

高分子吸附树脂对 VOCs 的动态吸附及其穿透模型

殷 操¹, 卢晗锋², 王 罡³, 顾勇义¹, 黄海凤¹

(1. 浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032; 2. 浙江工业大学 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032; 3. 杭州经济技术开发区 建设(环保)局, 浙江 杭州 310018)

摘要:采用溶剂热法制备介孔聚二乙烯基苯(PDVB)树脂,考察了甲苯质量浓度、吸附温度和 VOC 种类对 PDVB 动态吸附过程及其性能的影响,并对其吸附等温线和穿透曲线分别进行数学拟合。结果表明:PDVB 比表面积和孔容分别达 $1\ 219.1\ \text{m}^2/\text{g}$ 和 $1.2\ \text{cm}^3/\text{g}$,其对甲苯的吸附等温线均属于典型的 I 型,相较于 Langmuir, Freundlich 吸附等温方程对等温线的拟合度更高;在不同温度和不同 VOCs 质量浓度的实验条件下, Yoon-Nelson 模型对 PDVB 床层动态吸附穿透曲线均能进行很好拟合,从实验数据中得出的模型参数能够较好描述动态吸附过程,也能准确地预测各条件下的吸附穿透曲线。

关键词:PDVB; VOCs; 动态吸附; 穿透模型

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:1006-4303(2012)04-0422-06

The dynamic adsorption and breakthrough model of polymer resin for VOCs

YIN Cao¹, LU Han-feng², WANG Gang³, GU Yong-yi¹, HUANG Hai-feng¹

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;

2. State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology,

Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;

3. Construction Environmental Protection Agency, Hangzhou Economic-Technical Development Zone, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Polydivinylbenzene (PDVB) resin with mesopore was synthesized by solvothermal method, the process and property of dynamic adsorption of VOCs in different conditions (different inlet concentration, temperature and VOCs) were studied. Moreover, its adsorption isotherm and breakthrough curves were simulated with models separately. The results show that the BET surface and pore volume of PDVB were $1\ 219.1\ \text{m}^2/\text{g}$, $1.2\ \text{cm}^3/\text{g}$. Compared to Langmuir equation, its adsorption isotherms of toluene belonging to type I isotherms can be correlated with Freundlich equation better. Under the experimental conditions, the Yoon-Nelson model was found to fit the breakthrough curves well, and the model parameters obtained from the experimental data not only describe the adsorption process very well but also predict the breakthrough curves correctly.

Key words: PDVB; VOCs; dynamic adsorption; breakthrough model

石油化工、化学制剂等行业会排放大量挥发性有机化合物(VOCs),这对自然环境和人体健康造成严重威胁^[1],对这类有毒有害气体工业上广泛采用吸附技术进行治理^[2-5]。活性炭和沸石分子筛作为

收稿日期:2011-04-15

基金项目:浙江省科技厅重大专项资助项目(2007C13042);浙江省自然科学基金资助项目(Y5090202)

作者简介:殷操(1985—),男,湖北襄阳人,硕士研究生,研究方向为大气污染控制, E-mail:yczjut@163.com. 通信作者:黄海凤教授, E-mail:hhf66@zjut.edu.cn.

普遍使用的 VOCs 吸附剂^[6-7],存在孔径较小(<2 nm)、强吸湿性等特点^[8-10],导致其在工业应用中易燃易爆、再生困难(其脱附温度一般要在 250 °C 以上)和对大分子吸附具有局限性等^[11]. 为此,亟须对其他具有吸附潜力的吸附剂进行系统研究和开发应用. 吸附树脂作为高分子聚合物吸附剂,由于具有物理化学性质稳定、化学结构和孔结构可调、容易脱附等特点,已被广泛运用于去除水溶液中有机污染物的吸附研究^[12-14],但其在吸附 VOCs 方面的应用研究不多^[15-16]. 聚二乙烯基苯(PDVB)材料作为吸附树脂的一种,具有的大比表面积、特有的孔道结构和超强疏水性使其表现出巨大的吸附潜力^[17],笔者采用溶剂热法制备吸附树脂 PDVB,通过 BET 手段表征其结构特征,分别在 288. 15, 303. 15, 318. 15, 333. 15 K 温度下,对其动态吸附甲苯等温线进行研究,并分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对其进行拟合,从而更好地描述 PDVB 吸附 VOC 分子的行为. 同时,运用 Yoon-Nelson 模型对各工况条件下(不同温度、质量浓度和不同种类 VOCs)的动态吸附穿透曲线进行拟合和预测,从而为 PDVB 对 VOCs 的吸附应用提供理论和应用参考.

