

硅胶表面 TEOS 疏水化改性及吸附 VOCs 特性

何俊倩, 蒋康, 周瑛, 周炳, 卢晗锋* (浙江工业大学化学工程学院, 催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014)

摘要: 以正硅酸乙酯(TEOS)为疏水改性剂,通过硅胶表面的羟基接枝反应,得到具有一定疏水性的改性硅胶;利用 BET、FT-IR、XRD 和 TG-DTG 等手段对改性硅胶的结构及稳定性进行了表征;在此基础上考察了改性硅胶对各类有机废气的吸附性能.结果表明,TEOS 成功接枝在了硅胶表面,改性硅胶不仅具备一定的疏水性,而且机械强度增加到原来的 66.85%,稳定性也都得到了提高;550℃空气下焙烧后的改性硅胶仍具有疏水性且吸附容量是焙烧之前的 2 倍;在高湿度高浓度的废气治理中,TEOS 改性硅胶表现出更高的吸附能力和优良的热再生性能.高浓度下改性硅胶的吸附容量是低浓度下的 10 倍且不受水汽的影响;改性硅胶循环 10 次的吸附/脱附几乎不变,且在一定条件下,15~30min 就达到 90%的脱附率.

关键词: VOCs; 吸附; 硅胶; 疏水; 再生

中图分类号: X701.7 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2020)02-0600-09

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2020.0116

Hydrophobic modification of TEOS on silica gel surface and its adsorption characteristics of VOCs. HE Jun-qian, JIANG Kang, ZHOU Ying, ZHOU Bing, LU Han-feng* (Research Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2020,40(2): 600-608

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) have become one of the main atmospheric pollutants. Most of VOCs contain a large amount of water vapor, and the relative humidity (RH) is >60%. Therefore, it is crucial to developing hydrophobic adsorbents. In this contribution, tetraethyl orthosilicate (TEOS) was used as a hydrophobic agent to modify the surface of hydrophilic silica gel and prepare the hydrophobic silica gel through hydroxyl grafting reaction. The structure and stability of the adsorbent after grafting reaction was characterized by BET, FT-IR, XRD and TG-DTG. The performances of adsorption on various VOCs were investigated. The results shown that TEOS was successfully grafted on the surface of silica gel and hydrophobic silica gel was prepared. In addition, the mechanical strength has been increased to 66.85%, and stability of silica gel have been improved, the adsorbent after calcination in air at 550℃ is still hydrophobic and its adsorption capacity is twice than before. Last but the most important, higher adsorption capacity of VOCs as well as excellent thermal regeneration of this hydrophobic silica gel could be received under the conditions of high humidity and high concentration VOCs. The adsorption capacity of the hydrophobic silica gel at high concentration was 10 times than that at the low concentration and not affected by water vapor; the adsorption/desorption of the silica gel for 10 cycles was almost unchanged and the desorption rate of 90% was reached in 15-30min under certain conditions.

Key words: VOCs; adsorption; silica; hydrophobic; regeneration

目前,挥发性有机废气(VOCs)已经成为我国主要的大气污染物之一,严重危害了人们的身体健康,影响了人们的生活^[1-6].目前常见的 VOCs 治理方法有催化燃烧、光催化、生物氧化、吸收、吸附等^[7-12],其中吸附法是最有效的去除和回收 VOCs 的技术之一,且其操作简单、成本低、效率高^[12-15].颗粒硅胶由于具有丰富的孔道而成为吸附材料的首选,但硅胶属于强极性吸附剂,极易吸附高极性的分子,并且在许多 VOCs 来源中,来自空气和反应器中的大量水蒸气使废气的相对湿度(RH)通常大于 60%甚至过饱和^[16],从而有机分子和水分子的竞争吸附极大的影响了硅胶吸附的整体性能^[17-20].通过改变硅胶表面特性,使其吸水性能减弱,增加对非极性有机废气的吸附,是开发新型 VOCs 吸附材料的一个重要

发展方向,将有效地拓展硅胶的应用前景^[21].研究发现,利用硅烷偶联剂与硅胶表面羟基发生接枝反应可以使硅胶具有良好的疏水性.Lu 等^[22]利用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 PDVB 将硅胶改性成具有超疏水性的硅胶;Lu 等^[23]利用十二烷基三甲氧基硅烷对硅胶进行表面改性之后引入蔗糖制备碳硅复合材料.但是,利用这些硅烷偶联剂进行改性,其操作条件苛刻,实验步骤繁琐且相对能耗高. Angulo 等^[24]利用 TEOS(聚合物)前体特殊的结构将其应用于文化遗产的防腐保护中;Ferri 等^[25]用辛基

收稿日期: 2019-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(21506194,21676255);浙江省自然科学基金(Y16B070025);浙江省公益技术项目(2017C03007);浙江省科技厅重点研发项目(2017C33106)

* 责任作者, 教授, Luhf@zjut.edu.cn

-三乙氧基硅烷官能化的杂化有机-无机体系 TEOS 作为防水保护涂层用于保护历史玻璃免受环境风化剂的影响; 睢文杰等^[26]利用巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS) 为有机前驱体-TEOS 为无机前驱体对金属表面进行防护, 提高金属表面的防腐性能^[26]。综上所述, TEOS 不仅是一种有机硅源, 更是一种硅烷偶联剂, 可用于金属及玻璃等表面的防护及疏水改性^[27-29]。其原理主要是 TEOS 的乙氧基基团水解, 从而与金属反应生成 Si-O-M (M=Zn, Al 等) 或在玻璃表面与羟基发生缩合反应^[30-31]。因此, 本文用 TEOS 通过浸渍接枝技术在硅胶表面修饰有机基团, 从而改变其表面特性, 增强其疏水性。

1 材料与方 法

1.1 材 料

B 型球形硅胶(青岛美高集团有限公司)作为碳硅材料骨架, 3~5mm 颗粒; TEOS(分析纯 AR, 上海凌峰化学试剂有限公司), 无水乙醇(分析纯 AR, 国药集团化学试剂有限公司)

