

文章编号: 1000-4734(2018) 01-0093-07

酸处理对坡缕石结构及其苯吸附性能的影响

张萍^{1 2 3} , 文科^{1 2 3} , 王钺博⁴ , 苏小丽^{1 2 3} , 何宏平^{1 2} , 朱建喜^{1 2*}

(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; 4.天津大学 表层地球系统科学研究院 天津 300072)

摘 要: 酸化粘土矿物在环境污染物的治理方面有广泛的应用。本文研究了酸处理对坡缕石结构的影响 , 以及酸化坡缕石对典型挥发性有机污染物苯的吸附性能。结果表明 坡缕石晶体有较强的抗酸性 酸活化明显提高其比表面积与孔容 , 但其最可几孔径大小不会发生变化。盐酸对坡缕石的溶蚀主要发生在端面及外表面 , 硅溶出产生的无定型二氧化硅仍保持原坡缕石的棒状形貌。酸活化可提高坡缕石在低压区与高压区内对苯的吸附量 , 分别比原土提高了 35.2% 和 19.9%。低压区吸附占主导作用的是比表面积与微孔体积 , 而吸附剂表面对有机物的亲和性在中压区占主导 , 高压区吸附则以介孔与大孔为主。

关键词: 坡缕石; 酸化; 吸附; 苯

中图分类号: X511 文献标识码: A doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2018.011

作者简介: 张萍 , 女 , 1989 生 , 博士研究生 , 主要从事环境矿物材料方面研究. E-mail: zhangp@gig.ac.cn

Structural Properties and Benzene Adsorption Performance of Acid Activated Palygorskite

ZHANG Ping^{1 2 3} , WEN Ke^{1 2 3} , WANG Yue-bo⁴ , SU Xiao-li^{1 2 3} ,
HE Hong-ping^{1 2} , ZHU Jian-xi^{1 2*}

(1. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny , Guangzhou Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510640 , China; 2. Guangdong Provincial Key Lab of Mineral Physics and Materials , Guangzhou 510640 , China; 3. University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China; 4. Institute of Surface-Earth System Science , Tianjin University , Tianjin 300072 , China)

Abstract: In this study , structural properties and benzene adsorption performance of Palygorskite activated by different concentrations of hydrochloride acid were discussed. The acidification resulted in larger specific surface area and pore volume , while most probable pore size remained unchanged. The acid dissolution of octahedral cations occurred at the terminal face and the external surface of palygorskite. With the removal of octahedral cations (Mg^{2+} , Fe^{3+} and Al^{3+}) , the amorphous SiO_2 formed from the tetrahedral sheet retained rod-like morphology of natural palygorskite. Benzene adsorption capacities of acid Palygorskite achieved 1.35 and 1.20 times higher than the raw one in low pressure region and high pressure region , respectively. Surface areas and micropore volumes were predominantly responsible to the adsorption in low pressure region , while the affinity between porous surface and benzene molecules dominated in the medium pressures. As for the high pressure region , mesopores and macropores adsorption became the main factor influencing adsorption performance.

Keywords: Palygorskite; Acid activation; Adsorption; Benzene

苯是一种典型的挥发性有机污染物(VOCs) , 挥发、有机化工制品的加工与使用等^[1-3]。目前含主要来源于化石燃料的不完全燃烧、油漆涂料的 苯废气的净化技术主要包括: 吸收法、催化煅烧

收稿日期: 2017-01-18

基金项目: 广东省自然科学基金团队项目(批准号: S2013030014241) ; 国家自然科学基金(批准号: 41272060)

*通讯作者 朱建喜 , E-mail: zhujx@gig.ac.cn

法、吸附法、生物降解法和膜分离法等。其中吸附法由于设备简单、操作方便等优点得到广泛应用,尤其适合经济、技术条件有限的地区^[4-5]。吸附剂是吸附法处理苯污染的关键,而目前商用最广泛的活性炭基吸附材料存在价格较高、水热稳定性低、贮放易燃有安全隐患等不足,因此开发廉价、环境友好的吸附剂具有重要意义。