1 材料与方法

1.1 材料

二乙烯基苯(DVB, Sigma-Aldrich); 偶氮二异丁腈(AIBN, 上海试四赫维化工有限公司, CP); 四氢呋喃(THF, 国药集团化学试剂有限公司, AR); 甲苯、邻二甲苯、均三甲苯(衢州巨化试剂有限公司, CP).

1.2 吸附剂合成

采用溶剂热方法合成^[17]. 将 2 g DVB 溶解于 40 mL THF 中,再加入 0. 05 g AIBN,室温下搅拌 4 h,然后移入聚四氟乙烯内衬的晶化釜,110 °C 晶化 48 h 后,冷却,待四氢呋喃自然挥发后,得到 PDVB.

1.3 吸附剂表征

吸附剂的比表面积和孔容在 Micromeritics ASAP2020C 型吸附仪上测定. 样品的比表面积和孔径分布采用 BET 法,用氮气作吸附质.

1.4 动态吸附 VOCs

整个吸附系统由 VOCs 发生器、气体流量控制系统、吸附床等组成^[18]. 吸附剂经筛分后成型为 20—30 目的颗粒状样品;取 1 g 样品装入吸附床层,PDVB 在 150 °C 下用空气脱附 2 h,除去吸附剂中的水汽和少量有机物;最后使用空气为载气,分为 2

路,一路气进入 VOCs 发生器,另一路为稀释气,通过调节 2 路气的流量来控制进入吸附剂的 VOCs 质量浓度. 吸附量通过吸附曲线积分计算得出,计算公式为

$$q = \frac{FC_0 \cdot 10^{-9}}{W} \left(t_s - \int_0^{t_s} \frac{C_i}{C_0} dt \right)$$

式中: q 为单位质量吸附剂对 VOCs 的平衡吸附量, g/g; F 为气体总流速, mL/min; C_i 为吸附 i min 后出口 VOCs 质量浓度, mg/m³; C_0 为 VOCs 入口气体质量浓度, mg/m³; W 为吸附剂的填充量, g; t 为吸附时间, min; t_s 为吸附平衡时间, min.

2 结果与讨论

2.1 PDVB 结构性质表征

图 1 为所合成样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线. 由图 1(a)可看出为典型的 IV 型吸附等温线,且在中压段出现一个明显的滞后环^[19],这说明所合成吸附剂内存在介孔区域. 从图 1(b)也可以看出介孔区域的存在,孔径分布主要集中于 4 nm 左右.

