

Adsorption Performances of the Pure Liquid of Benzenes and Alcohols onto Silica Aerogel and the Microstructure Changes

Ning Zhao¹, Heju Xiao¹, Yaqing Pan¹, Jiao Ma², Jin Zhao³, Yanping Jia², Lanhe Zhang², Ying Zhao¹, Guishi Cheng¹, Zongming Zheng¹, Xiaoying Hu¹, Changqing Dong¹, Xiaoqiang Wang¹

¹National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment, Renewable Energy School, North China Electric Power University, Beijing

²School of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin Jilin

³State Grid Energy Conservation Services CO., Ltd., Beijing

Email: majiao12321@126.com, zhaoying_1999@sohu.com, wangxq80@126.com

Received: Mar. 3rd, 2019; accepted: Mar. 18th, 2019; published: Mar. 26th, 2019

Abstract

Silica aerogel is not only excellent thermal insulator, but also used widely for VOCs (volatile organic compounds) adsorption to realize separation or pollution control. No report focused on the microstructure change of silica aerogel after the cyclic adsorption of pure VOC liquid. And this is the study of this paper. The results indicated that the first-cycle adsorption capacity of pure liquid benzenes, *i.e.* benzene, toluene, ethyl benzene, p-xylene, styrene onto silica aerogel could reach at 14.8, 12.8, 14.0, 14.7, 14.3 g/g, respectively, which are 8 - 11.5 times of those onto activated carbon. The first-cycle adsorption capacity of acetone, butanol, ethanol was 10.6, 11.0, 11.3 g/g, respectively. However, the adsorption capacity decreased with the increase of cycle number. After 5-cycle benzene adsorption or 6-cycle butanol adsorption, the surface area of the silica aerogel increased from 618.2 to about ~690 m²/g, average pore size decreased from 23.6 to about 14 nm, and pore volume decreased from 3.6 to about 2.4 mL/g. This study is helpful for the researches of VOCs control and silica aerogel application.

Keywords

Silica Aerogel, Benzenes, Alcohols, Adsorption, Microstructure

硅气凝胶对苯系物和醇的吸附性能及微观结构变化

赵宁¹, 肖合举¹, 潘雅卿¹, 马姣², 赵锦³, 贾艳萍², 张兰河², 赵莹¹, 程桂石¹, 郑宗明¹, 胡笑颖¹, 董长青¹, 王孝强¹

¹华北电力大学, 可再生能源学院, 生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京

文章引用: 赵宁, 肖合举, 潘雅卿, 马姣, 赵锦, 贾艳萍, 张兰河, 赵莹, 程桂石, 郑宗明, 胡笑颖, 董长青, 王孝强. 硅气凝胶对苯系物和醇的吸附性能及微观结构变化[J]. 材料科学, 2019, 9(3): 243-248. DOI: 10.12677/ms.2019.93032

²东北电力大学, 化学工程学院, 吉林 吉林

³国网节能服务有限公司, 北京

Email: majiao12321@126.com, zhaoying_1999@sohu.com, wangxq80@126.com

收稿日期: 2019年3月3日; 录用日期: 2019年3月18日; 发布日期: 2019年3月26日

摘要

硅气凝胶不仅是优良的绝热保温材料, 也广泛用于苯、醇等挥发性有机物(VOCs)的吸附, 实现分离或污染控制。未有研究考虑纯物质液体的循环吸附性能及微观结构变化, 本文对此进行考察研究。结果表明, 硅气凝胶对苯系物(苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、苯乙烯)纯溶液的首次吸附容量可达到14.8、12.8、14.0、14.7和14.3 g/g, 是活性炭的8~11.5倍; 对丙酮、丁醇和乙醇纯溶液的首次吸附容量为10.6, 11.0, 11.3 g/g。然而, 随着循环次数增加吸附容量降低, 循环吸附苯纯溶液5次、循环吸附丁醇纯溶液6次后, 硅气凝胶的孔容和孔径均大幅降低, 比表面积从618.2变为690 m²/g左右, 平均孔径从23.6降到14 nm左右, 孔容从3.6降到2.4 mL/g左右。该研究对VOCs污染控制及硅气凝胶应用研究具有重要意义。