1.2 吸 附 剂 制 备

将 B 型硅胶于 110℃ 的烘箱中干燥 6h 以除去吸附的水汽。配制 TEOS:乙醇体积比为 1.0, 0.5, 0.1 的混合液, 取一定量经过前处理的硅胶, 30℃ 水浴下浸渍 6h, 170℃ 烘干制得样品 SiO₂-X。将 SiO₂-1.0 在 550℃ 下马弗炉中焙烧 4h 得到样品 SiO₂-1.0-550。

命名方式: SiO₂-X 代表不同浓度 TEOS 浸渍制备的硅胶, X 为 TEOS 与乙醇的体积之比(1.0、0.5、0.1), 原硅胶为 SiO₂。

1.3 表 征

采用 Micromeritics 公司的 3Flex 型表面性质分析仪对所有样品的孔结构进行分析, 通过在-196℃ 下进行氮气吸脱附等温线测得, 在实验前先进行真空 150℃ 脱气 8h 处理, 样品比表面积用 BJH 法计算测得。利用 TG/DTG 分析仪(德国 NETZSCH 公司, 型号 STA409PC)对样品的热重和衍生热重结果进行分析, 在 50mL/min 空气流量下, 以 10K/min 的速率从 25℃ 升温到 900℃ 并持续 0.5h。样品机械强度由泰州雷磁仪器设备有限公司 KY-20 型号的颗粒强度测定仪测得。采用德国 BRUKER 公司的 VERTEX-70 型傅里叶红外光谱分析仪进行表面基团的表征。在

荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上收集样品的 XRD 数据, 测试采用 Ni 滤波, Cu 靶产生的 K α 射线($\lambda=0.1541\text{nm}$)激发样品产生衍射, 工作电压为 40kV, 工作电流 40mA, 扫描范围为 5°~80°, 扫描速度为 0.02°s⁻¹。

1.4 吸 附 性 能 测 试

1.4.1 静态吸附 在静态模式中, 吸附曲线是硅胶在 30℃, 4.24kPa 去离子水蒸汽的饱和蒸气压和 30.31g/m³ 的质量浓度下吸附获得。在细铁丝制成的立方反应器中放置 0.5g 样品, 然后置于液面以上 5mm 处。将该反应器连接到电子天平上, 天平与电脑连接, 增重量每 0.5min 导出一次。硅胶的吸附程度反映在质量的变化上。类似地, 各样品在 30℃ 的甲苯饱和蒸气压下吸附甲苯, 获得硅胶上甲苯的静态吸附曲线。

1.4.2 动态吸附 动态吸附主要有 3 部分: 气路分配、吸附床层和色谱检测。在该吸附过程中, 通过空气鼓泡 0℃ 的液体甲苯产生用作模拟 VOC 的气态甲苯, 用空气鼓泡 30℃ 的去离子水产生水汽来控制湿度, 并用质量流量控制器调节流量, 再与一定流量的空气一起通入缓冲瓶进行稀释得到所需湿度和浓度的 VOC 模拟气。气流空速保持在 10000mL/(g·h) 通入到 30℃ 的吸附床层中, 吸附剂填料量为 1g, 吸附填充柱直径为 10mm。检测使用配备有氢火焰离子化检测器的安捷伦色谱 HP-Agilent 7890 实行对入口和出口甲苯浓度的在线监测。

吸附容量根据方程式计算, 如下:

$$q = \frac{F \times C_0 \times 10^{-6}}{W} \left[t_s - \int_0^{t_s} \frac{C_i}{C_0} dt \right] \quad (1)$$

式中: q 是动态吸附容量, mg/g; t_s 是达到吸附平衡的时间, min; F 是载气(空气)的流量, 166.67mL/min; W 是吸附剂的质量, g; C_0 是吸附气体的入口浓度, mg/m³; C_i 是吸附气体的出口浓度, mg/m³。

1.5 解 吸 性 能 测 试

解吸主要是吸附剂经过饱和吸附后, 通入 20mL/min 的热 N₂ 气流进行再生。解吸填充柱与吸附填充柱一致, 饱和和吸附剂填料量为 1g, 解吸填充柱置于设定好温度的油浴锅中。气流通过填充柱后仍然由 GC 在线监测出口甲苯浓度。通过控制油浴锅的温度, 选择最佳的解吸温度。在随后的稳定性能研究过程中重复相同的吸附-解吸程序 10 次。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的物理结构

如图 1(a)所示,经过不同浓度 TEOS 改性后的硅胶仍然具有与原硅胶类型的回滞环,其为介孔材料的典型特征,且根据 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)的规定, SiO_2 -1.0、 SiO_2 -0.5、 SiO_2 -0.1 和 SiO_2 的吸附等温线均为典型的 IV 型等温线, P/P_0 为 0.5~0.6 时,出现了回滞环,且为 H2(b)型,从而可知其孔道可能为“墨水瓶”孔^[23,32].随着改性浓度的增加,吸附等温线逐渐下移,可知其孔容随着改性浓度的增加而下降,比表面积也有所减小.基于 BJH 方法的孔径分布曲线如图 1(b)所示, SiO_2 -1.0、 SiO_2 -0.5、 SiO_2 -0.1 与 SiO_2 的孔径分布差异较小,均在 6~7nm 之间.由表 1 可见, SiO_2 -1.0、 SiO_2 -0.5、 SiO_2 -0.1 与 SiO_2 相比,其比表面积和孔容均有所下降,但变化量很小,其仍具有一定量的比表面积和孔容.