坡缕石是一种 2:1 型含水的富镁铝硅酸盐矿物,四面体片中角顶氧的周期性翻转,造成八面体片不连续,形成许多截面尺寸为 0.37 nm×0.64 nm 的平行孔道,这种链层状结构使其在微观上呈现纤维、棒状形貌^[6-7]。由于具有较大比表面积、胶体性好、热稳定性高等优点,坡缕石被广泛应用于油品脱色、钻井泥浆、催化剂载体等领域^[8-9]。酸处理粘土矿物近几十年来一直受到基础与应用方面研究者的关注,也是工业生产中常见的活化改性技术。然而研究者对这一过程中提出的多种酸化理论尚未统一,酸处理未来依然是粘土科学与应用的主要方向^[10]。张媛^[11]等研究发现经 5% 盐酸、15% 硫酸和 5% 磷酸活化后,坡缕石的比表面积分别达到最大值、表面负电荷增加,对亚甲基蓝的吸附量相应地也有显著提高,而且吸附能在较宽的 pH 范围内(4.3~7.0)进行。Mabrouk 等^[12]对 2 个产地的坡缕石样品以 6 mol/L 的硫酸进行处理,发现 H⁺ 置换结构中可交换阳离子,八面体的部分溶蚀形成了更多酸性位,增加了坡缕石的多孔性与表面酸性,从而提高对 Pb²⁺ 的吸附量,效果优于市售硅胶。Zhan^[13]用乙酸、氯乙酸等 7 种有机酸经过 1 步水热法分别改性坡缕石,发现酸处理可提高对染料的吸附能力,其中氯乙酸增加表面惰性 Si-O-Si 和 Si-O-M 断键,促进坡缕石晶体重排,形成更多的活性-Si-O⁻ 吸附位,得到最高的吸附量。

本文以安徽明光坡缕石为研究对象,以不同浓度盐酸处理坡缕石,采用 X 射线衍射、X 射线荧光光谱分析、透射电镜形貌观察和氮气吸附脱附法等表征手段,探究了酸化前后坡缕石结构的变化。同时,考察了酸化坡缕石对典型挥发性有机物苯的吸附性能,以期获得新的认识。

1 实验与方法

1.1 原料与试剂

坡缕石原矿产自于安徽省明光市官山,经提

纯后使用(具体提纯过程详见 1.2 节)。盐酸为分析纯(浓度 36.0%~38.0%),购自广州化学试剂厂。苯为色谱纯(≥99.5%)购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 坡缕石样品的提纯

明光坡缕石的伴生矿物主要为石英、白云石、菱铁矿和磁赤铁矿等。提纯方法选择静水沉降法结合稀酸处理分别去除以上杂质,具体过程如下:将坡缕石原土(记为 RP)加入蒸馏水中浸泡 1 d。之后加入分散剂六偏磷酸钠充分搅拌 1 h。静置 24 h 后吸取悬浮液并离心洗涤。将所量样品加入到质量浓度为 0.1% 的稀 HCl 中,搅拌 24 h 后离心洗涤 4 次,经干燥、粉碎过 100 目筛备用,即为坡缕石原样(记为 Pal)。

1.3 坡缕石的酸处理

将 5 g 提纯后坡缕石与 100 mL 盐酸溶液置于 250 mL 平底烧瓶中,盐酸浓度分别为 0.5、1.0、3.0 和 5.0 mol/L。于 40 °C 恒温水浴、400 rpm 速率搅拌的条件下反应 4 h。反应结束后,经离心、洗涤无 Cl⁻后(AgNO₃ 检测),干燥、破碎、过 100 目筛备用,记为 AP_x,其中 *x* 为所用盐酸的摩尔浓度。

1.4 分析方法

样品的物相组成由 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪检测,测试条件为:铜靶 K_α 辐射(λ = 0.15418 nm),管电压 40 kV,管电流 40 mA,2θ 扫描范围为 3°~70°,扫描速度 2(°)/min。

