高分子树脂与介孔分子筛吸附-脱附 VOCs 性能对比

黄海凤[1],顾勇义[1],殷 操[1],周春何[2],卢晗锋[3*] (1.浙江工业大学生物与环境工程学院,浙江 杭州 310014；2.丽水市环境监测站,浙江 丽水 323000；3.浙江工业大学化学工程与材料科学学院,催化反应工程研究所,浙江 杭州 310014)

摘要：采用溶剂热法制备介孔聚二乙烯基苯(PDVB)树脂,并以介孔分子筛 MCM-41、SBA-15 为参照,从吸附-脱附甲苯、邻二甲苯、均三甲苯性能和高湿度下的疏水性能方面对其进行对比研究.结果表明,PDVB 具有最大的比表面积 1219.1m^2/g,其对低浓度甲苯吸附量约为介孔分子筛的 2 倍,同时吸附性能几乎不受水汽影响.随着 VOCs 分子尺寸增加,3 种吸附剂对 VOCs 的饱和吸附量均有所增加,但 PDVB 的穿透吸附量明显高于分子筛.热重分析表明,在 200℃以下 3 种吸附剂上吸附的有机分子均能脱附完全,具有优良的脱附再生性能.

关键词：聚二乙烯基苯(PDVB)；介孔分子筛；VOCs；吸附/脱附

中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2012)01-0062-07

The adsorption-desorption performance of volatile organic compounds(VOCs) onto polymer resin and mesoporous molecular sieves. HUANG Hai-feng[1], GU Yong-yi[1], YIN Cao[1], ZHOU Chun-he[2], LU Han-feng[3*] (1.College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014,China；2.Lishui Environmental Monitoring Station, Lishui 323000, China；3.Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2012,32(1)：62~68

Abstract：Polydivinylbenzene(PDVB) resin with mesopore was synthesized by solvothermal method. Its hydrophobicity in high humidity and adsorption-desorption of toluene, o-xylene and mesitylene were investigated, and were compared with those of the mesoporous molecular sieves (MCM-41 and SBA-15). PDVB resin had a maximum surface area of 1219.1 m^2/g. The adsorption capacity of toluene on PDVB was about twice as that of the mesoporous molecular sieves. Furthermore, its adsorption property was not affected by the presence of water vapour. For the three adsorbents tested, the amount of typical VOCs adsorbed increased with the increasing of the sizes of VOCs molecules. The breakthrough adsorption capacity of VOCs on PDVB was significantly higher than that of the mesoporous materials. TGA results showed that the adsorbed VOCs on all three adsorbents desorbed completely below 200℃, demonstrating their good desorption property.

Key words：PDVB；mesoporous molecular sieve；VOCs；adsorption/desorption

挥发性有机化合物(VOCs)主要来自石油化工、橡胶、油漆等行业中的排放,会对自然环境和人体健康造成严重影响[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].目前常用的 VOCs 吸附剂是活性炭和沸石分子筛[6-7],其孔尺寸通常小于 2.0nm,在应用中孔道易堵塞、易燃易爆、强吸湿[8-10],使其工业应用受到很大限制.同时一些较大有机分子(如二甲苯、三甲苯)较难在孔道内扩散,无法进入孔道内部,导致吸附效果差[11].

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],其所具有的大比表面积、特有的孔道结构和表面性质使之表现出巨大的吸附潜力.介孔结构的 PDVB 材料作为吸附树

收稿日期：2011-04-08

基金项目：浙江省科技厅重大专项资助(2007C13042);国家自然科学基金(21107096)

* 责任作者，副教授，luhf@zjut.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

脂的一种,具有优良的疏水性和吸附特性[15],但其在吸附 VOCs 方面的应用研究较少[16-17],与其他介孔材料吸附性能的对比研究也鲜见报道.本研究采用溶剂热法制备吸附树脂 PDVB,选用典型的全硅介孔分子筛 MCM-41、SBA-15 为参照,通过 BET 手段表征其结构特征,从其吸附甲苯性能、疏水性能方面进行对比研究,并进一步对比考察其对大分子 VOCs 的吸附和脱附性能,从而为 PDVB 对 VOCs 的吸附应用提供参考.