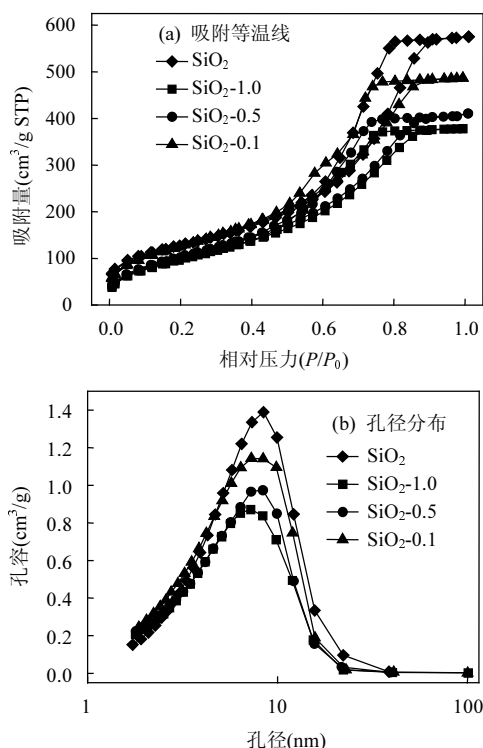


图 1 4 种吸附剂的吸附等温线与孔径分布

Fig.1 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of four adsorbents

硅胶进行改性之后,其重量有了一定的变化,而硅胶的增重量无疑与 TEOS 的接枝量有关.众所周知,如果将原硅胶浸渍于水中,其由于孔道表面含有大量的硅羟基而大量吸水,并发出大量的热,从而出

现涨破现象,因此利用这一现象来衡量硅胶的疏水性是一个非常直观判断硅胶耐水性的手段.实验结果表明,硅胶内 TEOS 的接枝量与硅胶的破碎率以及比表面积存在一定的关系,如表 2 所示,随着接枝量的增加,疏水性增强,比表面积降低.其主要原因:TEOS 的接枝量增加,硅胶表面的硅羟基减少,从而提高了硅胶的疏水性,而 TEOS 的引入量增加,对孔道进行了修饰,孔道变窄,从而降低了硅胶的比表面积.

表 1 4 种吸附剂的孔结构和比表面积

Table 1 Pore structure parameters and SBET of four adsorbents

样品	比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)	孔径(nm)
SiO_2	477	0.82	6.9
SiO_2 -1.0	376	0.58	6.2
SiO_2 -0.5	403	0.62	6.2
SiO_2 -0.1	472	0.75	6.3

表 2 硅胶增重量与破碎率、比表面积的关系

Table 2 Relationship between weight gain and breaking rate as well as specific surface area of silica gel

样品	增重量(%)	破碎率(% ^a)	比表面积(m^2/g)
SiO_2 -1.0	14.6	0	376
SiO_2 -0.5	14.1	3	403
SiO_2 -0.1	5.6	45	472

注:^a硅胶破碎率测试方法:选取一定量完整的硅胶于表面皿中,加水浸渍一段时间,查看硅胶的破碎情况,计算其破碎率并重复3次求平均值.

如图 2(a)所示,从整体上看,样品都为无定形相,且其衍射峰的位置并没有差异,衍射峰强度略有差异,这可能是硅胶吸水造成的偏差^[33].结果表明,改性前后硅胶的总体结构并未发生改变.

为了探究改性前后硅胶表面基团是否发生变化,对 4 种吸附剂进行傅里叶红外表征.图 2(b)显示了 SiO_2 、 SiO_2 -1.0、 SiO_2 -0.5 和 SiO_2 -0.1 在波长为 400~4000 cm^{-1} 下的红外谱图,3430 cm^{-1} 附近的振动带和 1635 cm^{-1} 附近的峰表明存在分子水和 Si-OH,所有样品光谱都显示出 900~1300 cm^{-1} 范围内的宽吸收带;这个频带可归因于 Si-O-Si 的伸缩振动^[22].然而,与纯 SiO_2 相比, SiO_2 -1.0、 SiO_2 -0.5 样品的 Si-OH 吸附带强度显著降低,出现了以 2930 cm^{-1} 为中心的新吸附带,这个新带归因-CH₃ 的伸缩振动,表明 TEOS 接枝并负载在硅胶表面形成有机-无机复合材料^[34].由此可见, SiO_2 -1.0 与 SiO_2 -0.5 表面具有

较少的 Si-OH,而 SiO₂ 和 SiO₂-0.1 表面由于没有或有少量 TEOS 的接枝而表现出有较多的 Si-OH,因此,可以证明 SiO₂-1.0 与 SiO₂-0.5 会比 SiO₂ 和 SiO₂-0.1 具有更好的疏水性.

通过热分析技术来确定改性后硅胶表面接枝量与接枝分解温度,图 3 显示了 SiO₂、SiO₂-1.0、SiO₂-0.5 和 SiO₂-0.1 的质量损失(TG)和微分质量分析(DTG),图 3 所示,所有样品在 200℃之前都有一个失重峰,归因于样品吸附游离水的损失,且失重量分别是 9.11%、0.5%、0.71%、1.37%,由此可见,改性后的硅胶对水的吸附量减少,即疏水性提高.在 200~600℃,样品 SiO₂-1.0、SiO₂-0.5 和 SiO₂-0.1 出现了 2 个大的质量损失峰,这对应于烷基的分解,其失重量分别为 8.46%、8.31%、4.89%,且接枝开始分解的温度分别为 234.8、234.5、259.3℃,这也证明了 TEOS 成功接枝在硅胶表面上,且接枝最大量为 8.46%.在 600℃以后,硅胶表面的羟基也会发生断裂,SiO₂、SiO₂-1.0、SiO₂-0.5 和 SiO₂-0.1 失去的羟基量分别为 1.21%、0.91%、1.04%、1.12%,羟基量进一步解释了改性硅胶的疏水性^[6,35].

图 4 为 4 种吸附剂机械强度的测定结果,改性后硅胶的机械强度有所增加,且其机械强度依次分别增加为 SiO₂ 的 66.85%、25.10%、11.25%,其主要原

因很可能是 TEOS 为硅胶合成的原料,TEOS 的接枝对硅胶的孔道进行了改造,使其孔道变小,进而加固了孔道.因此,这一特性的增加,在工业上具有很大的应用前景.

