 $13.3 \text{ nmol P}\cdot\text{g}^{-1}$,由此可知随着腐蚀程度的加大,石英砂表面沟槽宽度和数量持续的减少不利于微生物的附着;当腐蚀液浓度为 60% (质量) 时,腐蚀率降低至 4.1%,可见腐蚀液浓度过大将不利于石英砂的腐蚀,表面生物量为 $7.3 \text{ nmol P}\cdot\text{g}^{-1}$,故在该浓度下所形成的石英砂表面结构不利于微生物的附着。因此,BOE 腐蚀液的最佳浓度为 15% (质量)。

2.2.2 复比对改性效果的影响 SiO_2 与 BOE 腐蚀液的反应机理及反应式^[24]为



在 BOE 腐蚀液中,与 SiO_2 发生反应的主体为 HF, H^+ 可以吸附在石英砂表面起催化剂作用。在 BOE 腐蚀液中 NH_4^+ 水解形成的溶液起缓冲作用,维持反应体系的 pH 相对稳定,从而可以调节上述反应的反应速率,控制石英砂表面的腐蚀形貌,但其本身并未参与 SiO_2 的溶解反应^[25-26]。

从图 4 分析可知,随着复配体系中氢氟酸浓度的增大,溶液中 H^+ 增加,促进 BOE 溶液与石英砂中 SiO_2 的反应速率,腐蚀率明显增加。当复配比从 1:5 变为 1:1 的过程中,石英砂表面生物量由 $8.3 \text{ nmol P}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高至 $13.2 \text{ nmol P}\cdot\text{g}^{-1}$,而在复配比提高至 5:1 过程中,石英砂表面生物量持续降低至 $10.0 \text{ nmol P}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此,当 HF 和 NH_4F 的质量配比为 1:1 时,反应所形成的表面结构最有利于微生物稳定固着,表面生物量达到最大为 $13.2 \text{ nmol P}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

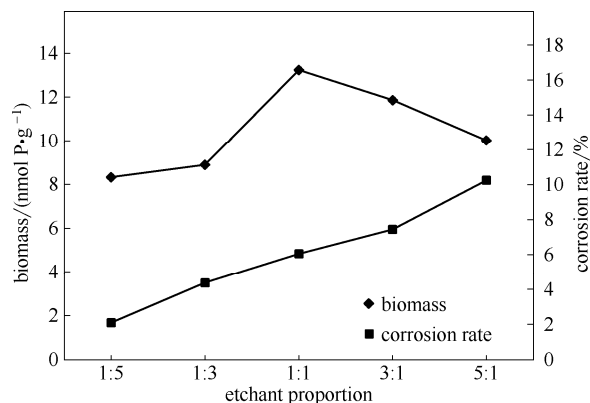


图 4 生物量及腐蚀率随腐蚀液配比的变化

Fig.4 Change of biomass and corrosion rate with component

2.2.3 反应温度对改性效果的影响 温度对 SiO_2 的腐蚀速率影响较大。由图 5 可知,随着反应体系温度的增加,石英砂表面快速腐蚀,腐蚀率显著提高,石英砂表面沟槽的宽度及深度增大。随着反应温度由 25°C 提高至 55°C ,沟槽宽度及数量最有利于微生物的附着,微生物集中生长在沟槽深部位置,此时滤料表面生长的生物量最大为 $15.0 \text{ nmol P}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着温度由 55°C 升高至 85°C ,腐蚀率持续升高,腐蚀程度进一步加深,石英砂表面沟槽的棱壁被腐蚀,粗糙度降低,微生物在水流剪切力的作用下难以附着,进而导致表面生物量降低至 $9.2 \text{ nmol P}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此,最佳改性温度为 55°C 。