关键词

硅气凝胶, 苯系物, 醇, 吸附, 微观结构

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硅气凝胶可由正硅酸乙酯(TEOS)或正硅酸甲酯(TMOS)为硅源制备[1], 也可使用低成本的 Na₂SiO₃ [2]。硅气凝胶不仅是优良的绝热保温材料, 也广泛用于苯、醇等挥发性有机物(VOCs)的吸附, 实现分离或污染控制[3]。苯系物 Benzenes 中的苯 benzene, 甲苯 toluene, 乙苯 ethyl benzene, 二甲苯 m,p,o-xylene 是中国份额最大的非甲烷类 VOCs 污染物, 是雾霾前驱物之一[4]。丙酮及醇类 ABE (丙酮 acetone, 丁醇 butanol, 乙醇 ethanol)也是常见的溶剂类 VOCs。多数硅气凝胶吸附 VOCs 的研究都未考虑高浓度纯 VOC 的情况, Wang 等人[5]采用疏水硅气凝胶吸附苯、甲苯、二甲苯、氯苯、三氯乙烯, 对比了气态、液态纯物质、溶液三种相态吸附质的吸附情况, 但未考虑纯物质液体的循环吸附性能及硅气凝胶的微观结构变化。

本文采用 Na₂SiO₃ 为硅源的自制硅气凝胶吸附苯系物、醇类纯溶液, 与活性炭的吸附性能做了对比。研究了硅气凝胶对苯和丁醇纯溶液的循环吸附性能, 分析了循环吸附性能下降的原因及硅气凝胶的微观结构变化。

2. 实验方法

2.1. 硅气凝胶

本文所使用的硅气凝胶为自行制备, 详细步骤参照文献[6]。使用 Na₂SiO₃ 溶液为硅源, 经离子交换去除钠离子获得硅酸; SiO₂ 浓度为 4.0% (m/v)的硅酸溶液, 经凝胶、老化、溶剂置换除水、疏水改性、干燥获得硅气凝胶, 其比表面积为 618.2 m²/g, 平均孔径 23.6 nm, 孔容 3.6 mL/g。

所使用的活性炭为市售椰壳活性炭, 比表面积 1300~1400 m²/g, 孔容 1 mL/g。

2.2. 比表面积及孔径分布的测定

采用美国康塔公司的 Autosorb-iQ 自动比表面和孔径分布分析仪测定硅气凝胶的比表面积、孔容及孔径分布。180℃脱气 2 h, 70 K 的液氮中进行吸附 - 脱附测试。

2.3. 吸附量的测定

本文吸附实验及吸附量测定均在室温 20℃ 进行, 步骤如下。

1) 取带有细绳的丝网网兜置于天平, 称量网兜质量 m_1 ; 将 500 mL 烧杯放置在天平上, 清零, 添加足以浸没网兜的某一物质纯溶液, 称量纯溶液初始质量 m_2 ; 用镊子挑着网兜细绳将未盛硅气凝胶的空网兜浸没在溶液中吸附溶液, 并保持 2 min, 之后用镊子挑着细绳将网兜从溶液中取出, 并适当抖动, 让网兜上游离的溶液液滴掉落于烧杯中, 记录天平显示的质量 m_3 。则:

单位质量网兜的吸附量为: $A_0 = (m_2 - m_3) / m_1$ 。

2) 取另一只带有细绳的丝网网兜置于天平, 称量网兜质量 m_4 ; 向网兜中添加硅气凝胶, 网兜底部均匀铺满硅气凝胶(图 1), 称量即得网兜与硅气凝胶的总质量 m_5 ; 将 500 mL 烧杯放置在天平上, 清零, 添加足以浸没网兜的同一种物质纯溶液, 称量即得纯溶液初始质量 m_6 ; 用镊子挑着网兜细绳将盛有硅气凝胶的网兜浸没在溶液中吸附溶液, 并保持 2 min, 然后用镊子挑着细绳将盛有硅气凝胶的网兜从溶液中取出, 并适当抖动, 让网兜上游离的溶液液滴掉落于烧杯中, 记录天平显示的质量 m_7 。

网兜与硅气凝胶的吸附量总计为: $A_{11} = m_6 - m_7$ 。

网兜的吸附量近似为: $A_1 = m_4 * A_0$ 。

单位质量硅气凝胶的吸附容量为: $A^1 = (A_{11} - A_1) / (m_5 - m_4)$ 。

3) 使用真空干燥箱脱附去除硅气凝胶吸附的溶液, 之后: 将 500 mL 烧杯放置在天平上, 清零, 添加足以浸没网兜的同一种物质纯溶液, 称量即得纯溶液初始质量 m_8 ; 用镊子挑着网兜细绳将盛有硅气凝胶的网兜浸没在溶液中吸附溶液, 并保持 2 min, 然后用镊子挑着细绳将盛有硅气凝胶的网兜从溶液中取出, 并适当抖动, 让网兜上游离的溶液液滴掉落于烧杯中, 记录天平显示的质量 m_9 。