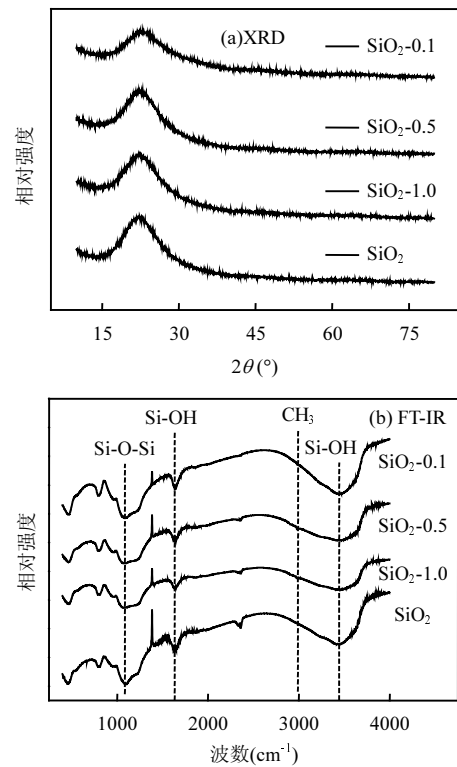


图 2 4 种吸附剂的 XRD 和 FT-IR 谱图

Fig.2 XRD patterns and FT-IR spectra of four adsorbents

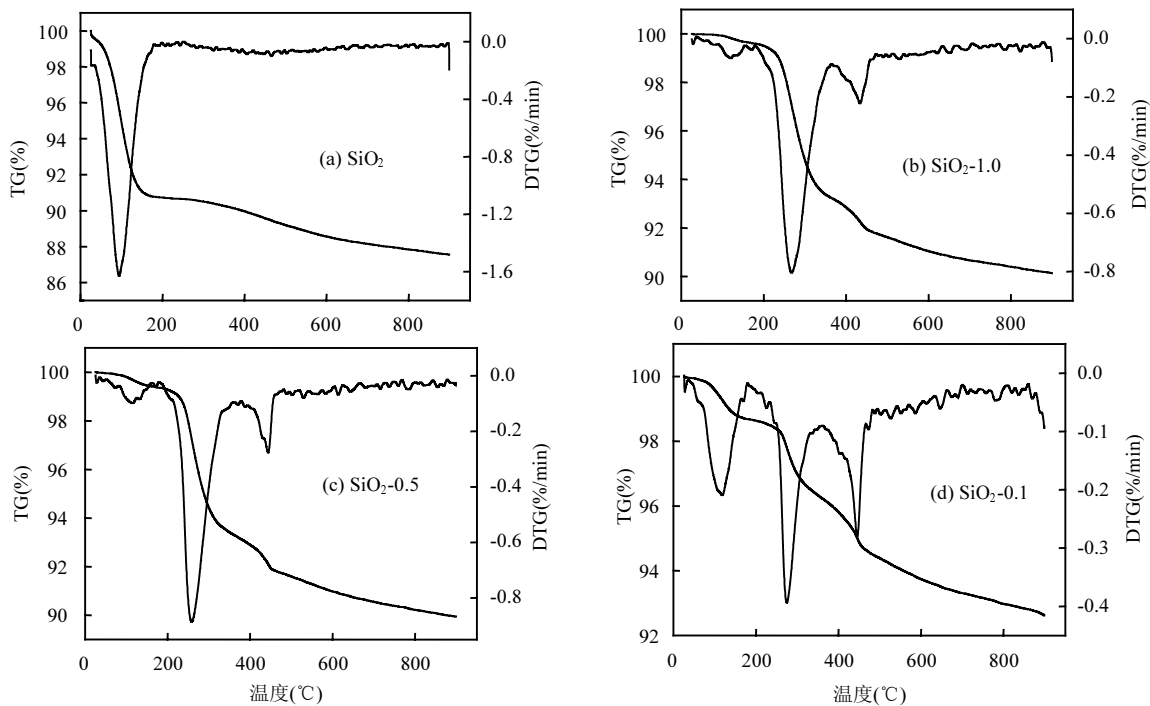


图 3 4 种吸附剂的 TG-DTG 图

Fig.3 TG-DTG curves of four adsorbents

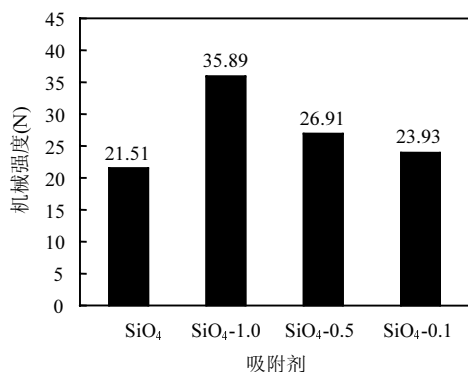


图4 4种吸附剂的机械强度

Fig.4 Mechanical strength of four adsorbents

2.2 吸附剂的吸附特性

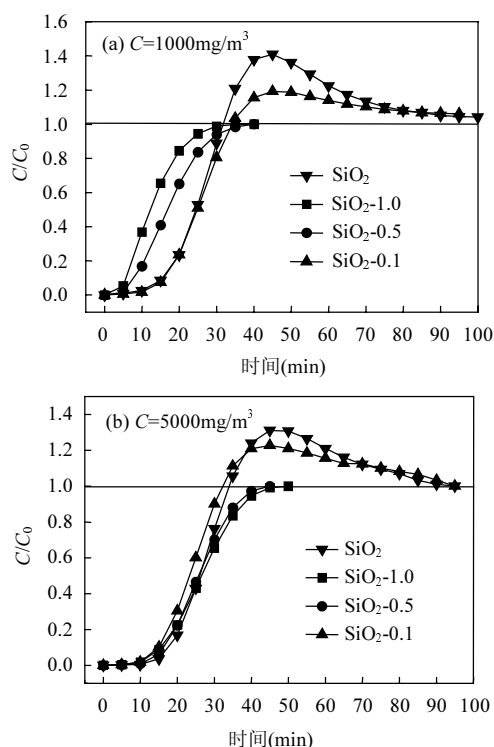


图5 4种吸附剂的对不同浓度甲苯的吸附曲线

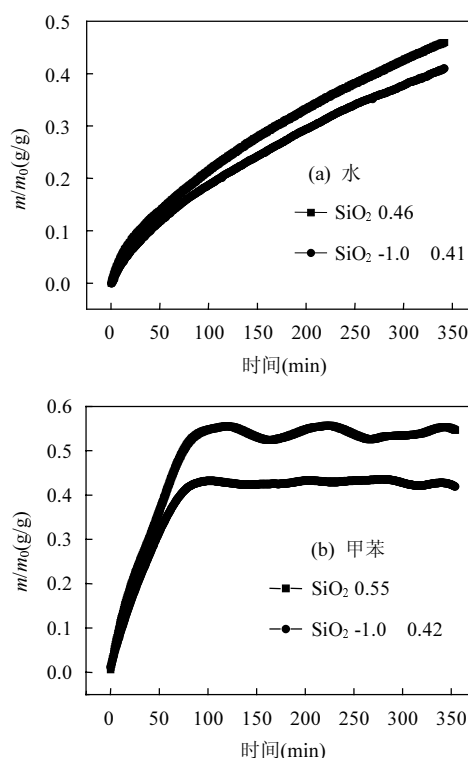
Fig.5 Adsorption curves of four adsorbents for different concentrations of toluene

RH=80%, $T=30^{\circ}\text{C}$,GHSV=1000mL/(h·g), $m=1\text{g}$

如图5所示, SiO₂与 SiO₂-0.1在1000,5000mg/m³浓度下都出现穿透,这主要归因于硅胶孔道内仍存在大量的硅羟基,根据相似相溶的原理,其对水的吸附能力远远大于对有机废气的吸附能力,从而出现浓度比初始浓度大的现象;而样品 SiO₂-1.0、SiO₂-0.5在任何浓度下都没有出现穿透现象,从而可以看出中高浓度 TEOS 修饰后的硅胶

孔道内硅羟基的覆盖提高了疏水性,使硅胶优先吸附有机废气.且 SiO₂-1.0、SiO₂-0.5在5000mg/m³下具有较高的吸附容量,在工业上高浓度高湿度有机废气下硅胶的吸附容量甚至会比活性炭更高.因此,之后对于硅胶的吸附均采用甲苯浓度为5000mg/m³[36-37].

为了进一步的探究改性硅胶的性质,本文选择对改性效果最好的 SiO₂-1.0做进一步的性能研究.

图6 SiO₂与 SiO₂-1.0的静态吸附水和甲苯曲线Fig.6 Static adsorption curve of SiO₂ and SiO₂-1.0 for water and toluene