1　材料与方法

1.1　材料

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,上海博奥生物科技有限公司,AR);聚乙氧基聚丙氧基聚乙氧基三嵌段共聚物(P123,EO_{20} PO_{70} EO_{20},美国 Aldrich 公司);正硅酸乙酯(上海五联化工,AR);盐酸、甲苯、邻二甲苯、均三甲苯(衢州巨化试剂有限公司,AR);二乙烯基苯(DVB,美国 Sigma-Aldrich 公司);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).

1.2　吸附剂合成

1.2.1　PDVB 的合成　采用溶剂热方法合成[15].将 2g DVB 溶解于 40mL THF 中,再加入 0.05g AIBN,室温下搅拌 4h,然后移入聚四氟乙烯内衬的晶化釜,110℃晶化 48h 后,冷却,待四氢呋喃自然挥发后,得到 PDVB.

1.2.2　MCM-41 的合成　采用碱性条件下水热合成[18].将 CTAB、NaOH 溶于去离子水中,30℃下搅拌 10min 后,再逐滴加入正硅酸乙酯,继续搅拌 2h 后,移入聚四氟乙烯内衬的晶化釜,110℃晶化 24h 后,冷却、抽滤、洗涤、烘干,以 2℃/min 的速率升至 550℃,在该温度下焙烧 5h 去除模板剂,得到 MCM-41.

1.2.3　SBA-15 的合成　SBA-15 的合成参考文献 [18]. 将 6g 三嵌段共聚物 P123 溶于 225mL1.6mol/L 的盐酸溶液,在 40℃水浴中搅拌 10min 后,加入 5.25gNaCl,继续搅拌 10min 后,逐滴加入 13.8mL 正硅酸乙酯,滴定完成后,继续搅拌 90min 后,移入聚四氟乙烯内衬的晶化釜,100℃晶化 3h 后,冷却、抽滤、洗涤、烘干,以 2℃/min 的速率升至 500℃,在该温度下焙烧 5h 去除模板剂,得到 SBA-15.

1.3　吸附剂表征

1.3.1　比表面积、孔结构测定　吸附剂的比表面积和孔容在 Micromeritics ASAP2020C 型吸附仪上测定.样品的比表面积采用 BET 法计算;孔径分布的测定采用 BJH 法,并以吸脱附等温线的脱附线为基准.

1.3.2　热重分析　热重实验在 STA409PC 型热重分析仪上进行,用 50mL/min 氩气保护,在 30~300℃的范围内程序升温,以 3℃/min 的速率上升.

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 1g 样品装入吸附床层,PDVB 和分子筛分别在 150℃和 200℃下用空气脱附 2h,除去吸附剂中的水汽和少量有机物;最后用空气为载气,分为 3 路,一路气进入 VOCs 发生器,一路气进入水汽发生器,另一路为稀释气,通过调节 3 路气的流量来控制进入吸附剂的 VOCs 浓度和相对湿度.吸附量通过吸附曲线积分计算得出,计算公式如下:

$$q=\frac{FC_0 10^{-9}}{W}\left[t_s-\int_0^{t_s}\frac{C_i}{C_0}\mathrm{d}t\right]$$

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 浓度,mg/m^3; C_0 为入口 VOCs 浓度, mg/m^3; W 为吸附剂的填装量,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　吸附剂织构性质表征

由图 1a 可看出,3 种吸附剂均为典型的Ⅳ型吸附等温线,且在中压段均有一个明显的滞后环[19],这说明所合成吸附剂内均存在介孔区域. MCM-41 和 SBA-15 的等温线在中分压段曲线上翘,呈现明显的拐点特征,这是由于 N_2 在均匀规整的介孔孔道内发生了毛细凝聚作用,使吸附

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

量迅速增加;在高分压段,N_2 吸附量随 P/P_0 的增加平缓增加,表明 N_2 在介孔孔道内吸附达到平衡.而 PDVB 树脂对 N_2 吸附量随分压增大一直增大,导致吸附平台存在一定斜率,这主要是介孔的存在并在其表面发生多层吸附所致.

