

文章编号: 1000-4734(2015)03-0281-07

# 酸化蒙脱石对挥发性有机物的吸附研究

林小琴<sup>1,2,3</sup>, 王钺博<sup>1,2,3</sup>, 朱建喜<sup>1,2\*</sup>, 何宏平<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 通过对蒙脱石矿物表面与结构改性优化处理, 增大其比表面积, 扩大有效吸附孔洞, 增强表面疏水性能, 从而提高其对挥发性有机物 (VOCs) 的吸附能力。本研究通过酸化法对蒙脱石 (Mt) 进行活化, 在固定活化的温度、时间、固液比和搅拌速率的条件下, 探讨不同浓度硫酸活化对 Mt 结构的影响, 并研究相应酸化产物对作为指示 VOCs 的甲苯、二氯甲烷的吸附效果, 进而推断酸化产物与 VOCs 的构-效关系。结果表明, Mt 经过酸活化后, 其 BET 比表面积达到 373.8 m<sup>2</sup>/g, 孔体积为 0.52 cm<sup>3</sup>/g。酸活化产物对甲苯、二氯甲烷的饱和吸附容量最高分别达到 156.6、119.7 mg/g, 相比原土的吸附量分别提高了 1.46 和 1.62 倍。吸附容量与吸附剂的 BET 比表面积和孔体积并非简单线性正相关关系, VOC 分子的尺寸也有一定的影响。

**关键词:** 蒙脱石; 酸化; 吸附; 挥发性有机物

**中图分类号:** X52

**文献标识码:** A

**doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2015.03.001

**作者简介:** 林小琴, 女, 1988 年生, 硕士研究生, 环境科学专业. E-mail: linxiaoqin@gig.ac.cn

## Preparation and Characterization of Acid Activated Montmorillonites for VOCs Removal

LIN Xiao-qin<sup>1,2,3</sup>, WANG Yue-bo<sup>1,2,3</sup>, ZHU Jian-xi<sup>1,2</sup>, HE Hong-ping<sup>1,2</sup>

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China.)

**Abstract:** Montmorillonite (Mt) was activated by acid treatment with different concentrations of sulfuric acid, under the condition with a fixed activation temperature, time, solid-liquid ratio and stirring speed. Acid activation resulted in the high BET specific surface area (ca.373.8 m<sup>2</sup>/g) and high pore volume (ca.0.52 cm<sup>3</sup>/g). The saturation capacity of acid activation product for toluene and dichloromethane are 156.6 and 119.7 mg/g, which were 1.46 and 1.62 times larger than those of raw Mt, respectively. Adsorption capacity is not positively correlated with BET specific surface area and pore volume, while the size of the VOC molecules has a certain effect on montmorillonite's adsorption capacity.

**Keywords:** Montmorillonite; Acid activation; Adsorption; VOCs

挥发性有机物 (VOCs) 以气、液相的形态存在于在很多工业应用过程中, 即使浓度低至 10<sup>-6</sup> 级, VOCs 对人体健康和生态环境都有很大的危害, 主要表现在以下几个方面: ①部分 VOCs 有致癌、致畸和致突变作用<sup>[1-3]</sup>; ②对作物、森林生态系统具有危

害<sup>[4]</sup>; ③VOCs 是城市光化学烟雾、PM2.5 和二次气溶胶的前驱物质和主要贡献者<sup>[5-6]</sup>; ④破坏臭氧层, 同时也是其前驱体<sup>[7-8]</sup>。所以, 对 VOCs 排放的控制与消减显得日益迫切。鉴于大部分工业生产过程排放的 VOCs 都是处于低压区 (<5000×10<sup>-6</sup>)<sup>[9]</sup>, 从节

收稿日期: 2014-12-25

基金项目: 中国科学院战略重点支持研究项目 (批准号: XDB05050200); 中国科技部国家重点技术与开发项目 (批准号: 2013BAC01B02); 广东省自然科学基金团队项目 (批准号: S2013030014241); 中国国家自然科学基金 (批准号: 41272060)

\* 通讯作者, E-mail: zhujx@gig.ac.cn

能和回收溶剂的角度看,以吸附剂吸附 VOCs 的方法是最有前景和可靠的化学工程方法之一。目前应用比较多的吸附剂是活性炭和沸石分子筛,但是前者易燃、难再生、易孔堵塞和对湿度敏感;后者虽然可以克服上述缺点但成本相对较高,难以大规模推广应用。因此,研制开发价廉、高效的 VOCs 吸附剂成为近年来的环境吸附材料的研究热点之一。