$T=30^{\circ}\text{C}$, $m=0.5\text{g}$

为了对比 SiO₂与 SiO₂-1.0对水和甲苯的吸附能力,对其在30℃下进行静态吸附水和甲苯实验,如图6所示.在纯水汽和纯甲苯蒸汽氛围下, SiO₂对水的吸附量为0.46g/g,要略大于 SiO₂-1.0,其主要由于 SiO₂-1.0中仍然存在一定的硅羟基,但由于 SiO₂的比表面积比 SiO₂-1.0大,其吸附纯甲苯蒸汽的量因此也比 SiO₂-1.0多.

为了探究湿度对硅胶吸附的影响,图7在不同湿度下测定了 SiO₂与 SiO₂-1.0对甲苯浓度为5000mg/m³的吸附能力.如图7(a)所示, SiO₂在10%~80%的水汽下都出现了穿透现象,而且随着

水汽含量的增加,呈现穿透程度增大的趋势;由图 7(b)可以看出, SiO_2 -1.0 即使水汽浓度到达 80%,也未发生穿透现象,从而可以看出, SiO_2 更倾向于吸附水汽,而 SiO_2 -1.0 对有机废气的选择吸附能力更强.

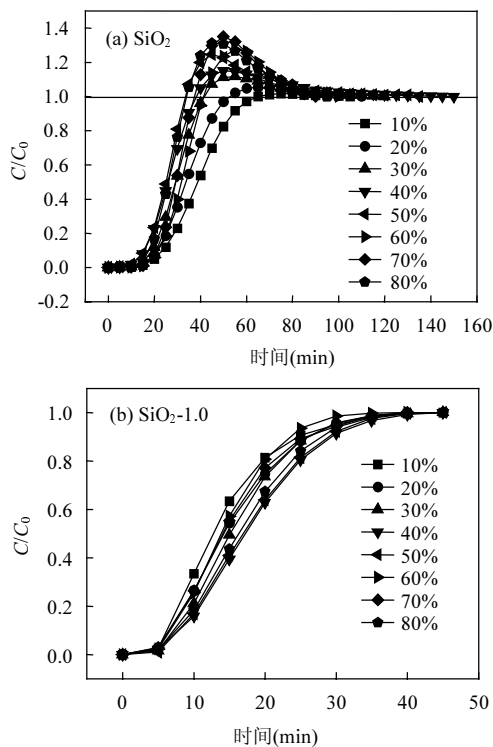


图 7 不同湿度下 SiO_2 与 SiO_2 -1.0 的甲苯吸附曲线
Fig.7 Adsorption curves of SiO_2 and SiO_2 -1.0 of toluene under different humidity
 $C=5000\text{mg}/\text{m}^3$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{GHSV}=10000\text{mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$, $m=1\text{g}$

2.3 吸附剂的稳定性研究

为了探究经过空气热处理后硅胶孔道的变化,图 8 显示了 SiO_2 -1.0 和 SiO_2 -1.0-550 在 -196°C 下的 N_2 吸附-解吸等温线和孔径分布,表 3 显示了 SiO_2 -1.0 和 SiO_2 -1.0-550 的结构参数.结果表明,与 SiO_2 -1.0 相比,经过高温焙烧之后的硅胶比表面积稍变大,其孔容和孔径也有所变大.说明在经过热处理之后,孔道不仅没有坍塌,反而由于硅的引入,使孔道变大,孔容增加.