网兜与硅气凝胶的吸附量总计为: $A_{12} = m_8 - m_9$ 。

单位质量硅气凝胶第 2 次循环时的吸附容量为: $A^2 = (A_{12} - A_1) / (m_5 - m_4)$ 。

4) 然后使用真空干燥箱脱附去除硅气凝胶吸附的溶液, 之后再重复步骤(3), 完成硅气凝胶对同一种物质纯溶液的循环吸附容量测定。

5) 更换成其他物质的纯溶液, 重复上述步骤(1)~(4), 获得单位质量硅气凝胶对系列物质纯溶液的循环吸附容量。

6) 将硅气凝胶换为活性炭, 重复上述步骤(1)~(5), 获得单位质量活性炭对系列物质纯溶液的循环吸附容量。



Figure 1. String bag made with stainless steel wire mesh
图 1. 丝网网兜(黑色为活性炭, 白色为硅气凝胶)

3. 结果与讨论

3.1. 苯系物的吸附

图2是所制硅气凝胶与活性炭(比表面 $1300\sim 1400\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容 1 mL/g)对苯系物 Benzenes (苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、苯乙烯)纯溶液的吸附性能测试结果[7]。硅气凝胶首次吸附时吸附容量可达到 14.8 、 12.8 、 14.0 、 14.7 和 14.3 g/g , 分别是活性炭吸附容量的 11.5 、 8.0 、 8.4 、 11.0 、 8.8 倍。采用真空干燥的方法进行脱附再生, 硅气凝胶仍然保持疏水状态, 重复5次后吸附容量仍在 8 g/g 左右。制备的硅气凝胶对苯系物有良好的吸附性, 好于优质商业活性炭。这可能是因为气凝胶的三维纳米孔道结构, 气凝胶具有更高的孔隙率与孔容。

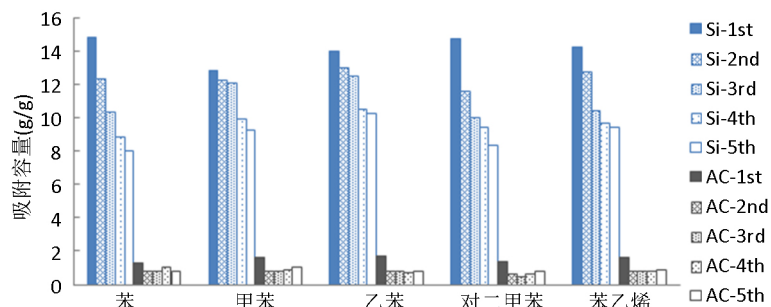


Figure 2. Adsorption performances of benzenes onto silica aerogel (Si) and activated carbon (AC) during 5 cycles

图2. 硅气凝胶(Si)和活性炭(AC)对苯系物 benzenes 的5次循环吸附性能

5次循环吸附苯后, 硅气凝胶的孔道结构、比表面积、孔容均发生明显变化, 如图3所示。吸附前, 硅气凝胶比表面积为 $618.2\text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径 23.6 nm , 孔容 3.6 mL/g ; 5次循环吸附苯后的硅气凝胶比表面积增大, 变为 $691.2\text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径和孔容大大减小, 分别为 13.8 nm 和 2.4 mL/g 。原因可能是苯对硅气凝胶表面 —CH_3 造成破坏, 使得硅气凝胶的骨架 SiO_2 颗粒暴露在外, 在苯的作用下, 孔道逐渐坍塌, 孔容减小, 比表面积增大。