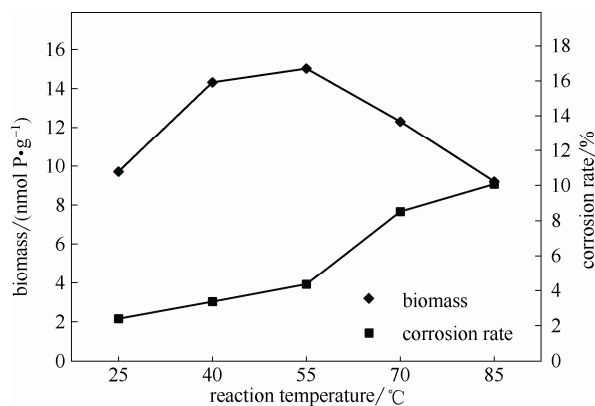


图 5 生物量及腐蚀率随反应温度的变化

Fig.5 Change of biomass and corrosion rate with temperature

2.2.4 反应时间对改性效果的影响 由 BOE 腐蚀液与 SiO_2 的反应机理可知,BOE 腐蚀液中 H^+ 主要是作为催化剂参与反应^[27],其含量并不会随着反应的进行而发生显著变化,液相体系中 F^- 作为反应物逐渐被消耗。在 F^- 含量充足的情况下,随着反应时间的延长反应会持续进行,以至于当石英砂表面的原生纹理(沟槽)在被完全腐蚀之后,腐蚀液会进

一步与石英砂反应,重新形成微小的坑穴,如图6所示。

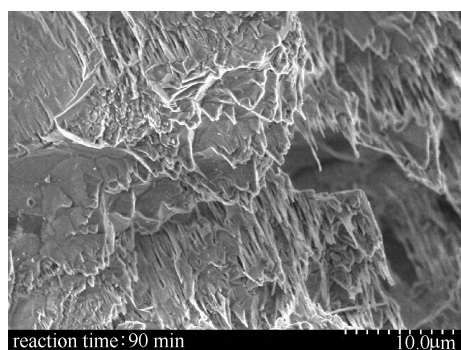


图6 石英砂滤料 SEM 图

Fig.6 SEM micrograph of quartz sand

从图7可以看出,随着反应时间的延长,石英砂的腐蚀率逐渐提高,且线性规律较好。在反应时间为15~45 min的区间内,石英砂表面沟槽宽度及深度增加,沟槽形态逐渐向有利于微生物附着的方向发展,反应时间为45 min时,石英砂表面沟槽形态最有利于微生物的附着生长,微生物量最大为 $15.7 \text{ nmol P} \cdot \text{g}^{-1}$ 。反应进行到60 min时,表面沟槽随着反应的进行,棱角被逐渐腐蚀,沟槽宽度更宽,更有少量棱角消失,导致沟槽数量的减少,微生物附着性能最差,表面生物量为 $10.7 \text{ nmol P} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当反应时间为90 min的情况下,石英砂表面已经开始进行深层腐蚀,表面结构又逐渐变得粗糙,但沟槽形态不利于微生物的生长,改性石英砂表面生物量为 $12.4 \text{ nmol P} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此,最佳反应时间为45 min。

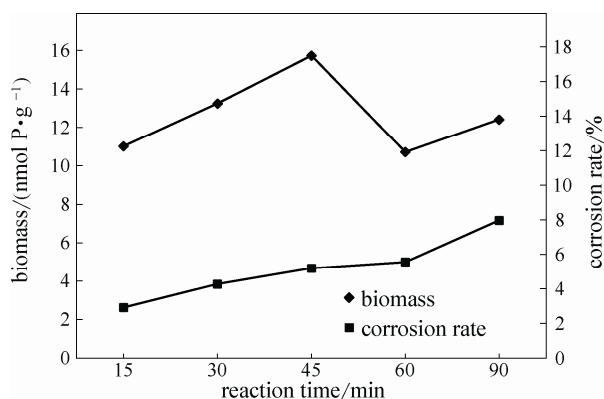


图7 生物量及腐蚀率随反应时间的变化

Fig.7 Change of biomass and corrosion rate with reaction time

2.3 红外光谱测试结果与分析

图8为石英砂改性处理前后的红外光谱图。普

通石英砂经BOE腐蚀液蚀刻处理后,800 cm^{-1} 处的Si—O键对称伸缩振动峰消失,说明BOE腐蚀液处理可使部分Si—O发生氢化形成Si—OH;600 cm^{-1} 和575 cm^{-1} 处的有机物吸收峰消失说明BOE腐蚀液具有去除表面有机物杂质的效果。3450 cm^{-1} 处的宽峰是结构水—OH反对称伸缩振动峰,1638 cm^{-1} 附近的峰是水的H—O—H弯曲振动峰。