如图 9(a)所示, SiO_2 -1.0 经过高温焙烧之后,其机械强度几乎没有变化,这说明 SiO_2 -1.0 经过高温处理之后其骨架具有很好的稳定性,非常有利于工业上的应用.此外,如图 9(b)所示, SiO_2 -1.0 与 SiO_2 -1.0-550 表面基团的种类几乎完全相同,

唯一的区别就在于 2930cm^{-1} 为中心的 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰.这主要归因于 SiO_2 -1.0-550 经过高温空气焙烧处理,表面的甲基已经被氧化.甲基的氧化意味着其他硅氧键的增加,且很可能是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的增加,因此, SiO_2 -1.0-550 具有与 SiO_2 -1.0 相似的疏水性.

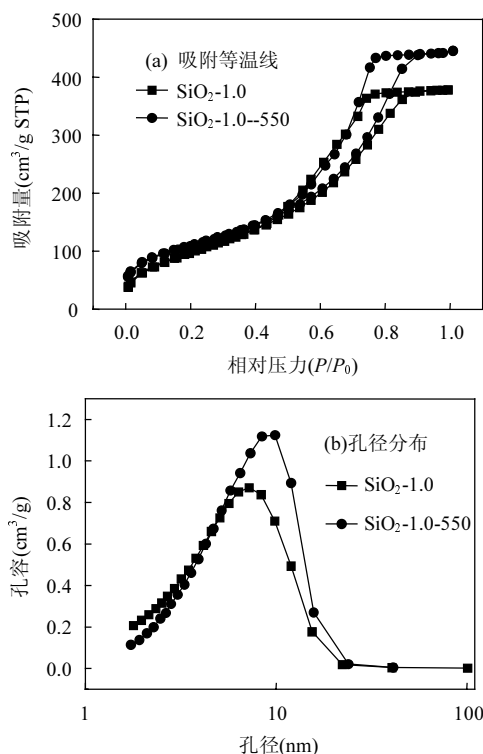
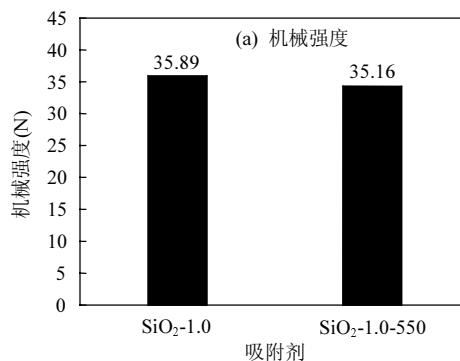


图 8 SiO_2 -1.0 与 SiO_2 -1.0-550 的吸附等温线和孔径分布
Fig.8 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of SiO_2 -1.0 and SiO_2 -1.0-550

表 3 SiO_2 -1.0 和 SiO_2 -1.0-550 的孔结构和比表面积
Table 3 Pore structure parameters and SBET of SiO_2 -1.0 and SiO_2 -1.0-550

样品	比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)	平均孔径(nm)
SiO_2 -1.0	372	0.58	6.2
SiO_2 -1.0-550	393	0.68	6.9



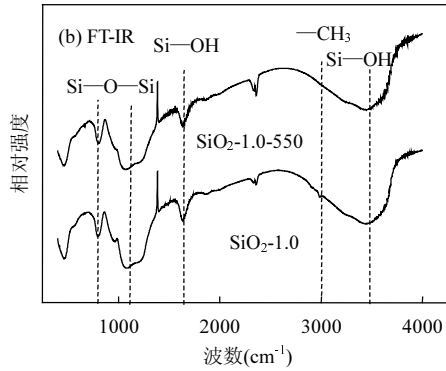


图9 SiO₂-1.0与SiO₂-1.0-550的机械强度和FT-IR谱图
Fig.9 Mechanical strength and FT-IR spectra of SiO₂-1.0 and SiO₂-1.0-550

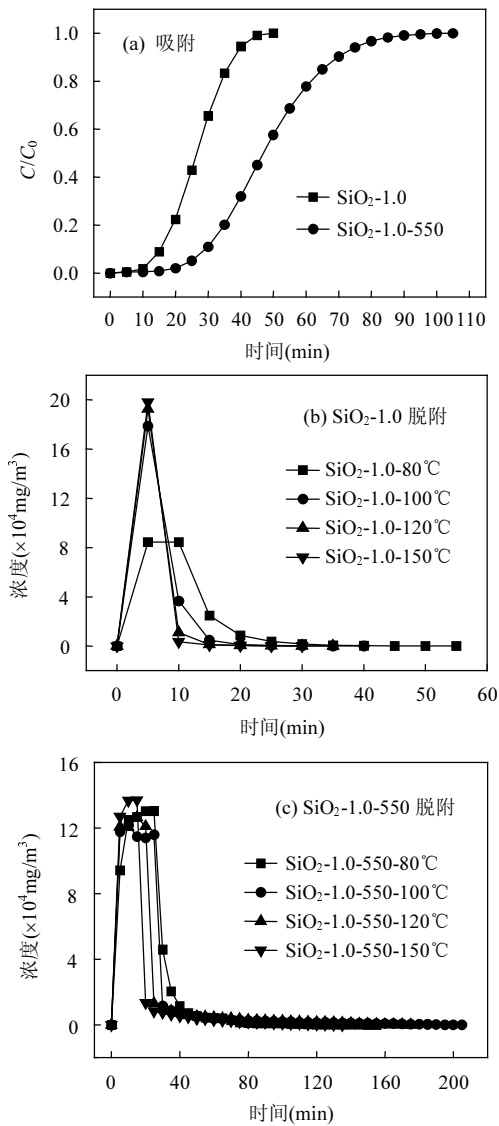


图10 SiO₂-1.0和SiO₂-1.0-550的甲苯吸脱附曲线
Fig.10 Desorption of toluene on SiO₂-1.0 and SiO₂-1.0-550 under different temperature
C=5000mg/m³, RH=80%, T_吸=30°C GHSV=10000mL/(h·g), m=1g

如图10(a)所示, SiO₂-1.0-550对于甲苯的吸附量(40.11mg/g)要高于SiO₂-1.0(20.89mg/g).这可能归因于SiO₂-1.0-550具有较大的孔容,经过焙烧之后的SiO₂-1.0对于有机物也是具有优先选择性吸附,因此可以看出SiO₂-1.0在高温下具有一定的稳定性.