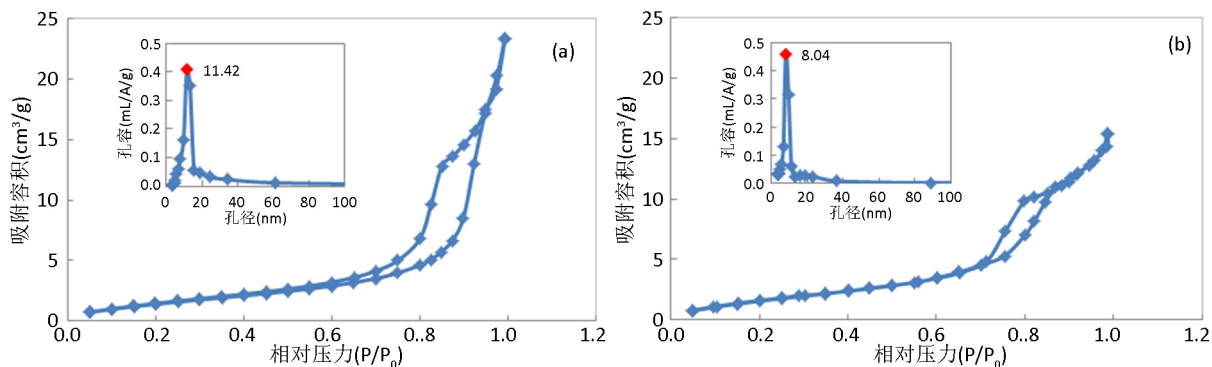


Figure 3. N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of silica aerogel before (a) and after (b) 5-cycle benzene adsorption

图3. 苯吸附前(a)及5次循环吸附后(b)的硅气凝胶 N_2 吸附-脱附曲线/孔径分布曲线

3.2. 丙酮、丁醇、乙醇的吸附

图4是所制硅气凝胶对丙酮、丁醇、乙醇纯溶液的吸附性能测试结果, 首次吸附时吸附容量为 10.6 、 11.0 、 11.3 g/g 。采用真空干燥的方法进行脱附再生, 硅气凝胶仍然保持疏水状态, 重复6次后吸附容量仍在 8 g/g 以上, 吸附性能优良。

随着循环次数增加吸附容量降低, 同样是因为丙酮、丁醇、乙醇纯溶液对疏水硅气凝胶的孔道结构

有一定影响,使得孔道坍塌,孔容和孔径降低。6次循环吸附丁醇后比表面积增大,变为 $696.0 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径和孔容分别降低到 14.5 nm 和 2.5 mL/g ,如图 5 所示。

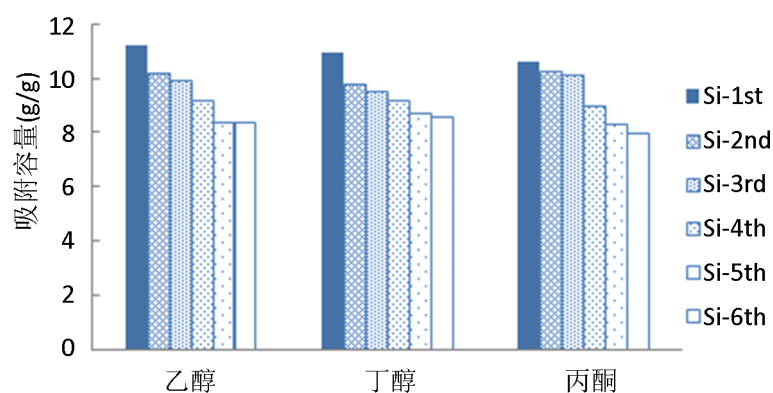


Figure 4. Adsorption performances of ethanol, butanol, acetone onto silica aerogel (Si) during 6 cycles

图 4. 硅气凝胶(Si)对乙醇、丁醇、丙酮的 6 次循环吸附性能

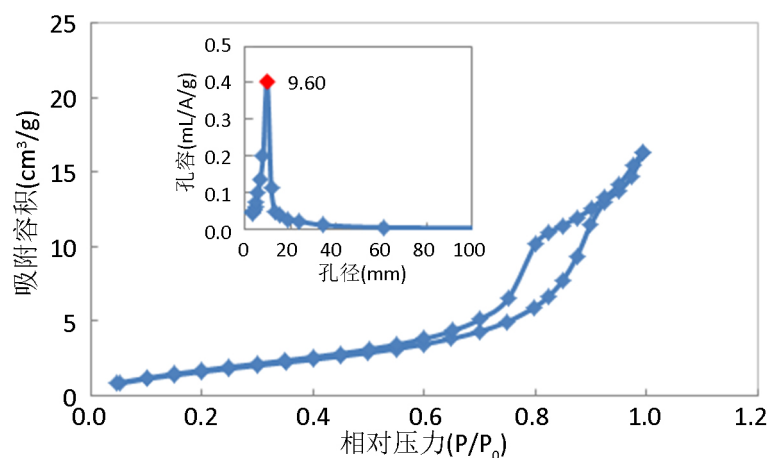


Figure 5. N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of silica aerogel after 6-cycle butanol adsorption (Figure 3(a) is the case of before-adsorption)

图 5. 6 次循环吸附丁醇后的硅气凝胶 N₂ 吸附-脱附曲线/孔径分布曲线(图 3(a)是吸附前的情况)