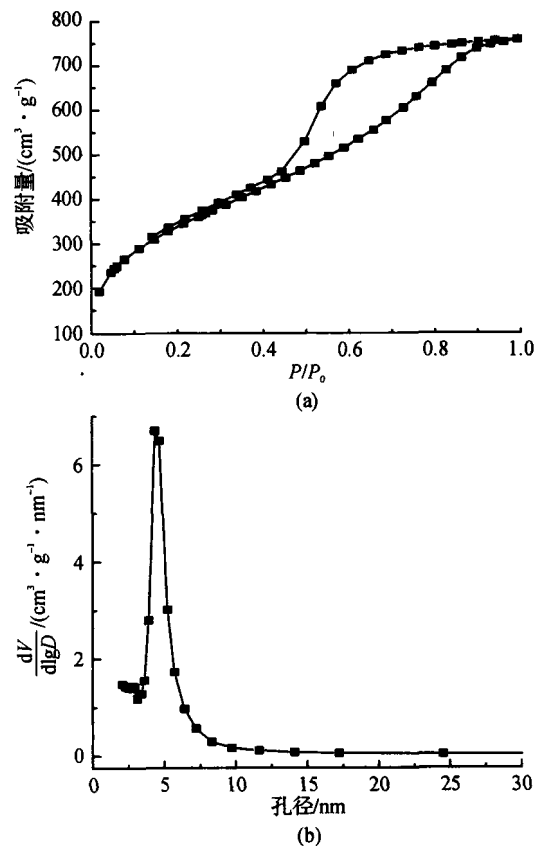


图 1 PDVB 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution for PDVB

表 1 给出了 PDVB 吸附树脂的结构参数,PDVB 树脂比表面积和孔容都较大,分别达到 1 219. 1 m²/g

和 1.2 cm³/g,表明介孔吸附剂 PDVB 存在较大的吸附潜能;其平均孔径为 3.9 nm,这与图 1(b)孔径分布相一致.

表 1 PDVB 的结构特征

Table 1 Structural characteristics of PDVB

吸附剂	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{micro}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{pore}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{micro}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D_{pore}/nm
PDVB	1 219.1	56.8	1.2	0	3.9

2.2 甲苯动态吸附等温线拟合

质量空速为 30 000 mL/(h · g)条件下,分别在 288.15, 303.15, 318.15, 333.15 K 下测量甲苯在 PDVB 上的吸附量,绘出吸附等温线,如图 2 所示.从图 2 中可以看出:在实验质量浓度范围内,不同温度的吸附等温线均属于 I 型.在同一质量浓度下,随着温度的升高,吸附量逐渐减少,说明降低温度有利于吸附,吸附过程放热,PDVB 对甲苯的吸附为物理吸附;在同一温度下,随着质量浓度的增大,吸附量均呈现增大的现象.为了更好地对吸附过程进行描述,选择两种经典吸附模型 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对实验数据进行模拟研究.

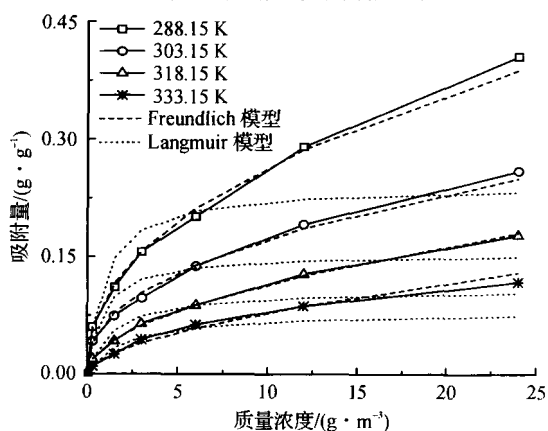


图 2 不同温度下 PDVB 的吸附等温线和拟合曲线

Fig. 2 The experimental and simulated adsorption isotherms of PDVB in different temperature

Langmuir 吸附等温方程式是运用最为广泛,并能较好适用于 I 型吸附等温线的理论公式^[20-21]为

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (1)$$

式中:q 为吸附平衡时,单位量吸附剂所吸附的吸附质量, g/g; q_m 为最大吸附量, g/g; C 为平衡时 VOCs 气体质量浓度, mg/m³; K_L 为常数. 根据实

验数据,以 1/q 对 1/C 进行线性拟合,拟合曲线如图 2 所示,模型各参数值见表 2.由表 2 可以看出:随着温度的升高,q_m 值相应逐渐减小,表明随着温度的升高其吸附容量相应降低,这也与实验数据相一致.同时发现在温度较高时,其相关系数 R² 值更高,318.15 K 时达到 0.960 2,333.15 K 时达到 0.977 3,说明温度较高时,Langmuir 吸附等温方程对吸附等温线的拟合程度更高,这是因为在温度较高时,只有吸附剂表面上的强吸附位才能有效捕捉吸附质分子,造成吸附剂孔道表面覆盖率较低,而 Langmuir 吸附等温方程正是基于单分子层吸附的理论公式,覆盖率越低,其对吸附等温线的吻合度越高^[22].