化学元素分析在 Rigaku 100e 型波长色散型 X 射线荧光光谱仪上进行,使用 4 kW 超薄端窗型(30 μm)、铑靶 X 射线管,对样品进行常量元素分析。

高分辨透射电子显微图片以 FEI Talos F200 s 高分辨透射电子显微镜拍得,加速电压 200 kV。测试前,将一定量样品分散在乙醇中(100 mg/L),超声分散 5 min,然后吸取 1 滴分散液滴加到铜网上,干燥后进行上机观察。

比表面积与孔结构分析在 Micromeritics ASAP 2020 M 比表面与孔径分析仪上完成,测试前样品于 105 °C 下真空脱气 12 h。比表面积采用多点 BET 法进行计算,总孔体积在相对压力 $p/p_0 = 0.97$ 处取得。

1.5 苯吸附测定

苯吸附等温线采用 Hiden Isochema 公司生产的智能重量分析仪 (Intelligent Gravimetric Analyser IGA-003) 测量。恒温天平分辨率: 0.2 μg; 真空压力范围 10⁻⁷ kPa。测试前, 将约 50 mg 样品置于 IGA-003 样品槽中, 抽真空至 10⁻⁶ kPa, 于 120 °C 下脱气 12 h。待降至室温后, 开始吸附等温线的测量, 吸附温度为 25 °C。

2 结果与讨论

由于成矿过程中有许多伴生矿物, 杂质矿物会影响对坡缕石性能的研究。为保证实验数据客观反映坡缕石的性能特征, 本文采用两步法对样品进行提纯, 以确保样品的纯度^[14-15]。XRD 结果显示, 明光坡缕石原矿伴生有石英、白云石、菱铁矿与赤铁矿, 提纯后杂质得到有效去除, 主要显示坡缕石特征峰, 且未见明显变化, 这表明提纯过程并未影响坡缕石的晶体结构(图 1 A)。酸处理后, 坡缕石的 XRD 谱图中各主要衍射峰未见明显变化, 仅衍

射峰强度略微减弱, 说明此坡缕石样品耐酸性强、晶体较难破坏(图 1B)。

坡缕石经不同浓度 HCl 溶液处理后各元素的质量百分含量列于表 1, 从表中可知酸处理坡缕石化学组分发生明显变化, 八面体阳离子 Mg²⁺、Fe³⁺ 和 Al³⁺ 含量降低, 而四面体阳离子 Si⁴⁺ 含量升高。当 HCl 浓度较低为 0.5 ~ 1.0 mol/L 时, Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 MgO 含量下降趋势缓慢; 当 HCl 浓度大于 1 mol/L 时, Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 MgO 含量下降较快, 这说明在酸浓度大于 1 mol/L 时, 八面体组分淋失, 坡缕石晶体结构破坏加速^[16]。将不同浓度酸处理后坡缕石的八面体阳离子含量放在一起比较(图 2), 从图中可知酸活化后坡缕石结构中八面体阳离子减少量与溶出速率的顺序相同, 均为 Mg²⁺ > Fe³⁺ > Al³⁺。Corma 等^[17]认为 Mg²⁺ 占据坡缕石八面体中的孔道边缘部分因而较易被溶出。Augsburger 等^[18]用穆斯堡尔谱研究坡缕石时发现 Fe³⁺ 也位于八面体片边缘。而另一方面由离子的极化能力与静电强度均可比较出 3 种八面体离子与氧形成离子键的难易程度为 Mg-O < Fe-O < Al-O^[19] 所以 Mg²⁺ 与 Fe³⁺ 较 Al³⁺ 更快溶出。