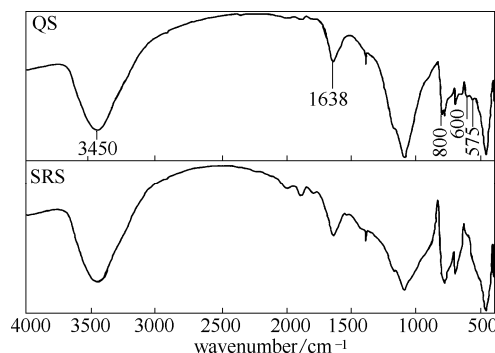


图8 石英砂红外光谱图

Fig.8 Infrared spectrum of quartz sand

2.4 滤料的表面特性分析

如表2所示,BET比表面积数据显示,普通石英砂的比表面积为 $0.427 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,表面重构砂的比表面积为 $1.475 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,因此,BOE腐蚀液蚀刻处理明显提高了石英砂滤料的比表面积。普通石英砂的磨损破碎率为0.03%,经化学蚀刻处理后,表面重构砂的磨损破碎率提升至0.10%。磨损破碎率反映了滤料的机械强度及使用寿命^[28],化学蚀刻处理降低了滤料的机械强度,但有效提高了石英砂滤料的比表面积。

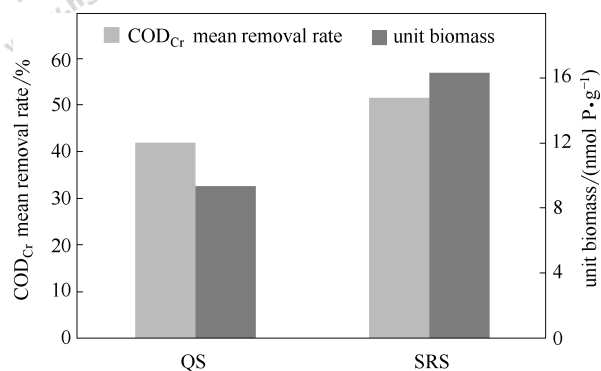
表2 滤料的表面特性

Table 2 Surface properties of filters

Filter type	BET/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Breakage rate/%
QS	0.427	1.475
SRS	0.03	0.10

2.5 改性生物滤柱对污染物去除效果

有机污染物去除效果是直接验证滤料水处理性能的有效手段。以在腐蚀液浓度为15% (质量)、HF与 NH_4F 的质量比为1:1、反应温度为55℃、反应时间为45 min的条件下形成的表面重构石英砂和普通石英砂为滤料,对比研究两种石英砂滤料的 COD_{Cr} 平均去除率和单位生物量。结果如图9所示,经BOE腐蚀液蚀刻处理后,以表面重构砂为滤料的滤柱对 COD_{Cr} 平均去除率为51.6%,相较于普通石英砂滤柱 COD_{Cr} 平均去除率的41.9%提高了

图9 不同滤料的 COD_{Cr} 平均去除率及单位生物量Fig.9 COD_{Cr} mean removal rate and unit biomass of filters

9.7%，由此证明了化学蚀刻处理对改善石英砂滤料的污染物去除效果的有效性；普通石英砂的单位生物量为 $9.3 \text{ nmol P} \cdot \text{g}^{-1}$ ，经改性处理，表面重构砂的单位生物量提高至 $15.7 \text{ nmol P} \cdot \text{g}^{-1}$ ，并通过对滤料单位生物量和 COD_{Cr} 平均去除率的相关性对比可知，石英砂滤料的单位生物量越大，则该滤料对污染物去除能力越强。同时，石英砂内部不存在高度发育的孔隙结构，微生物更倾向在其表面附着并形成具有较高生物活性的超薄生物膜^[29]，因此石英砂单位生物量可以较好地反映滤料对污染物去除能力。

3 结 论

(1) 普通石英砂经 BOE 腐蚀液蚀刻处理，石英砂的表面结构与形貌得到有效改善，表面呈沟槽状，粗糙度增加。红外光谱分析结果显示，改性石英砂表面部分 Si—O 转变为 Si—OH，有机物特征峰的消失反映了石英砂表面有机物的进一步去除。

(2) 因素分析试验结果表明，在腐蚀液浓度、复配比、反应温度和反应时间分别为 15%（质量）、1:1、55℃ 和 45 min 的条件下，所得改性石英砂表面的沟槽较多且宽度多介于 $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 之间。