Freundlich 吸附等温方程是对 I 型吸附等温线所提出的一种经验方程式^[21,23]为

$$q = K_F C^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

式中:q 为吸附平衡时,单位量吸附剂所吸附的吸附质量, g/g; C 为吸附平衡时 VOCs 气体质量浓度, mg/m³; K_F, n 均是温度有关的常数,其中 K_F 与吸附剂的吸附容量相关,1/n 反映了吸附力的强弱.根据 PDVB 在不同温度下对甲苯的平衡吸附数据,以 lgq 对 lgC 进行线性回归,得到各模型参数值,如表 2 所示.随着温度升高,K_F 逐渐减小,n 值逐渐升高,这说明甲苯与 PDVB 孔道表面的吸附力随温度升高而降低,导致吸附容量减小,这与 Langmuir 吸附等温方程所得结论相一致,与实验结果也相吻合.

从模型的相关系数 R² 值可以看出:Freundlich 对实验数据的线性相关性要好于 Langmuir,对不同温度下等温线的相关性均在 0.99 以上,同时从图 2 所绘出的两种模型拟合曲线也可以明显看出:Freundlich 对实验数据的拟合程度更高,这说明 Freundlich 吸附等温方程更加适用于描述 PDVB 对低质量浓度甲苯分子的吸附行为.

表 2 不同温度下的吸附等温线拟合参数

Table 2 The parameters of simulated adsorption isotherms of PDVB in different temperature

吸附质	T/K	Langmuir 模型参数			Freundlich 模型参数		
		q _m	K _L	R ²	K _F	n	R ²
甲苯	288.15	0.240 8	0.001 1	0.920 4	0.004 8	2.295 2	0.996 3
	303.15	0.154 6	0.001 2	0.898 3	0.003 6	2.378 1	0.994 0
	318.15	0.109 4	0.000 7	0.960 2	0.001 0	1.947 0	0.999 2
	333.15	0.080 6	0.000 5	0.977 3	0.000 4	1.741 6	0.992 1

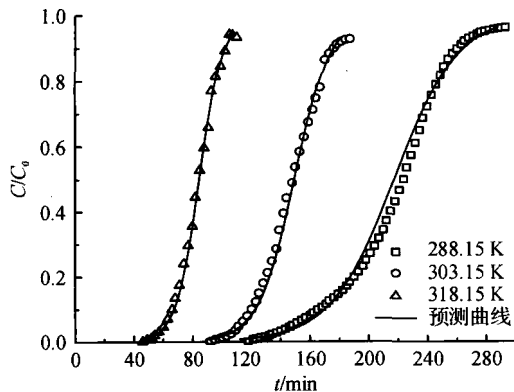
2.3 甲苯动态吸附穿透曲线拟合

在质量空速为 30 000 mL/(h·g)条件下,分别对甲苯在不同质量浓度和温度条件下进行动态吸附穿透实验,所得吸附穿透曲线如图 3 所示.由图 3 可以看出:在同一质量浓度下,随着吸附温度的升高,吸附穿透曲线逐渐前移;同时由图 3 对比也可以看出:在同一温度下,随着入口甲苯质量浓度的升高,PDVB 床层被穿透的时间在逐渐缩短.

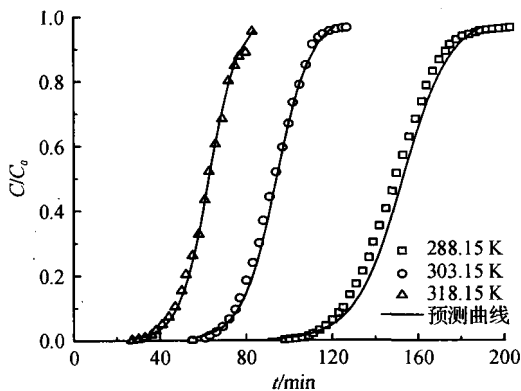
为了能对吸附工艺进行更好的设计,了解出口气体质量浓度与时间的关系,对穿透曲线的预测显得十分必要^[24-25].Yoon 和 Nelson 已提出理论吸附穿透模型,不需要吸附剂、吸附质及吸附床层等参数^[23],简单实用,其模型公式为

$$t = \tau + \frac{1}{K'} \ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) \quad (3)$$