蒙脱石(Mt)是一种热稳定性好、储量丰富和价格低廉的层状硅酸盐粘土矿物,其结构单元层由上下两层 Si-O<sub>4</sub>四面体片中间夹一层 Al-O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>八面体片组成,层间具有纳米级空间,比表面积大。通过对蒙脱石表面性质与结构的改性处理,可以增大其比表面积、扩大有效吸附孔洞和增强表面疏水性能,从而提高其对 VOCs 的吸附能力。常用的是酸活化蒙脱石又称活性白土,酸处理会使蒙脱石晶体结构发生改变,表现为层电荷减少、阳离子交换容量 CEC 下降、BET 比表面积增大、孔体积增大、孔径增大和固体酸性增强等<sup>[10-15]</sup>。

本文探究经不同浓度硫酸活化后,蒙脱石结构特征的变化及其对 VOCs 吸附效果的影响,进而推断酸活化产物与指示 VOCs 的构-效关系。

## 1 实验与方法

### 1.1 原料与试剂

蒙脱石原矿购自内蒙古,为钙基蒙脱石(Ca-Mt),阳离子交换容量~110 mmol/100 g。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>为分析纯(AR)(浓度:95%~98%)购自广州化学试剂厂。

### 1.2 蒙脱石的酸化

蒙脱石原土分别与不同浓度的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液反应(0.25、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.5 和 6 mol/L)。具体试验方法如下:将 20.0 g 蒙脱石原土和 200 ml 一定浓度的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液放置于 250 mL 的平底烧瓶中,在 80 °C 水浴、搅拌速率为 800 rpm 的条件下反应 4 h。反应结束后,离心,沉淀物用超纯水洗涤 5 次,样品在 80 °C 下干燥 12 h 后,研磨,过 100 目筛。样品根据硫酸浓度的不同分别标记为 xSA,其中 x 为活化反应中硫酸的浓度。

### 1.3 分析方法

对酸化前后蒙脱石样品作 X 射线衍射分析、傅立叶变换红外光谱、阳离子交换容量(CEC)测定和孔结构分析。

X 射线衍射(XRD):用 Bruker D8 Advance 型

X 射线衍射仪进行物相分析。实验条件为:铜靶 Cu K<sub>α</sub> 辐射( $\lambda=0.15418$  nm),管电压 40 kV,管电流 40 mA,2 $\theta$  扫描范围为 3°~70°,扫描速度 2(°)/min,采用常规的粉晶法制样。

傅立叶变换红外光谱(FTIR):FTIR 分析是在 Bruker Vertex-70 型傅立叶变换红外光谱仪上获得。以常规的 KBr 压片法制样,将样品与 KBr 粉末混合研磨(约 1:100),压成透明或半透明的圆片。测试范围为 4000~400 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 64 次,仪器分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。用软件 OPUS6.5 进行归一化处理并读取谱峰数据。

CEC 的测定:称取 1.00 g 试样与一定量的 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> 溶液混合、摇匀,待交换平衡后,在 474.0 nm 波长测定其吸光度,由交换前后吸光度之差  $\Delta A$ ,计算离子交换对应的浓度  $c$ ,则粘土的 CEC (mmol/100 g $\pm$ )=300  $cV/W$  ( $V$  为加入的交换液的体积, $W$  为称取的试样量)<sup>[16]</sup>。

孔结构与比表面积分析:N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线在 Micromeritics ASAP 2020M 比表面与孔径分析仪上测定。测试前样品在 100 °C 下真空脱气 6 h。样品的比表面积(SSA)采用多点 BET 法进行计算,孔径分布采用 BJH 模型由脱附曲线获得,总孔体积在相对压力  $p/p_0=0.99$  处取得。

### 1.4 吸附容量的测定

参考文献[17],首先把吸附剂样品置于 110 °C 烘箱中干燥 24 h,取出后立即放到干燥器中冷却至室温。称量约 0.2 g 干燥后的样品放置于称量瓶中,之后把装有样品的称量瓶放置于维持 25 °C 的吸附系统中,吸附系统抽成真空后,指示 VOCs 气体流入吸附系统,使吸附系统内指示 VOCs 达到其饱和和蒸汽压。待吸附平衡后,可以通过计算吸附剂质量变化得到吸附剂对指 VOCs 的饱和吸附容量。同时,做空白试验以矫正误差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫酸活化对蒙脱石结构的影响

图 1 为蒙脱石原土和硫酸活化后蒙脱石的 XRD 图。蒙脱石原土中存在少量石英和方解石杂质,经半定量分析可得,上述杂质含量不高于 5%。蒙脱石的  $d_{001}$  为 1.49 nm,在 62°(2 $\theta$ ) 位置出现的 060 峰为 0.15 nm,表明为二八面体结构蒙脱石。酸处理主要对 001 衍射峰产生影响:随着酸浓度的增强,001 衍射峰明显宽化、锐度降低和强度变弱,说明  $c$  轴方向片层结构的周期性下降。同时 001 衍射峰的