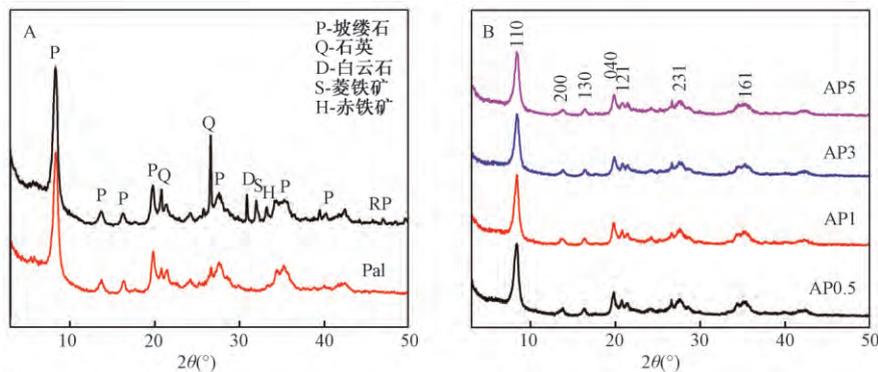


图 1 提纯前后坡缕石 (A) 与不同浓度酸活化坡缕石 (B) 的 XRD 图谱
 Fig.1. XRD patterns for palygorskites before and after purification (A) and palygorskites activated with different concentrations of hydrochloric acid (B).

表 1 酸活化坡缕石样品的元素分析结果 (w_B / %)

Table 1. XRF results of palygorskites activated with different concentrations of hydrochloric acid

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	烧失量	总和
RP	55.28	9.46	9.35	5.43	1.22	0.09	4.85	0.01	2.61	0.80	10.49	99.59
Pal	60.83	9.70	8.30	5.69	1.12	0.07	0.04	<0.01	0.46	0.66	10.90	97.68
AP0.5	61.75	9.59	8.22	5.37	1.09	0.07	<0.01	<0.01	0.10	0.68	10.67	97.45
AP1	62.02	9.64	8.20	5.37	1.09	0.07	<0.01	0.01	0.08	0.68	10.78	97.85
AP3	63.10	9.28	7.83	4.92	1.05	0.07	<0.01	<0.01	0.03	0.68	10.86	97.82
AP5	64.02	9.18	7.35	4.71	1.03	0.06	<0.01	<0.01	0.02	0.68	10.50	97.56

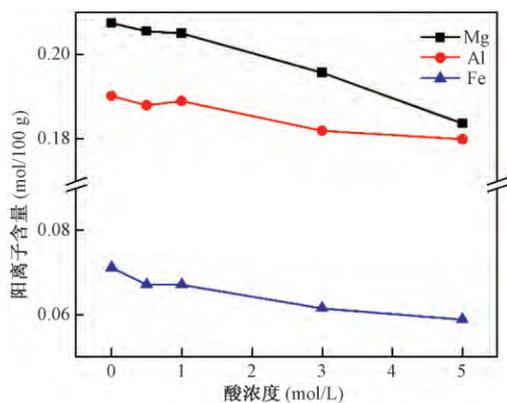


图2 酸活化坡缕石中八面体阳离子含量

Fig.2. Cation contents in palygorskites activated with different concentrations of hydrochloric acid.

酸活化坡缕石形貌的变化可从图3透射电镜图片得到,酸处理前Pal呈棒状,单根棒晶长约1 μm,直径约30 nm,棒晶聚集成棒晶束,含有米粒状杂质(图3A)。酸处理后坡缕石棒晶明显变短,杂质得以去除。AP1棒晶束略为弯曲,而制样过程溶剂的表面张力仅可能导致单根棒晶沿碳膜边缘出现躬形弯曲,因为坡缕石单晶具有一定弹性,但棒晶束不会因此而变弯,所以此时的现象说明坡缕

石的八面体溶出后,相应四面体还剩余在棒晶表面,这种外部进行的不同步溶出,内部并未反应,导致产生应力,引起棒晶束弯曲,这与陈天虎等^[20]研究结论一致。硅溶出后形成的无定型二氧化硅仍可保持原坡缕石棒状形貌(图3B和C)^[21]。