硅气凝胶的循环吸附性能降低,是纯溶液破坏微观结构所导致的。循环吸附苯纯溶液 5 次、循环吸附丁醇纯溶液 6 次后,硅气凝胶的孔容和孔径均大幅降低,比表面积从 618.2 变为 $690 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右,平均孔径从 23.6 降到 14 nm 左右,孔容从 3.6 降到 2.4 mL/g 左右,苯与丁醇的破坏程度相当(表 1)。本研究首次关注硅气凝胶吸附纯物质液体时的微观结构变化,对 VOCs 污染控制及硅气凝胶应用研究具有重要意义。

Table 1. Microstructure changes of silica aerogel after 5-cycle benzene, 6-cycle ethanol adsorption, respectively
表 1. 标准试验系统结果数据

	比表面积(m^2/g)	平均孔径(nm)	孔容(mL/g)
吸附前	618.2	23.6	3.6
5 次循环吸附苯后	691.2	13.8	2.4
6 次循环吸附丁醇后	696.0	14.5	2.5

4. 结论

1) 硅气凝胶吸附容量明显优于优质活性炭(比表面 1300~1400 m²/g, 孔容 1 mL/g), 对苯系物(苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、苯乙烯)纯溶液的首次吸附容量可达到 14.8、12.8、14.0、14.7 和 14.3 g/g, 是活性炭吸附容量的 8~11.5 倍, 硅气凝胶对丙酮、丁醇和乙醇纯溶液的首次吸附容量为 10.6, 11.0, 11.3 g/g。

2) 随着循环次数增加, 吸附容量降低, 但在四五次循环吸附后的吸附容量仍保持在 8 g/g 以上。苯系物、醇、丙酮纯溶液对疏水硅气凝胶的孔道结构有破坏作用, 导致孔径和孔容降低。5 次循环吸附苯后, 硅气凝胶比表面积从 618.2 变为 691.2 m²/g, 平均孔径从 23.6 降到 13.8 nm, 孔容从 3.6 降到 2.4 mL/g; 6 次循环吸附丁醇后比表面积变为 696.0 m²/g, 平均孔径降到 14.5 nm, 孔容降到 2.5 mL/g。

基金项目

国家自然科学基金(51306054); 国家电网公司科技项目(GNKJ201701, SGJN0000ASJS1700136); 北京自然科学基金(3144036); 中央高校基本科研业务费专项资金(2018MS038, 2016MS54, 2018ZD08); 华北电力大学“双一流”建设项目(XM1805503)。

参考文献

- [1] Anderson, A.M. and Carroll, M.K. (2011) Hydrophobic Silica Aerogels: Review of Synthesis, Properties and Applications. In: Aegerter, M.A., Nicholas, L. and Koebel, M.M., Eds., *Aerogels Handbook*, Springer, New York, 47-77. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8_3
- [2] Rao, A.V., Pajonk, G.M., Bangi, U.K., Rao, A.P. and Koebel, M.M. (2011) Sodium Silicate Based Aerogels via Ambient Pressure Drying. In: Aegerter, M.A., Nicholas, L. and Koebel, M.M., Eds., *Aerogels Handbook*, Springer, New York, 103-124. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8_5
- [3] Štandeker, S., Novak, Z. and Knez, Ž. (2009) Removal of BTEX Vapours from Waste Gas Streams Using Silica Aerogels of Different Hydrophobicity. *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 1114-1118. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.123>
- [4] Wei, W., Wang, S.X., Chatani, S., Klimont, Z., Cofala, J. and Hao, J.M. (2008) Emission and Speciation of Non-Methane Volatile Organic Compounds from Anthropogenic Sources in China. *Atmospheric Environment*, **42**, 4976-4988. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.044>
- [5] Wang, D., McLaughlin, E., Pfeffer, R. and Lin, Y.S. (2011) Adsorption of Organic Compounds in Vapor, Liquid, and Aqueous Solution Phases on Hydrophobic Aerogels. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **50**, 12177-12185. <https://doi.org/10.1021/ie201301n>
- [6] 马娇. SiO₂ 气凝胶的微观结构调控及其吸附应用[D]: [硕士学位论文]. 吉林: 东北电力大学, 2015.
- [7] 马娇, 贾艳萍, 张兰河, 董长青, 王孝强. 基于秸秆电厂灰渣的疏水硅胶及其对苯系物的吸附性能[C]//中国电机工程学会. 清洁高效发电技术协作网 2014 年会论文集: 2014 年卷. 银川.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org