位置向低角度移动, 说明底面间距也发生了变化, 从 1.49 nm 变为 1.68 nm。随着酸浓度的增大, 其 XRD 图的背景信号也在增强, 这是因为在酸溶过程中, 蒙脱石层间水合阳离子被质子 H<sup>+</sup> 所置换。这种置换通常导致底面间距下降, 但由于 H<sup>+</sup> 饱和的 Mt 是不稳定的, 位于粘土片层边缘、外表面、内表面和层间的 H<sup>+</sup> 会进一步侵蚀粘土片层八面体、四面体, 使得层间空间更大, 所以底面间距增大。

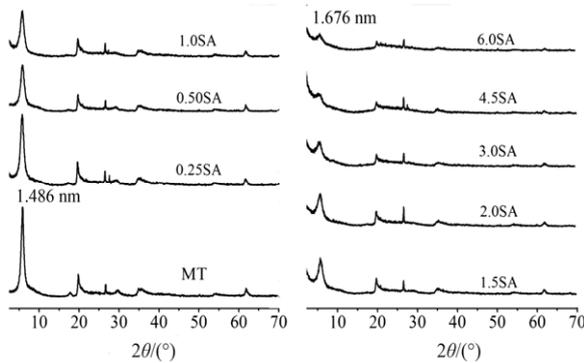


图 1 不同浓度硫酸酸化蒙脱石的 XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns for montmorillonites activated with different concentrations of sulfuric acid.

H<sup>+</sup> 攻击结构羟基 (-OH), 导致四面体、八面体片层上与 -OH 相连的金属离子释放溶解, 一般被溶出的金属离子是 Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup>。酸化过程, 通常造成晶体结构 a、b 和 c 轴方向的周期性降低。酸化程度剧烈者可导致蒙脱石片层结构崩解<sup>[18]</sup>, 形成无定型且结构松散的 SiO<sub>2</sub>。XRD 图表明, 即便是在 6 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的作用下, 虽然 001 衍射峰明显减弱, 但与晶体三维结构(060), 和 b 轴有序度相关的 (02, 11) 等面网的衍射依然存在, 表明酸化蒙脱石的晶体结构依然部分保持, 片层结构也未完全崩塌。在 20°~25° 范围并未出现明显的无定形二氧化硅的包峰, 说明酸化土主体矿物组成仍为蒙脱石, 酸化可能形成有无定型 SiO<sub>2</sub>, 但其含量较少。此外, 酸化也会去除一些可溶性杂质如方解石, 开辟出粘土粒子边缘的一些孔道。

表 1 为蒙脱石和酸化蒙脱石的阳离子交换容量 (CEC) 变化数据。随着酸浓度的增加, 蒙脱石的 CEC 逐渐降低。用 1 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 改性后, 其 CEC 从 1.10 mmol/g 降到 0.78 mmol/g, 表明此时层间可交换离子相比原土减少了 29%; 当 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度增大到 6 mol/L 时, 其 CEC 仅为 0.26 mmol/g, 表明层间可交换离子的量仅为原土的 24%。蒙脱石的 CEC 随着酸浓度的增大而降低, 表明了随着酸浓度的增大, 蒙脱石的层间阳离子被溶出得越多。因为随着酸浓度的增大, 蒙脱石结构片层中 Al<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>

等离子溶出, 导致蒙脱石结构单元层中类质同像替代所产生的电荷减少, 层间用于进行电荷平衡的阳离子减少, 进而导致其 CEC 变小。

图 2 为蒙脱石和酸化蒙脱石的 FTIR 图。对于蒙脱石原土, 3620 cm<sup>-1</sup> 为结构羟基 (-OH) 伸缩振动, 3420 cm<sup>-1</sup> 为吸附水的羟基 (-OH) 伸缩振动, 1634 cm<sup>-1</sup> 为吸附水的弯曲振动。915 cm<sup>-1</sup> 和 842 cm<sup>-1</sup> 分别为八面体中 Al-OH 和 Mg-OH 的弯曲振动。1030~1050 cm<sup>-1</sup> 为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动, 794 cm<sup>-1</sup> 为 Si-O-Si 的对称伸缩振动。620 cm<sup>-1</sup> 为 Si-O-Al 的弯曲振动, 520 cm<sup>-1</sup> 为 Si-O-Mg 的弯曲振动, 465 cm<sup>-1</sup> 为 Si-O-Si 的弯曲振动。

表 1 硫酸活化后蒙脱石的 d<sub>001</sub> 值及阳离子交换容量  
Table 1. The d<sub>001</sub> values and CEC of montmorillonites activated with different concentrations of sulfuric acid