式中: t 为穿透时间, min; τ 为穿透一半所需的时间, min; K' 为吸附速率常数; C 和 C_0 分别为进口和出口 VOCs 气体质量浓度, mg/m^3 . 如果理论模型和实验数据能准确地拟合,那么 $\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right)$ 与吸附时间 t 之间的曲线图应该是一条直线,根据直线与坐标轴的交点和直线斜率便可以得到 τ 和 K' ,进一步理论计算得到出口气体质量浓度与吸附时间的关系,得到吸附穿透预测曲线,为实际的工程应用提供理论依据.



(a) $C_0=1\ 500\ \text{mg}/\text{m}^3$



(b) $C_0=3\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$

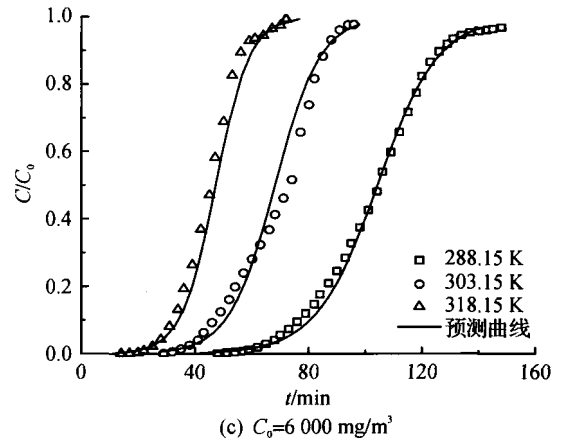


图 3 不同温度下甲苯的吸附穿透曲线和预测曲线

Fig. 3 Experimental and predicted breakthrough curves of toluene with different temperature

根据甲苯在 PDVB 上的穿透实验数据,采用该模型对数据进行拟合,所得参数值如表 3 所示.拟合所得到的相关系数 R^2 值均处于 0.95 以上,吻合程度较高.由表 3 中模型参数值可明显看出:随着温度的升高或质量浓度的增大, K' 值均增大,分析认为温度升高,使 VOC 分子具有更高的动能;而入口气体质量浓度增加,质量浓度梯度加大,两种条件均使甲苯分子在孔道内的扩散加速,从而使甲苯在 PDVB 孔道内的吸附速率得到提高.

表 3 不同条件下的 K' 和 R^2 值

Table 3 Values of K' and R^2 at different conditions

T/K	质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	τ/min	K'/min^{-1}	R^2
288.15	1 500	218	0.046 4	0.992 3
	3 000	153	0.090 0	0.970 5
	6 000	104	0.093 4	0.987 9
303.15	1 500	149	0.082 0	0.990 9
	3 000	94	0.123 5	0.986 6
	6 000	68	0.126 1	0.977 0
318.15	1 500	85	0.126 4	0.992 4
	3 000	63	0.146 1	0.992 8
	6 000	47	0.169 0	0.950 1

根据 PDVB 在不同质量浓度和温度下的 K' 和 τ 值,可以由式(3)计算出预测值,分别从 PDVB 吸附甲苯 1/2 穿透时间 τ , 1/10 穿透时间 t_1 ($C/C_0 = 0.1$) 和饱和时间 t_2 ($C/C_0 = 0.9$) 三个时间点与实验值进行比较.由表 4 数据对比可以看出:实验值和理论值的相关性较好,同时根据模型参数所绘制的预测曲线(图 3),与实验吸附穿透曲线吻合度很高,这都说明 Yoon-Nelson 吸附模型对高分子吸附树脂 PDVB 在不同温度、不同质量浓度条件下动态吸附甲苯过程均能进行较好的拟合.