由于N₂分子直径约为0.364 nm,无法大量进入坡缕石的沸石孔道(0.37 nm×0.64 nm)内,仅少部分进入或嵌于孔道端口^[22],所以BET比表面积(S_{BET})、与微孔体积(V_{micro})均小于理论值,反映的是外表面及棒晶表面开放孔道的值。由表2可知,与原土相比,酸活化后坡缕石的S_{BET}比表面积、微孔比表面积S_{micro}、外比表面积S_{ext}、总孔容V_{total}和微孔孔容V_{micro}均增加。总体趋势显示各参数随酸化强度增加而增加,S_{BET}可增大1.44倍;S_{micro}增大2.1倍;虽然V_{total}只有略有增加,但V_{micro}显著增加,达到原样的4.6倍。究其原因,一方面,H⁺对部分八面体阳离子与少量四面体的溶解,导致坡缕石表面部分孔道开放,使N₂分子可以进入,从而使比表面积、孔体积增加;另一方面,酸去除碳酸盐等杂质,使棒晶束部分解离、聚集体逐渐分散,暴露出更多可被N₂分子吸附的外表面。

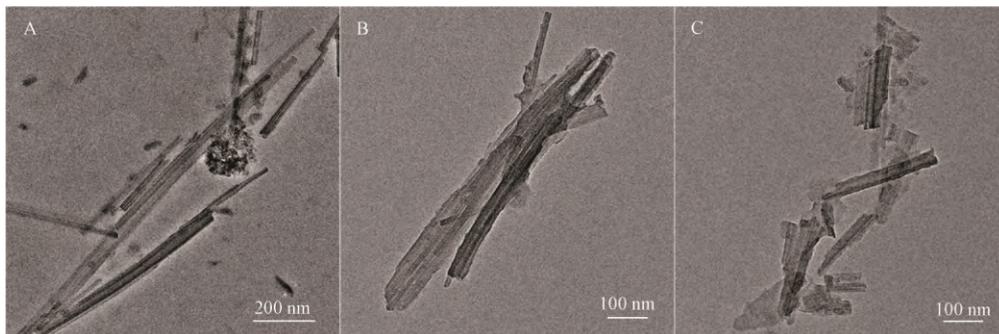


图3 酸活化坡缕石样品的TEM图: A-Pal; B-AP1; C-AP3

Fig.3. TEM images of palygorskites activated by different concentrations of hydrochloric acid: A-Pal; B-AP1; C-AP3.

表2 酸活化坡缕石样品的孔结构参数

Table 2. Textural characteristics of palygorskite activated with hydrochloric acid

样品	S _{BET} /(m ² /g)	S _{micro} /(m ² /g)	S _{ext} /(m ² /g)	V _{total} /(cm ³ /g)	V _{micro} /(cm ³ /g)	APD/nm
Pal	228	48	180	0.442	0.012	7.9
AP0.5	250	64	186	0.457	0.018	7.5
AP1	271	53	218	0.501	0.018	7.6
AP3	273	88	185	0.466	0.030	6.8
AP5	329	101	228	0.554	0.055	7.0

注: S_{micro}由t-plot法计算; S_{ext}=S_{BET}-S_{micro}; V_{total}以相对压力0.97处的吸附量计算。

坡缕石晶体内部纳米孔道、棒晶、棒晶束间杂乱无序的堆叠形成丰富的多级孔隙, 所以采用非线性密度泛函法 (NLDFT) 评估样品的孔径分布, 该方法不受毛细凝聚的影响, 适用于整个微孔和介孔范围^[23]。由孔径分布可知(图 4) 坡缕石的孔隙包含微孔和介孔 2 个部分。微孔部分集中在 0.5~1.3 nm, 这是坡缕石表面缺陷、棒晶束内部颗粒间的空隙; 介孔部分, 范围较宽、分布在整个介孔段, 是由棒晶间、棒晶束间的杂乱堆积而形成。随酸浓度的增加, 微孔与介孔体积均明显增加, 但最可几孔径大小未发生改变, 说明酸浓度的增加并不影响主要孔径的变化, 只是导致所测比表面积与孔体积增加。