样品	CEC/(mmol/g)	d <sub>001</sub> /nm
Mt	1.10	1.486
0.25SA	0.91	1.530
0.50SA	0.88	1.530
1.0SA	0.78	1.541
1.5SA	0.71	1.546
2.0SA	0.61	1.603
3.0SA	0.42	1.638
4.5SA	0.30	1.676
6.0SA	0.26	1.638

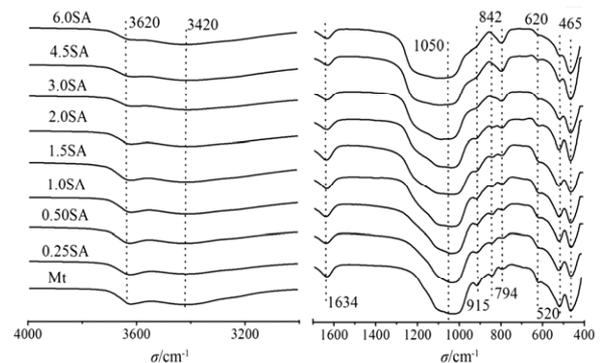


图 2 不同浓度硫酸酸化蒙脱石的红外光谱图

Fig. 2. FTIR spectra for montmorillonites activated with different concentrations of sulfuric acid.

酸化样品与蒙脱石相比, 在 1634 cm<sup>-1</sup> 波段吸附水的弯曲振动吸收峰基本一致, 这可能是因为酸化后蒙脱石表面仍然可以吸附一定量的水分子, 也可能是压片用 KBr 的吸附水。酸化蒙脱石依然有 3620 cm<sup>-1</sup> 和 3420 cm<sup>-1</sup> 的结构羟基和水的吸收峰, 只是结构羟基的吸收峰相对减弱。酸化后明显变弱的峰为 915、842、620 和 520 cm<sup>-1</sup>, 这是因为酸化过程中 H<sup>+</sup> 与八面体片中的羟基 (-OH) 结合, 导致晶格破坏溶出了八面体阳离子 Al<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>, 所以相应归属

的振动变弱了<sup>[19]</sup>。此外,还可以观察到 Mg-OH、Si-O-Mg 归属的峰比 Al-OH、Si-O-Al 的减弱程度还大,甚至近于消失,这说明八面体阳离子的溶出顺序是  $Mg^{2+} > Al^{3+}$ 。酸化后明显变强的峰有 1030~1050、794 和 465  $cm^{-1}$ ,这是由于酸化产物中 Si-O-Si 骨架含量相对增加所致<sup>[20-21]</sup>。

图 3 为蒙脱石和部分酸化蒙脱石的  $N_2$  吸-脱附等温线图。从图中可以看出,  $N_2$  在蒙脱石和酸化蒙脱石上的吸附-脱附等温线分别属于 II 型和 IV 型,且都存在 H3 型回滞环,说明样品含有介孔。H3 型回滞环孔型为狭缝状孔,这样的介孔平行于粘土的片层<sup>[22]</sup>,易形成于相邻的粘土片层间。从表 2 中可以看出,  $t$ -plots 法得到的蒙脱石原土的微孔比表面积为 4.4  $m^2/g$ ,随着酸浓度的增大,酸化土的微孔比表面积逐渐减小,且当酸浓度大于 1.5 mol/L 时,得到的酸化土中几乎不存在微孔。这表明,酸活化不利于微孔的形成<sup>[23]</sup>,反而会使原土的微孔孔道坍塌。酸化溶出八面体中的阳离子后,在片层结构上形成不规则的介孔结构,表明酸化产物的 BET 比表面积的增大主要是由介孔比表面积增大所贡献。

蒙脱石原土的比表面积为 65.9  $m^2/g$ ,总孔体积为 0.14  $cm^3/g$ 。样品 0.25SA 和 1.5SA 的比表面积分别达到 102.5 和 305.4  $m^2/g$ ; 3.0SA 的比表面积最大为 373.8  $m^2/g$ ,进一步增大酸浓度,比表面积减小,这与 Regina et al. <sup>[24]</sup> 的报道相似。如样品 6.0SA 比表面积为 317.5  $m^2/g$ ,相比样品 1.5SA,酸浓度增大了 300%,而比表面积仅仅增大了 3.97%,但相比于

表 2 部分酸化蒙脱石的结构参数

Table 2. Textural parameters of some montmorillonites activated with different concentrations of sulfuric acid

样品	BET/( $m^2/g$ )	BET C 常数	总孔容/( $cm^3/g$ )
Mt	65.9	1237.7	0.14
0.25SA	102.5	369.7	0.15
1.5 SA	305.4	114.6	0.32
2.0 SA	347.2	167.7	0.39
3.0 SA	373.8	188.7	0.52
6.0 A	317.5	113.9	0.52