优异的吸附剂既要有好的吸附性能,也要有很好的脱附性能.图10(b)和(c)是对SiO₂-1.0和SiO₂-1.0-550在80,100,120,150°C下进行热N₂(20mL/min)脱附的曲线.SiO₂-1.0的脱附性能随着温度的升高而增强,但温度越高,脱附时间并未缩短,在120°C下得到最佳的脱附效果,脱附在15min基本完全.SiO₂-1.0-550的脱附性能随着温度的升高也呈现增强的趋势,温度越高脱附越快,综合考虑能耗与脱附效果,认为在120°C下脱附最佳,其30min的脱附率达到90%以上.综上所述,SiO₂-1.0和SiO₂-1.0-550在120°C热N₂吹扫下,15~30min就可以具有90%以上的脱附率.

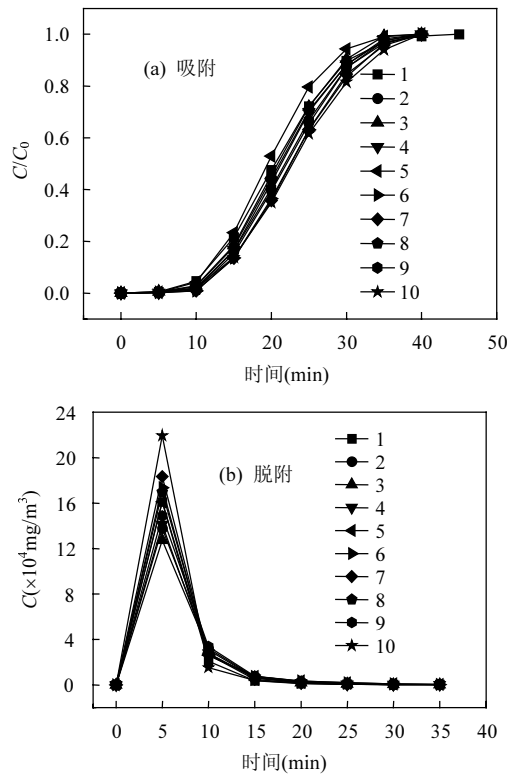


图11 SiO₂-1.0吸附-脱附循环曲线
Fig.11 Cycles of toluene adsorption-desorption by SiO₂-1.0
C=5000mg/m³, RH=80%, T_吸=30°C, GHSV=10000mL/(h·g), N₂=20mL/min, T_脱=120°C, m=1g

再生性能是吸附剂的重要指标之一,图11显示了SiO₂-1.0在浓度为5000mg/m³、湿度为80%、空

速为 10000mL/(h·g)下的吸附和在 120℃热 N₂、20mL/min 下的脱附循环 10 次的曲线。结果表明,循环 10 次的吸附/脱附曲线几乎完全重合,可见经过多次吸附脱附实验,SiO₂-1.0 仍具有初始的吸脱附性能,从而也能够证明 TEOS 在硅胶表面的接枝是非常稳定的。

3 结论

3.1 SiO₂ 作为一种廉价的有机废气吸附剂经过简单的 TEOS 浸渍处理, SiO₂-1.0 的破碎率为 0%,机械强度增加为 SiO₂ 的 66.85%。

3.2 改性后的硅胶结构没有发生变化,疏水性的增强主要是由于接枝量的增加使表面基团发生改变。

3.3 TEOS 的接枝稳定,高温处理后的改性硅胶在 80%的水汽下仍优先吸附 VOCs 而没有发生穿透现象且其骨架硬度也保持不变,机械强度仍可达到 35.16N。

3.4 疏水性的增强使改性硅胶更倾向于吸附 VOCs,且循环 10 次的吸附/脱附曲线几乎完全重合,在 120℃热 N₂吹扫下,15~30min 就可以具有 90%以上的脱附率。

参考文献:

[1] Zhao Q, Li Y J, Chai X L, et al. Interaction of inhalable volatile organic compounds and pulmonary surfactant: Potential hazards of VOCs exposure to lung [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019,369: 512-520.

[2] 李勤勤,张志娟,李 杨,等.石油炼化无组织 VOCs 的排放特征及臭氧生成潜力分析 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(5):1323-1331.

Li Q Q, Zhang Z J, Li Y, et al. Characteristics and ozone formation potential of fugitive volatile organic compounds(VOCs) emitted from petrochemical industry in Pearl River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(5):1323-1331.

[3] 何梦林,肖海麟,陈小方,等.化工园区基于排放环节的 VOCs 排放特征研究 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(1):38-48.

He M L, Xiao H L, Chen X F, et al. Emission characteristics of volatile organic compounds in chemical industry park based on emission links [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(1):38-48.

[4] Zhu Q Y, Tang X, Feng S S, et al. ZIF-8@SiO₂ composite nanofiber membrane with bioinspired spider web-like structure for efficient air pollution control [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019,581:252-261.

[5] 姚 森,魏巍,程水源,等.轻型汽油车 VOCs 排放特征及其大气反应活性 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(10):2923-2929.

Yao S, Wei W, Cheng S Y, et al. Emission characteristics and chemical reactivity of volatile organic compounds from light-duty gasoline

vehicles [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(10):2923-2929.

[6] Tham K W, Wargocki P, Tan Y F. Indoor environmental quality, occupant perception, prevalence of sick building syndrome symptoms, and sick leave in a Green Mark Platinum-rated versus a non-Green Mark-rated building: A case study [J]. *Science and Technology for the Built Environment*, 2015,21(1):35-44.

[7] Kamal M S, Razzak S A, Hossain M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review [J]. *Atmospheric Environment*, 2016,140:117-134.

[8] Kim K J, Kang C S, You Y J, et al. Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons [J]. *Catalysis Today*, 2005,111(3):223-228.

[9] Yang P, Fan S K, Chen Z Y, et al. Synthesis of Nb₂O₅ based solid superacid materials for catalytic combustion of chlorinated VOCs [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018,239:114-124.