图 5 为样品在 25 °C 对苯的静态吸附等温线, 样品均表现出 IV 型吸附等温线特点, 苯分压由低到高的过程中, 吸附量经历快速增加-缓慢增加-迅速上升。有机分子与吸附剂的相互作用主要受以下影响: 吸附剂比表面积和孔径分布、表面官能团、吸附质的性质和吸附温度等^[24]。虚线框中是等温线在低压区的放大图, 从中可以看出低压区内苯吸附量快速增加, $p/p_0 = 0.1$ 时, AP5 的苯吸附量(0.54 mmol/g) 比 Pal(0.40 mol/g) 提高了 35.2%, 这主要是苯分子在微孔孔道内的孔填充作用, 此时苯分子浓度很低, 主要是苯分子与吸附剂表面的作用占主导^[25], 也归因于 AP5 样品具有最高的 V_{micro} , 与样品的 V_{micro} 大小顺序一

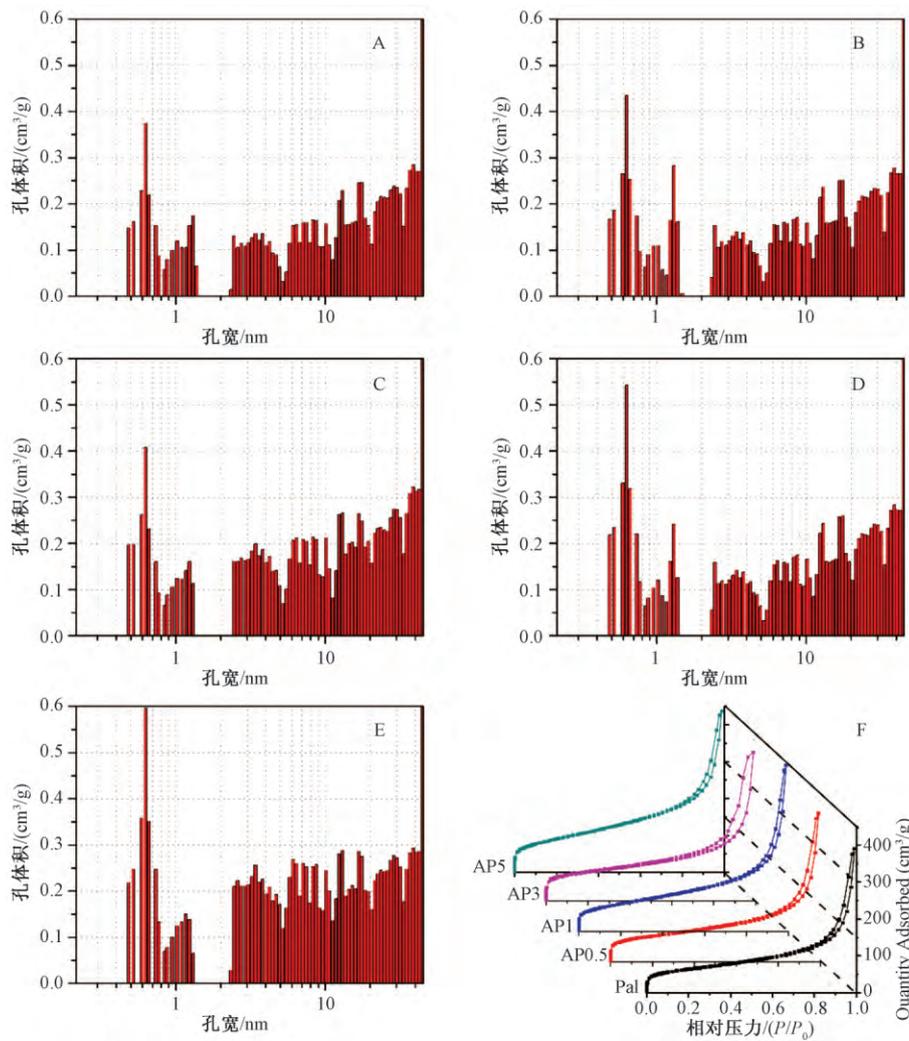


图 4 酸活化坡缕石样品的孔径分布: A-Pal B-AP0.5 C-AP1 D-AP3 E-AP5 与 F-氮气吸附-脱附等温线

Fig.4. Pore size distribution patterns and nitrogen adsorption-desorption isotherms of palygorskites activated with different concentration of hydrochloric acid: A-Pal; B-AP0.5; C-AP1; D-AP3; E-AP5.