原土,孔体积增大了将近 4 倍,达到 0.52  $cm^3/g$ 。值得注意的是,随着酸处理程度的加剧,样品的孔体积逐渐增大,达到一定程度后,孔体积基本保持不变。如样品 3.0SA 和 6.0SA,后者比前者酸浓度增大了 100%,但孔体积一样大。比表面积和总孔体积的增大,可归因于酸溶过程中,蒙脱石层间的可交换离子如  $Na^+$  和  $Ca^{2+}$  被  $H^+$  所置换,部分八面体阳离子如  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  和  $Mg^{2+}$  被释放出来,在蒙脱石片层结构上形成介孔孔洞。由 BJH 法得到的孔径分布图,可以看到,样品的孔径分布比较宽在 2~10 nm 范围内。

## 2.2 活化蒙脱石对 VOCs 和水蒸汽饱和吸附容量的影响

为了考察酸活化处理对蒙脱石吸附 VOCs 的影响,我们研究了一些典型 VOCs 在酸化蒙脱石上的吸附行为(图 4)。从图中可以看出,蒙脱石原土对

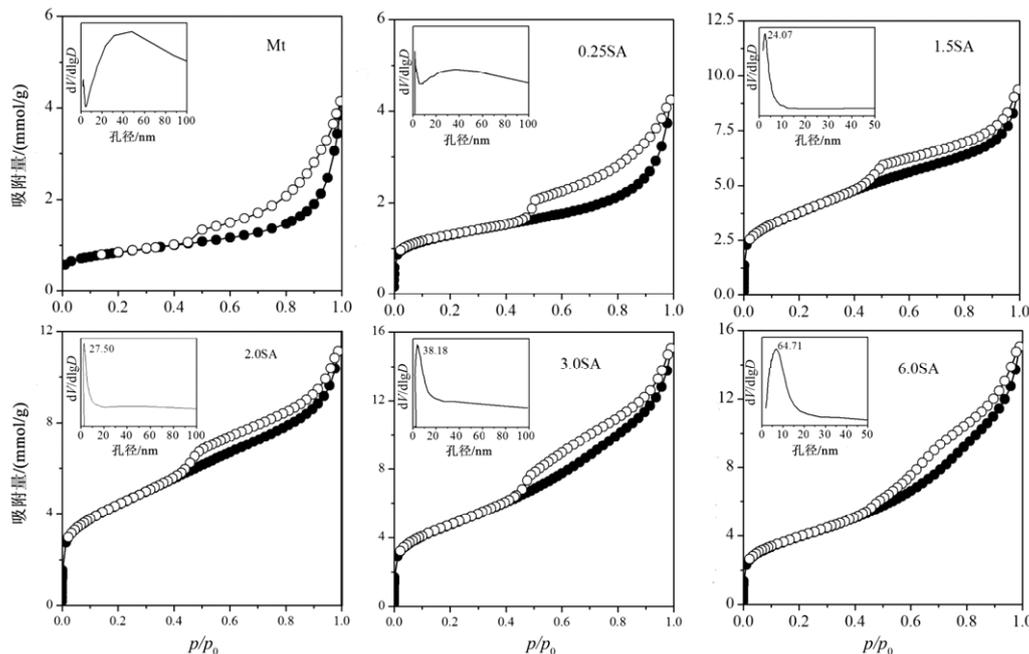


图 3 部分酸化蒙脱石的  $N_2$  吸附-脱附曲线

Fig. 3.  $N_2$  adsorption-desorption isotherms for the activated montmorillonites.

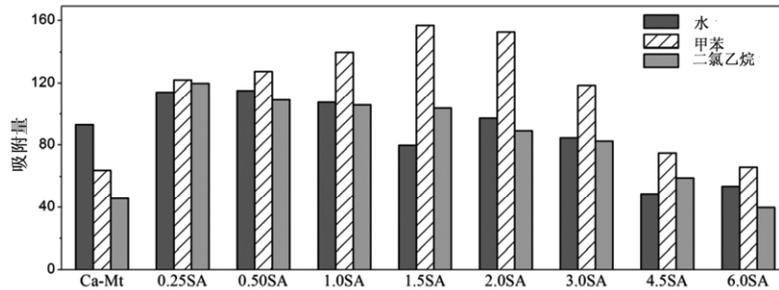


图4 蒙脱石原土及酸化蒙脱石对水分子、甲苯和二氯乙烷的吸附容量图

Fig. 4. Adsorption capacity of the raw and activated montmorillonites for water, toluene, and dichloromethane.