(3) 普通石英砂滤料经化学蚀刻处理，比表面积由改性前的 $0.427 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提高至改性后的 $1.475 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，表面生物量由改性前的 $9.3 \text{ nmol P} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到改性后的 $15.7 \text{ nmol P} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(4) 通过生物砂滤工艺对表面重构砂的污染物去除效果进行验证，结果表明，以表面重构砂为滤料的滤柱对 COD_{Cr} 平均去除率为 51.6%，而以普通石英砂为滤料的滤柱对 COD_{Cr} 平均去除率为 41.9%，COD_{Cr} 平均去除率提高了 9.7%。

References

[1] 李思敏, 高沛, 吕永康. 改性石英砂生物滤池深度处理污水厂二

级出水[J]. 中国给水排水, 2015, 31(9): 104-108.

- LI S M, GAO P, LÜ Y K. Modified bio-sand filters for advanced treatment of secondary effluent of WWTP[J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(9): 104-108.
- [2] WELZ P J, RAMOND J B, COWAN D A, *et al.* Phenolic removal processes in biological sand filters, sand columns and microcosms[J]. Bioresource Technology, 2012, 119(7): 262.
- [3] 李汝琪, 钱易, 孔波, 等. 曝气生物滤池去除污染物的机理研究[J]. 环境科学, 1999, 6(13): 49-52.
- LI R Q, QIAN Y, KONG B, *et al.* Research on the removal mechanism of pollutants using biological aerated filter[J]. Environmental Science, 1999, 6(13): 49-52.
- [4] LIU Q, MANCL K, TUOVINEN O H. Biomass accumulation and carbon utilization in layered sand filter biofilm systems receiving milk fat and detergent mixtures[J]. Bioresource Technology, 2003, 89(3): 275-279.
- [5] ISLAM M S, DONG T, SHENG Z, *et al.* Microbial community structure and operational performance of a fluidized bed biofilm reactor treating oil sands process-affected water[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2014, 91(91): 111-118.
- [6] AMMAR Y, SWAILES D, BRIDGENS B, *et al.* Influence of surface roughness on the initial formation of biofilm[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 284: 410-416.
- [7] TERADA A, YAMAMOTO T, IGARASHI R, *et al.* Feasibility of a membrane-aerated biofilm reactor to achieve controllable nitrification[J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, 28(2): 123-130.
- [8] 艾海男, 张青, 何强, 等. 重力流排水管道内流态对生物膜菌落结构的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 2845-2850.
- AI H N, ZHANG Q, HE Q, *et al.* Impact of flow pattern of drainage pipe on structure of biofilm colonies[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(5): 2845-2850.
- [9] 刘建国, 姜秀民, 王辉, 等. 石英砂热形态和表面微观结构[J]. 化工学报, 2007, 58(3): 765-770.
- LIU J G, JIANG X M, WANG H, *et al.* Thermal behavior and surface microstructure of quartzite particles[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2007, 58(3): 765-770.
- [10] 赵中魁, 孙清洲, 张普庆, 等. 高温焙烧对石英砂表面的影响[J]. 矿物学报, 2005, 25(4): 385-388.
- ZHAO Z K, SUN Q Z, ZHANG P Q, *et al.* Effect of calcination on the surface of silicate sands[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2005, 25(4): 385-388.
- [11] LOMBI E, WENZEL W W, SLETTEN R S. Arsenic adsorption by soils and iron - oxide - coated sand: kinetics and reversibility [J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science = Zeitschrift fuer Pflanzenernaehrung und Bodenkunde, 2015, 162(4): 451-456.
- [12] WANG D, SHEN C, YAN J, *et al.* Role of solution chemistry in the retention and release of graphene oxide nanomaterials in uncoated and iron oxide-coated sand[J]. Science of the Total Environment, 2017, 579: 776-785.
- [13] WU K, LIU R, LIU H, *et al.* Arsenic(III,V) adsorption on iron-oxide-coated manganese sand and quartz sand: comparison of different carriers and adsorption capacities[J]. Environmental Engineering Science, 2011, 28(9): 643-651.
- [14] HAN S H, HWANG T H, KIM S C, *et al.* Correlation of cleaning conditions and wafer out-gassing[J]. Solid State Phenomena, 2015, 219: 260-264.
- [15] FREY B J, KUANG P, LIN S Y, *et al.* Large-scale fabrication of a