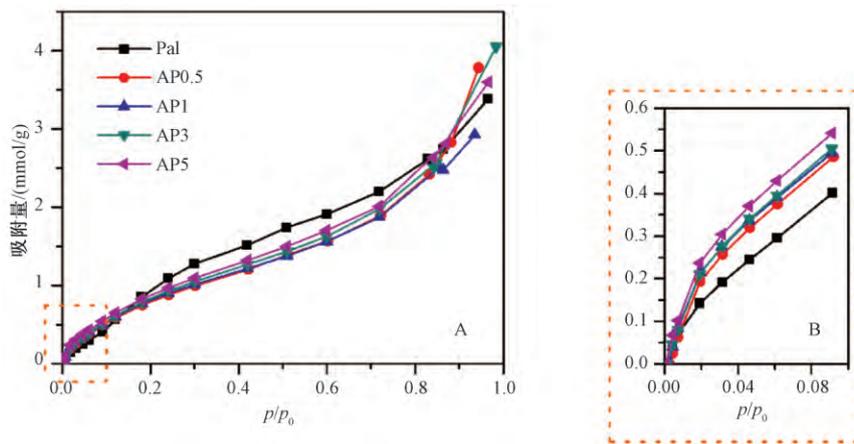


图 5 酸活化坡缕石样品在 25 °C 下对苯的吸附等温线

Fig.5. Adsorption isotherms of benzene at 25 °C by palygorskites activated with hydrochloric acid.

致^[26]。中压段,有机分子吸附平衡后,由单层吸附逐渐转变为吸附质间的多层吸附,介孔有利于气体的快速扩散,然而酸化后样品的吸附量却低于未酸化样品,说明此时比表面积与孔容不是主要影响吸附的原因,坡缕石表面有大量非极性的 Si-O-Si 基团,而酸处理时 H⁺使表面产生更多的 Si-O 断键形成的极性的 Si-OH 而具有较强吸水性,对于非极性苯分子作用力, Si-O-Si 的亲合力更强,所以苯吸附量更多^[27]。高压阶段,酸活化样品的吸附量迅速增加,虽然终点压力 p/p_0 都只是趋近 1,而没有达到相等的值,但仍可看出酸处理的样品明显有利于对苯的吸附,苯吸附量分别为 Pal: 3.38、AP0.5: 3.79、AP1: 2.92、AP3: 4.05、AP5: 3.60 mmol/g, AP3 比 Pal 苯吸附量提高了 19.9%,此时起主导作用的是介孔及部分大孔的毛细凝聚^[28]。

3 结 论

本文通过研究盐酸活化坡缕石,考察其结构的改变及对典型挥发性有机物苯的吸附性能,得到以下几点认识。

(1) 明光坡缕石抗酸性较强,随酸浓度的增加,晶体结构未受明显影响, BET 比表面积、孔容等均明显增加,但最可几孔径大小保持不变。

(2) 酸化坡缕石对苯的吸附在低压区与高压区增强,而中压区无促进作用。

(3) 低浓度 VOCs 气体的吸附受材料的孔结

构、表面性质及其与气体的亲和性等多种因素影响。

(4) 本研究工作为低浓度 VOCs 气体吸附材料的研制提供了一定借鉴。

参 考 文 献:

- [1] 钱易,唐孝炎. 环境保护与可持续发展[M]. 北京: 高等教育出版社,2000.
- [2] Liu Y, Shao M, Fu L L, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: part I[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25): 6247-6260.
- [3] Yuan B, Shao M, Lu S H, et al. Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(15): 1919-1926.
- [4] 朱利中,苏玉红. 苯蒸气在有机膨润土上的吸附行为研究[J]. *环境科学学报*, 2001, 21(6): 669-673.
- [5] 林小琴,王钺博,朱建喜,等. 酸化蒙脱石对挥发性有机物的吸附研究[J]. *矿物学报*, 2015, 35(3): 281-287.
- [6] 赵杏媛,张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 上海: 海洋出版社,1990.
- [7] Bradley W F. The structural scheme of attapulgite [J]. *American Mineralogist*, 1940, 25(6): 405-410.
- [8] lvarez A, Santaren J, Esteban-Cubillo A, et al. *Development in Palygorskite-Sepiolite* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2011: 281-298.
- [9] 熊毅. 土壤胶体(第二册): 土壤胶体研究法[M]. 北京: 科学出版社,1985: 86-96.
- [10] Komadel P, Madejová J. Acid activation of clay minerals [A]. Faiza B, Gerhard L. *Developments in Clay Science* [M].

- Amsterdam: Elsevier, 2013: 385-409.
- [11] 张媛,尹建军,王文波,等. 酸活化对甘肃会宁凹凸棒石微观结构及亚甲基蓝吸附性能的影响[J]. 非金属矿, 2014, 37(2): 58-62.
- [12] Eloussaief M, Benzina M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1-3): 753-757.
- [13] Zhang Z F, Wang W B, Kang Y R, et al. Tailoring the properties of palygorskite by various organic acids via a one-pot hydrothermal process: a comparative study for removal of toxic dyes [J]. *Applied Clay Science*, 2016, 120: 28-39.
- [14] 关毅,王辉,尚君强,等. 坡缕石提纯和活化方法研究与应用[J]. 材料导报网刊, 2006(2): 43-46.
- [15] 代伟伟,刘义新. 安徽明光凹凸棒土盐酸改性前后的矿物学特征及其孔结构[J]. 矿物学报, 2005, 25(4): 393-398.
- [16] 易发成,刘谏,冯启明. 坡缕石粘土的酸活化研究[J]. 矿产综合利用, 1996(6): 19-26.
- [17] Corma A, Mifsud A, Sanz E. Kinetics of the acid leaching of palygorskite: influence of the octahedral sheet composition [J]. *Clay Minerals*, 1990, 25(2): 197-205.
- [18] Augsburger M S, Strasser E, Perino E, et al. FTIR and mössbauer investigation of a substituted palygorskite: silicate with a channel structure [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1998, 59(2): 175-180.
- [19] 蔡元峰. 链层状矿物——坡缕石的酸溶解、吸附和解吸附的表面矿物学机理 [D]. 南京: 南京大学(博士论文), 2004.
- [20] 陈天虎,徐晓春,岳书仓. 苏皖凹凸棒石粘土纳米矿物学及地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 147-160.
- [21] Cases J M, Grillet Y, François M, et al. Evolution of the porous structure and surface area of palygorskite under vacuum thermal treatment [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1991, 39(2): 191-201.
- [22] Myriam M, Suárez M, Martín-Pozas J M. Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1998, 46(3): 225-231.
- [23] Zhu H Y, Cool P, Vansant E F. Deriving pore size distributions of solids with both micro- and mesopores from comparison plots [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2004, 154: 1456-1463.
- [24] Breus I P, Mishchenko A A. Sorption of volatile organic contaminants by soils (a review) [J]. *Eurasian Soil Science*, 2006, 39(12): 1271-1283.
- [25] Delage F, Pré P, Le Cloirec P. Mass transfer and warming during adsorption of high concentrations of VOCs on an activated carbon bed: experimental and theoretical analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(22): 4816-4821.
- [26] Lillo-Ródenas M A, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations [J]. *Carbon*, 2005, 43(8): 1758-1767.
- [27] Wang Y B, Su X L, Xu Z, et al. Preparation of surface-functionalized porous clay heterostructures via carbonization of soft-template and their adsorption performance for toluene [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 363: 113-121.
- [28] 近藤精一,石川达雄,安部郁夫. 吸附科学[M]. 李国希译. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2006: 57-96.