$H_2O$ 、甲苯 ( $C_7H_8$ )、二氯甲烷 ( $CH_2Cl_2$ ) 的饱和吸附量大小排序是  $H_2O > C_7H_8 > CH_2Cl_2$ 。相比于原土, 所有酸活化产物对  $C_7H_8$ 、 $CH_2Cl_2$  的饱和吸附量都有所提高。所有酸活化产物  $C_7H_8$  的吸附容量都比  $CH_2Cl_2$  大, 这是吸附质自身的物性差异所致。

酸化过程中, 蒙脱石层间域中的阳离子被  $H^+$  置换, 虽然  $H^+$  离子本身比蒙脱石层间的  $Ca^{2+}$  离子小, 但是  $H^+$  饱和 Mt 是不稳定的, 层间的  $H^+$  进一步侵蚀粘土片层八面体、四面体, 在晶体结构尚保存的情况下使得层间空间更大<sup>[25]</sup>。八面体中部分阳离子  $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$  等的溶出可使蒙脱石片层结构在三维方向延伸的周期性下降, 矿物晶体颗粒变得更为细小, 导致比表面积增加<sup>[26]</sup>。部分八面体片  $Al-O_4(OH)_2$  脱羟基, 原六配位铝变为四配位铝, 从而产生大量的断键<sup>[27]</sup>, 空间结构表现为片层结构上出现不规则孔洞。这两个结果都导致酸化产物的有效孔道增多。可以镶嵌并截留外来粒径相适宜的物质越多, 即有效吸附位点增多<sup>[28]</sup>。酸活化产物的吸附容量增大至少与以下 3 个因素有关<sup>[29]</sup>: ①蒙脱石层间域中的阳离子被  $H^+$  置换; ②蒙脱石八面体片中阳离子的溶出, 比表面积增加; ③由八面体片中六次配位的铝脱羟基而导致结构片层上大量孔洞和断键的存在。

从酸活化蒙脱石的 BET 比表面积与其对甲苯的饱和吸附量的关系来看 (图 5), 随着酸活化浓度的增大, 活化蒙脱石对甲苯的吸附容量呈现先增大后减小的变化趋势。在小于或等于 1.5 mol/L 的  $H_2SO_4$  范围内, 随着酸浓度的增大, 相应的活化产物的比表面积较快地提高, 对甲苯的饱和吸附量明显提高; 当浓度大于 1.5 mol/L 的  $H_2SO_4$  时, 活化产物的比表面积虽然仍缓慢地增大, 但是其对甲苯的饱和吸附量却显著降低。如 1.5SA 和 6.0SA 的 BET 比表面积分别为 305.4、317.5  $m^2/g$ , 孔体积分别为 0.32、0.52  $cm^3/g$ , 但是这两者对  $C_7H_8$  的吸附容量分别为 156.6 和 65.9  $mg/g$ 。在比表面积和孔体积都相对劣势的前提下, 1.5SA 对甲苯的吸附容量比 6.0SA 的高了 137.8%。样品 3.0SA 的比表面积和孔

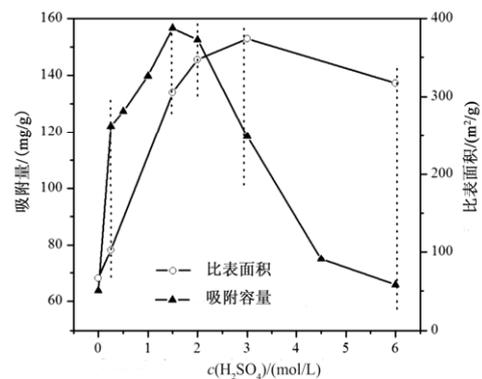


图5 蒙脱石原土及部分酸化蒙脱石对甲苯的吸附容量与 BET 比表面积的关系

Fig. 5. The relation between adsorption capacity for toluene and SSA of the raw and some activated montmorillonites.

体积同时达到最大, 但其对  $C_7H_8$  的吸附容量仅为 118.5  $mg/g$ 。正如之前的文献报道<sup>[30-31]</sup>, 粘土通过适当浓度稀酸短时间的溶出活化使吸附容量达到最大值, 即使酸化产物的 BET 比表面积和孔体积低于最高值。这一方面是因为粘土和酸化土的孔基本都是介孔且以狭缝形 (slit-shaped) 为主, 而适当低浓度的硫酸活化的蒙脱石, 其枝状孔丰富, 孔径适中, 孔临近孔壁的势场相互叠加, 且甲苯的电子云容易被极化<sup>[32]</sup>, 使得捕获的甲苯在孔内填充, 酸浓度高到一定程度后, 裂隙孔的枝杈变大, 孔径相对较大, 虽然比表面积和孔体积都更大, 但并不利于甲苯的吸附; 另一方面是因为吸附是动态平衡的过程, 即当达到饱和吸附容量后, 吸附与脱附的过程依然在进行, 且两者速率相当<sup>[33]</sup>, 当材料的孔径大到一定程度后, 不利于吸附质分子的捕集。如果具有分子尺寸的微孔, 孔壁之间的距离很近, 吸附质分子在微孔中发生吸附势场的叠加, 有利于吸附质分子的捕集。