表 4 Yoon-Nelson 模型参数理论值和实验值比较

Table 4 Comparison between the parameters of Yoon-Nelson model and experimental data

T/K	质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	τ/min		t_1/min		t_2/min	
		实验值	理论值	实验值	理论值	实验值	理论值
288.15	1 500	224	218	167	170	261	264
	3 000	150	153	128	125	173	176
	6 000	105	104	76	80	126	127
303.15	1 500	149	149	120	123	177	176
	3 000	93	94	75	76	111	113
	6 000	73	68	46	50	85	84
318.15	1 500	84	85	66	67	102	101
	3 000	62	63	47	48	80	77
	6 000	46	47	31	33	56	60

2.4 二甲苯、三甲苯动态吸附穿透曲线拟合

为进一步了解 Yoon-Nelson 模型对其它 VOCs 在 PDVB 床层上的动态吸附穿透曲线的相关程度, 分别以邻二甲苯和均三甲苯为探针分子, 在质量空速为 30 000 mL/(h · g), 床层温度为 303.15 K 的条件下, 进行吸附穿透实验和穿透曲线模拟, 拟合结果如表 5 所示。

表 5 不同 VOCs 的 K' 和 R^2 值

Table 5 Values of K' and R^2 of different VOCs

T/K	质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	吸附质	τ/min	$K'/$ (min^{-1})	R^2
303.15	1 500	甲苯	149	0.082 0	0.990 9
		邻二甲苯	434.24	0.023 3	0.973 2
		均三甲苯	608.79	0.015 7	0.994 3

由表 5 和图 4 可知: 模拟方程相关系数 R^2 较高, 预测曲线也能与实验曲线较好吻合, 说明 Yoon-Nelson 模型能对 PDVB 床层的吸附穿透曲线进行很好的模拟, 模拟过程不会受到吸附质种类的影响; 同时也发现, 随着吸附质分子动力学直径的增大(甲苯(邻二甲苯(均三甲苯)), 其 K' 出现相应减小的规律, 这是因为吸附质分子直径增大, 其所受到的孔壁

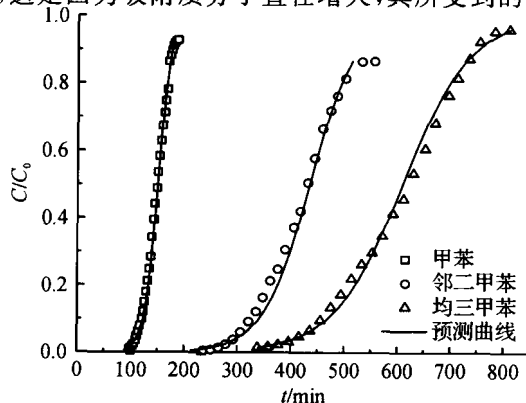


图 4 不同 VOCs 的吸附穿透曲线和预测曲线

Fig. 4 Experimental and predicted breakthrough curves with different VOCs

叠加作用力增强^[26], 在吸附过程中的扩散效应愈发显著, 导致吸附速率降低, 这点从图 4 吸附穿透曲线逐渐变缓这一现象也可以得到说明。

3 结 论

采用溶剂热法制备具有介孔结构的高分子吸附树脂 PDVB, 比表面积和孔容分别达 1 219.1 m^2/g 和 1.2 cm^3/g ; 在质量浓度 0~6 000 mg/m^3 范围内, PDVB 在不同温度下对甲苯的吸附等温线均属于 I 型; 分别用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程对其进行模拟, 发现 Freundlich 方程的相关系数 R^2 值高于 Langmuir, 且均在 0.99 以上, 更适用于描述甲苯在 PDVB 上的吸附行为; 运用 Yoon-Nelson 模型, 对 PDVB 床层在不同温度和不同 VOCs 质量浓度条件下的动态吸附穿透曲线进行拟合, 方差均在 0.95 以上, 能通过模型参数对穿透曲线进行很好预测, 从而为 PDVB 对 VOCs 的吸附应用提供理论和应用参考。

参考文献:

- [1] FAISAL I K, ALOKE K G. Removal of volatile organic compounds from polluted air[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2000, 13(6): 527-545.
- [2] 岑超平, 陈定盛, 蓝如辉, 等. 吸收法脱除甲苯废气的实验研究[J]. 环境工程, 2007, 25(6): 40-42.
- [3] 黄立维, 谭天恩, 施耀. 高压脉冲电晕法治理有机废气实验研究[J]. 环境污染与防治, 1998, 25(1): 4-7.
- [4] 卢晗锋, 黄海凤, 刘华彦, 等. Cu-Mn-O 制备条件对其催化燃烧甲苯性能的影响[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(5): 26-28.
- [5] NIKOLAJSSEN K, KIWI-MINSKER L, RENKEN A. Structured fixed-bed adsorber based on zeolite/sintered metal fibre for low concentration VOC removal[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2006, 84(7): 562-568.
- [6] WU Cheng-yuan, CHUNG T W, YANG T C K, et al. Dy-

- amic determination of the concentration of volatile alcohols in a fixed bed of zeolite 13X by FT-IR[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(2): 893-898.
- [7] KIM K J, KANG C S, YOU Y J, et al. Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons[J]. *Catalysis Today*, 2006, 111(3/4): 223-228.
- [8] GUILLEMOT M, MIJOIN J, MIGNARD S, et al. Volatile organic compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 75(3/4): 249-255.
- [9] ILIYAS A, ZAHEDI-NIAKI M H, EIC M, et al. Control of hydrocarbon cold-start emissions: A search for potential adsorbents[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 102(1/2/3): 171-177.
- [10] PIRES J, CARVA A. Adsorption of volatile organic compounds in Y zeolites and pillared clays[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 43(3): 277-287.
- [11] ZHAO X S, MA Q, LU G Q. VOC removal: comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon[J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(6): 1051-1054.
- [12] 张海珍, 陆光华, 黎振球. 大孔树脂对苯酚的吸附研究[J]. *水处理技术*, 2009, 35(1): 67-70.
- [13] 官杰, 陈明清, 倪忠斌, 等. 聚苯乙烯基多孔树脂的制备及其吸附性能[J]. *江南大学学报: 自然科学版*, 2008, 7(6): 719-724.
- [14] 张龙, 吴伟, 李爱民. 吸附法处理水体中溶解性有机物的研究进展[J]. *离子交换与吸附*, 2009, 25(1): 91-96.
- [15] 李启芬, 龙超, 刘鹏, 等. 吸附树脂和活性炭对气体中苯的吸附研究[J]. *离子交换与吸附*, 2009, 25(2): 137-144.
- [16] LIU Peng, LONG Chao, QIAN Hong-ming, et al. Synthesis and application of a hydrophobic hypercrosslinked polymeric resin for removing VOCs from humid gas stream[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2009, 20(4): 492-495.
- [17] ZHANG Yong-lai, WEI Shu, LIU Fu-jian, et al. Superhydrophobic nanoporous polymers as efficient adsorbents for organic compounds[J]. *Nano Today*, 2009, 4(2): 135-142.
- [18] 黄海凤, 褚翔, 卢哈锋, 等. 两种介孔分子筛动态吸附 VOCs 的研究[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(4): 442-447.
- [19] 徐如人, 庞文琴. *分子筛与多孔材料化学*[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [20] TSAI W T, CHANG C Y, HO C Y, et al. Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-dichloro-1-fluoroethane on activated carbons[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 69(1): 53-66.
- [21] KOPAC T, KOCABAS S. Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for sulfur dioxide adsorption on silica gel[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2002, 41(3): 223-230.
- [22] 郝吉明, 马广大著. *大气污染控制工程*[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 268-273.
- [23] TSAI W T, CHANG C Y, HO C Y, et al. Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-dichloro-1-fluoroethane on granular activated carbon and activated carbon fiber[J]. *Separation Science and Technology*, 2000, 35(10): 1635-1650.
- [24] MURILLO R, GARCIA T, AYLON E, et al. Adsorption of phenanthrene on activated carbons: breakthrough curve modeling[J]. *Carbon*, 2004, 42(10): 2009-2017.
- [25] PAN B C, MENG F W, CHEN X Q, et al. Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 124(1/2/3): 74-80.
- [26] 辛勤, 罗孟飞. *现代催化研究方法*[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 5-7.

(责任编辑: 陈石平)