- simple cubic metal-oxide photonic crystal for light-trapping applications[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2015, **33**(2): 021804.
- [16] 李晨阳, 冯森, 崔海峰, 等. 蜂窝陶瓷骨架微结构修饰调控制备 Pd/CNTs@CHC 催化剂用于 PS 加氢[J]. *化工学报*, 2017, **68**(7): 2746-2754.
- LI C Y, FENG M, CUI H F, *et al.* Preparation of carbon nanotube catalyst on structure-modified cordierite monolith for polystyrene hydrogenation[J]. *CIESC Journal*, 2017, **68**(7): 2746-2754.
- [17] KNOTTER D M. Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**(18): 4345-4351.
- [18] TIEC Y L, GRENOUILLET L, VINET M, *et al.* Method for treating the surface of a silicon substrate [J]. *International Journal of Man-Machine Studies*, 2016, **27**(s 5/6): 641-664.
- [19] 谭阳, 王硕, 徐巧, 等. 不同挂膜方式填料成膜过程及其强化反硝化效能[J]. *中国给水排水*, 2016, **32**(7): 30-35.
- TAN Y, WANG S, XU Q, *et al.* Biofilm formation process and enhanced denitrification characteristics of suspended carriers under different cultivation strategies[J]. *China Water & Wastewater*, 2016, **32**(7): 30-35.
- [20] 王建华, 陈永志, 彭永臻. 硝化型曝气生物滤池的挂膜与启动[J]. *环境工程学报*, 2010, **4**(10): 2199-2203.
- WANG J H, CHEN Y Z, PENG Y Z. Biofilm formation and startup of nitrification biological aeration filter [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, **4**(10): 2199-2203.
- [21] 王辉, 姜秀民, 刘建国, 等. 石英砂流化床床料的磨损实验与灰色关联分析[J]. *化工学报*, 2006, **57**(5): 1133-1137.
- WANG H, JIANG X M, LIU J G, *et al.* Attrition experiment and gray relational analysis of quartzite particles as medium material in fluidized bed [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2006, **57**(5): 1133-1137.
- [22] 于鑫, 张晓键, 王占生. 饮用水生物处理中生物量的脂磷法测定[J]. *给水排水*, 2002, **28**(5): 1-5.
- YU X, ZHANG X J, WANG Z S. Biomass examination by lipid-P method for drinking water bio-treatment [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2002, **28**(5): 1-5.
- [23] 方芳, 龙腾锐, 郭劲松, 等. 多孔填料表面物理特性对生物膜附着的影响[J]. *工业用水与废水*, 2004, **35**(6): 1-4.
- FANG F, LONG T R, GUO J S, *et al.* Effects of surface physical characteristics of protruded packing on biofilm attachment [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2004, **35**(6): 1-4.
- [24] PROKSCHE H, NAGORSEN G, ROSS D. Influence of NH_4F on the etch rates of undoped SiO_2 in buffered oxide etch [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, **139**(2): 521-524.
- [25] ZHAO S, ZHANG Q, LV Y, *et al.* An HF-free etching of SiO_2 for soft lithography [J]. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2016, **15**(4): 666-670.
- [26] LUX S F, LUCAS I T, POLLAK E, *et al.* The mechanism of HF formation in LiPF_6 based organic carbonate electrolytes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, **14**(1): 47-50.
- [27] HWANG Y H, AHN S, DONG C, *et al.* Effect of buffer oxide etchant (BOE) on Ti/Al/Ni/Au ohmic contacts for AlGaIn/GaN based HEMT[J]. *ECS Transactions*, 2015, **69**(14): 111-118.
- [28] 严子春, 胡家炜. 新型多功能净水滤料的制备及其性能研究[J]. *水处理技术*, 2009, **35**(6): 36-39.
- YAN Z C, HU J W. Preparation and performance of a novel multifunctional filter medium for water purification [J]. *Technology of Water Treatment*, 2009, **35**(6): 36-39.
- [29] 李亚新, 侯建荣. 生物砂滤池处理微污染源水工艺特性研究[J]. *给水排水*, 1997, **23**(7): 6-9.
- LI Y X, HOU J R. Study on treatment of micro-polluted source water by biological quartz sand filter[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 1997, **23**(7): 6-9.