样品 0.25SA 对  $CH_2Cl_2$  的吸附容量最高, 达到 119.7  $mg/g$ , 相比原土, 提高了 162.0%, 说明适当低浓度的酸活化可以产生大量的对  $CH_2Cl_2$  的有效吸附位点。随着酸浓度的增大, 酸活化产物对

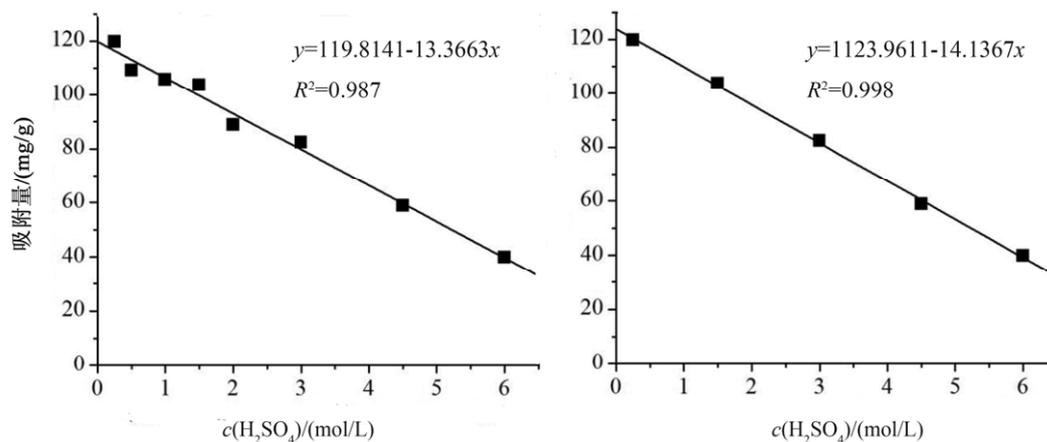


图 6 酸化浓度与二氯甲烷的吸附容量关系图

Fig. 6. Adsorption capacity of toluene and BET on the raw and some activated montmorillonites

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的吸附容量开始逐渐降低, 呈显著的负相关 (图 6)。此外, 虽然 0.25SA 的比表面积、孔体积均相对较小, 但其对  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的吸附量却最高, 这也进一步说明了, 酸化蒙脱石对 VOCs 的吸附容量并不简单受比表面积和孔体积的控制。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的分子动力学直径约为 0.33 nm, 在以介孔为主的酸化蒙脱石中所受到的吸附力弱, 随着酸化程度的加剧, 相对难于在孔道内停留。

### 3 结 论

以硫酸酸化法制备了不同酸化程度的蒙脱石, 考察其对挥发性有机物 (VOCs) 的吸附性能, 得到

以下研究结果:

(1) 随着酸浓度的增大, 蒙脱石片层结构的周期性降低, 结晶度下降, 但仍保留其片层状结构, 无明显无定形二氧化硅形成, 阳离子交换容量逐渐下降, BET 比表面积、孔容先快速增大后平缓地增加。

(2) 酸化蒙脱石对甲苯和二氯甲烷的饱和吸附容量最高分别达到 156.6 和 119.7 mg/g, 相比原土的吸附量分别提高了 145.7% 和 162.0%。

(3) 酸化蒙脱石对 VOCs 分子的吸附能力与比表面积、孔体积并不是线性正相关关系, 还受到吸附质分子本身动力学直径大小的制约。

### 参 考 文 献:

- [1] Phillips M, Gleason K, Greenberg J, et al. Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: Across-sectional study [J]. *The Lancet*, 1999, 353(9168): 1930-1933.
- [2] Ramírez N, Cuadras A, Rovira E, et al. Chronic risk assessment of exposure to volatile organic compounds in the atmosphere near the largest Mediterranean industrial site [J]. *Environment International*, 2012, 39(1): 200-209.
- [3] Zhou J, You Y, Bai Z, et al. Health risk assessment of personal inhalation exposure to volatile organic compounds in Tianjin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(3): 452-459.
- [4] Fowler D, Pilegaard K, Sutton M A, et al. Atmospheric composition change: ecosystems atmosphere interactions [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(33): 5193-5267.
- [5] Bowman F M, Pilinis C, Seinfeld J H. Ozone and aerosol productivity of reactive organics [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(5): 579-589.
- [6] Pandis S N, Harley R A, Cass G R, et al. Secondary organic aerosol formation and transport [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, 26(13): 2269-2282.
- [7] Ling Z H, Guo H, Cheng H R, et al. Sources of ambient volatile organic compounds and their contributions to photochemical ozone formation at a site in the Pearl River Delta, southern China [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2310-2319.
- [8] 田秀梅, 周启星, 王林山. 氯烃类污染物的生态行为与毒理效应研究进展[J]. *生态学杂志*, 2005, 24(10): 1204-1210.
- [9] Parmar G R, Rao N N. Emerging control technologies for volatile organic compounds [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2008, 39(1): 41-78.
- [10] Breen C. Thermogravimetric study of the desorption of cyclohexylamine and pyridine from an acid-treated Wyoming bentonite [J]. *Clay Minerals*, 1991, 26(4): 473-486.
- [11] Christidis G E, Scott P W, Dunham A C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece [J]. *Applied Clay Science*, 1997, 12(4): 329-347.