[10] Bai G M, Dai H X, Deng J G, et al. The microemulsion preparation and high catalytic performance of mesoporous NiO nanorods and nanocubes for toluene combustion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013,219:200-208.

[11] Zou W X, Gao B, et al. Integrated adsorption and photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) using carbon-based nanocomposites: A critical review [J]. *Chemosphere*, 2019,218: 845-859.

[12] Sheng Y, Zhang L, Wang Y Q, et al. Explore energy saving operation strategy: Indoor VOCs removal performance of silica gel rotor in clean-air heat pump system at low regeneration air temperature [J]. *Energy & Buildings*, 2019:202.

[13] Rioland G, Nouali H, Daou T J, et al. Adsorption of volatile organic compounds in composite zeolites pellets for space decontamination [J]. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 2017, 23(2/3):395-403.

[14] Parmar G R, Rao N N. Emerging control technologies for volatile organic compounds [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009,39(1):41-78.

[15] Zhou K, Ma W W, Zeng Z, et al. Experimental and DFT study on the adsorption of VOCs on activated carbon/metal oxides composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,372:1122-1133.

[16] Zhou B, Sun B, Qiu W J, et al. Adsorption/desorption of toluene on a hypercrosslinked polymeric resin in a highly humid gas stream [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019,27(4):863-868.

[17] Park E J, Seo H O, Kim Y D. Influence of humidity on the removal of volatile organic compounds using solid surfaces [J]. *Catalysis Today*, 2017,295:3-13.

[18] Areerob T, Grisdanurak N, Chiarakorn S. Utilization of rice husk silica as adsorbent for BTEX passive air sampler under high humidity condition [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(6):5538-5548.

[19] Liu H B, Yang B, Xue N D. Enhanced adsorption of benzene vapor on granular activated carbon under humid conditions due to shifts in hydrophobicity and total micropore volume [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016,318:425-432.

[20] Zhu M P, Tong Z F, Zhao Z X, et al. A Microporous graphitized biocarbon with high adsorption capacity toward benzene volatile

- organic compounds (VOCs) from humid air at ultralow pressures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016,55(13):3765-3774.
- [21] Sahar T, Aneeqa S, A C U, et al. Transparent hydrophobic hybrid silica films by green and chemical surfactants [J]. *ACS omega*, 2019,4(8): 13543-13552.
- [22] Lu H F, Cao J J, Zhou Y, et al. Novel hydrophobic PDVB/R-SiO₂ for adsorption of volatile organic compounds from highly humid gas stream [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013,262:83-90.
- [23] Lu X A, He J Q, Xie J, et al. Preparation of hydrophobic hierarchical pore carbon-silica composite and its adsorption performance toward volatile organic compounds [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019:39-48.
- [24] Angulo-Olais R, Illescas J F, Pliego A, et al. Gel Point Determination of TEOS-Based Polymeric Materials with Application on Conservation of Cultural Heritage Buildings [J]. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2018.
- [25] Ferri L D, Lorenzi A, Lottici P P. OctTES/TEOS system for hybrid coatings: real-time monitoring of the hydrolysis and condensation by Raman spectroscopy [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2016,47(6): 699-705.
- [26] 睢文杰,赵文杰,张 星,等.铜合金表面巯基官能有机硅溶胶-凝胶涂层中 TEOS 含量对其防腐性能的影响 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2016,36(1):52-58.
- Zhan W J, Zhao W J, Zhang X, et al. Influence of TEOS content on anti-corrosion property of mercapto functional organic silane based sol-gel coating on copper alloy surface [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2016,36(1):52-58.
- [27] Ferri L D, Lottici P P, Lorenzi A, et al. Study of silica nanoparticles - polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2011,12(4):356-363.
- [28] Lampakis D, Manoudis P N, Karapanagiotis I. Monitoring the polymerization process of Si-based superhydrophobic coatings using Raman spectroscopy [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013,76(2/3): 488-494.
- [29] Ferri L D, Lottici P P, Lorenzi A, et al. Hybrid sol-gel based coatings for the protection of historical window glass [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013,66(2):253-263.
- [30] Wang Y N, Dai X Y, Xu T L, et al. Preparation and anticorrosion properties of silane grafted nano-silica/epoxy composite coating [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2018,39(7):1564-1572.
- [31] Agustín-Sáenz C, Machado M, Zubillaga O, et al. Hydrophobic and spectrally broadband antireflective methyl-silylated silica coatings with high performance stability for concentrated solar applications [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019:200.
- [32] Wang H M, Tang M, Zhang K, et al. Functionalized hollow siliceous spheres for VOCs removal with high efficiency and stability [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014,268:115-123.
- [33] 刘雅哲,盖鸿玮,肖如亭.微球硅胶负载 TS-1 的制备、表征及催化苯羟基化的研究 [J]. *天津理工大学学报*, 2011,27(1):69-72.
- Liu Y Z, Gai H W, Xiao R T. Preparation, characterization and study on catalytic properties for hydroxylation of benzenol of TS-1 loaded on microspheric silica gel [J]. *Journal of Tianjin University of Technology*, 2011,27(1):69-72.
- [34] Dolatzadeh F, Jalili M M, Moradian S. Influence of various loadings of hydrophilic or hydrophobic silica nanoparticles on water uptake and porosity of a polyurethane coating [J]. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*, 2013,64(7):609-618.
- [35] Chen C, Zhang N, Li W, et al. Water contact angle dependence with hydroxyl functional groups on silica surfaces under CO₂ sequestration conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(24): 14680-14687.
- [36] Jang S C, Yang S I, Oh S G, et al. Adsorption dynamics and effects of carbon to zeolite ratio of layered beds for multicomponent gas adsorption [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011,28(2): 583-590.
- [37] Zhang D D, Cao J, et al. Dynamic adsorption model fitting studies of typical VOCs using commercial activated carbon in a fixed bed [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2018,229(6).

作者简介: 何俊倩(1994-),女,浙江东阳人,浙江工业大学硕士研究生,主要从事 VOCs 治理方面的研究.