- [12] Nguetnkam J P, Kamga R, Ekodeck G E, et al. Assessment of the surface areas of silica and clay in acid-leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 289(1): 104-115.
- [13] Noyan H, Önal M, Sarıkaya Y. The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite [J]. *Food Chemistry*, 2007, 105(1): 156-163.
- [14] Pushpaaletha P, Rugmini S, Lalithambika M. Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts [J]. *Applied Clay Science*, 2005, 30(3): 141-153.
- [15] Kaufhold S, Stanjek H, Penner D, et al. The acidity of surface groups of dioctahedral smectites [J]. *Clay Minerals*, 2011, 46(4): 583-592.
- [16] 胡秀荣, 吕光烈. 六氨合钴离子交换法测定粘土中阳离子交换容量[J]. *分析化学*, 2000, 28(11): 1402-1405.
- [17] Yi F Y, Lin X D, Chen S X. Adsorption of VOC on modified activated carbon fiber [J]. *Journal of Porous Materials*, 2009, 16(5): 521-526.
- [18] 杨志勤. 活性白土脱色性能与膨润土中蒙脱石结构组分及活化反应酸度关系的探讨[J]. *非金属矿*, 2003, 26(2): 16-17.
- [19] 吴云霄, 张惠芬, 郭九皋, 等. 蒙脱石酸处理产物的微结构变化研究[J]. *无机材料学报*, 1999, 14(6): 909-914.
- [20] Angaji M T, Zinali A Z, Qazvini N T. Study of physical, chemical and morphological alterations of smectite clay upon activation and functionalization via the acid treatment [J]. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2013, 3: 161-168.
- [21] Ajemba R O, Onukwuli O D. Investigation of the effects of sulphuric acid modification on the structural and bleaching performance of Ukporklay [J]. *Journal of Basic Applied Scientific Research*, 2012, 2(9): 9438-9445.
- [22] 钟山, 孙世群, 陈天虎, 等. 盐酸酸溶对蒙脱石结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(9): 1162-1166.
- [23] 温淑瑶, 马占青, 马毅杰. 酸活化对膨润土比表面积和孔径的影响研究[J]. *实验技术与管理*, 2011, 28(10): 44-46.
- [24] Ajemba R O, Onukwuli O D. Assessing influence of hydrochloric acid leaching on structural changes and bleaching performance of Nigerian clay from UDI [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2014, 50(1): 349-358.
- [25] Ajemba R O. Alteration of bentonite from Ughelli by nitric acid activation: kinetics and physicochemical properties [J]. *Indian Journal of Science and Technology*, 2013, 6(2): 4076-4083.
- [26] 王世杰, 陈丰. 膨润土的酸化脱色机理研究[J]. *矿物学报*, 1993, 13(4): 325-330.
- [27] 何宏平, 郭九皋, 林鸿福, 等. 酸活化蒙脱石微结构演化模式的新证据[J]. *科学通报*, 2002, 47(5): 396-400.
- [28] 温淑瑶. 硫酸对膨润土孔径的影响[J]. *矿物岩石*, 2002, 22(2): 91-93.
- [29] 王德强, 郭九皋. 酸化对蒙脱石成分和结构影响的研究[J]. *矿物学报*, 1998, 18(2): 189-193.
- [30] Didi M A, Makhoukhi B, Azzouz A, et al. Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study [J]. *Applied Clay Science*, 2009, 42(3): 336-344.
- [31] Amari A, Chlendi M, Gannouni A, et al. Optimised activation of bentonite for toluene adsorption [J]. *Applied Clay Science*, 2010, 47(3): 457-461.
- [32] 金卫东, 朴香兰, 朱慎林. 苯、甲苯和对二甲苯在分子筛 NaX 和 CaX 上的吸附平衡及动力学研究[J]. *石油炼制与化工*, 2000, 31(5): 53-59.
- [33] 沈秋月. 活性炭吸附 VOCs 及其脱附规律的研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.