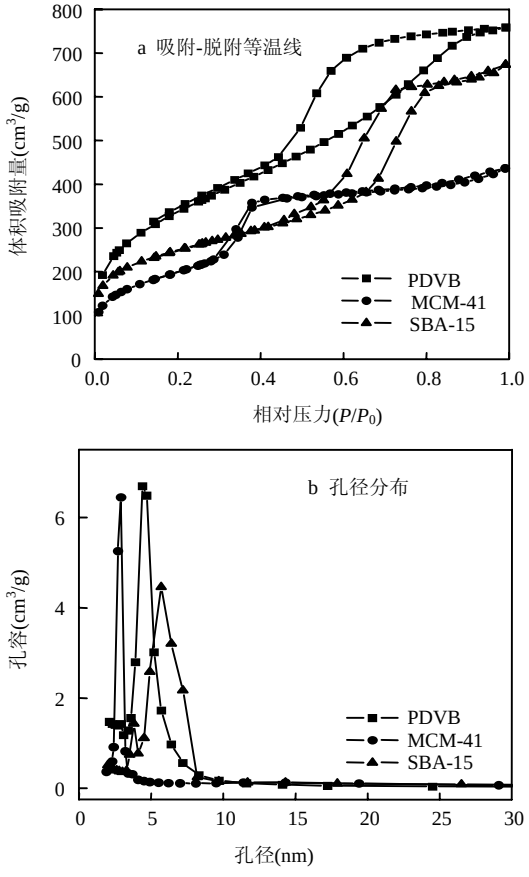

图 1 吸附剂的 N_2 吸附-脱附等温线与孔径分布

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

由图 1b 可见,3 种吸附剂的孔径分布都较为集中且各不相同,其中 SBA-15 平均孔径最大,PDVB 树脂其次,MCM-41 最小.

由表 1 可见,PDVB 树脂具有最大的比表面积,达到 1219.1m^2/g,远高于其他 2 种介孔分子筛吸附剂;孔容更是远高于微孔类吸附剂[18],表明介孔吸附剂存在较大的吸附潜能,其中 PDVB 树脂达到最大的 1.2cm^3/g;平均孔径由大到小依次为 5.2,3.9,3.1nm,大小顺序和图 1(b) 保持一致.

表 1 吸附剂的织构性质

Table 1 Structural characteristics of adsorbents

吸附剂	比表面积 (m^2/g)	微孔表面积 (m^2/g)	总孔容 (cm^3/g)	微孔孔容 (cm^3/g)	孔径 (nm)
PDVB	1219.1	56.8	1.2	0	3.9
MCM-41	719.9	0	0.67	0	3.1
SBA-15	862.2	203	1.0	0.1	5.2

2.2 吸附甲苯性能比较

由图 2 可见,SBA-15 和 MCM-41 吸附曲线相接近,而 PDVB 树脂吸附时间远远滞后于 2 种介孔分子筛,这说明 SBA-15 和 MCM-41 对低浓度甲苯的吸附性能相差不大,而 PDVB 树脂显示出优异的吸附性能.从表 2 给出的吸附数据亦可得到证实,PDVB 树脂对 1500mg/m^3 甲苯的饱和吸附量和穿透吸附量分别为 0.071,0.049g/g,大约是平均孔径最小的 MCM-41 的 2 倍,相比孔径最大的 SBA-15 也有大幅提高,但 3 种吸附剂在单位面积上所吸附的甲苯分子数却相差不大,且均没有在吸附剂表面完全覆盖[20],这表明 3 种介孔吸附剂对低浓度甲苯均为单分子层吸附,吸附剂比表面积越大,单位质量吸附量越大,而孔径不是影响吸附甲苯性能的主要因素.

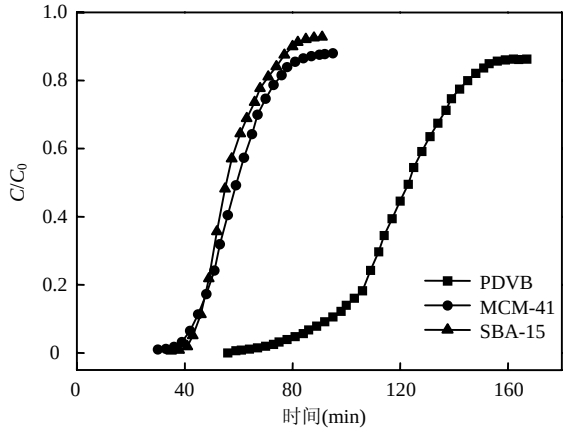

图 2 甲苯在吸附剂上的吸附穿透曲线

Fig.2 Breakthrough curves of toluene on adsorbents

GHSV:30000mL/(h·g);T:30℃;C_0:1500mg/m^3

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

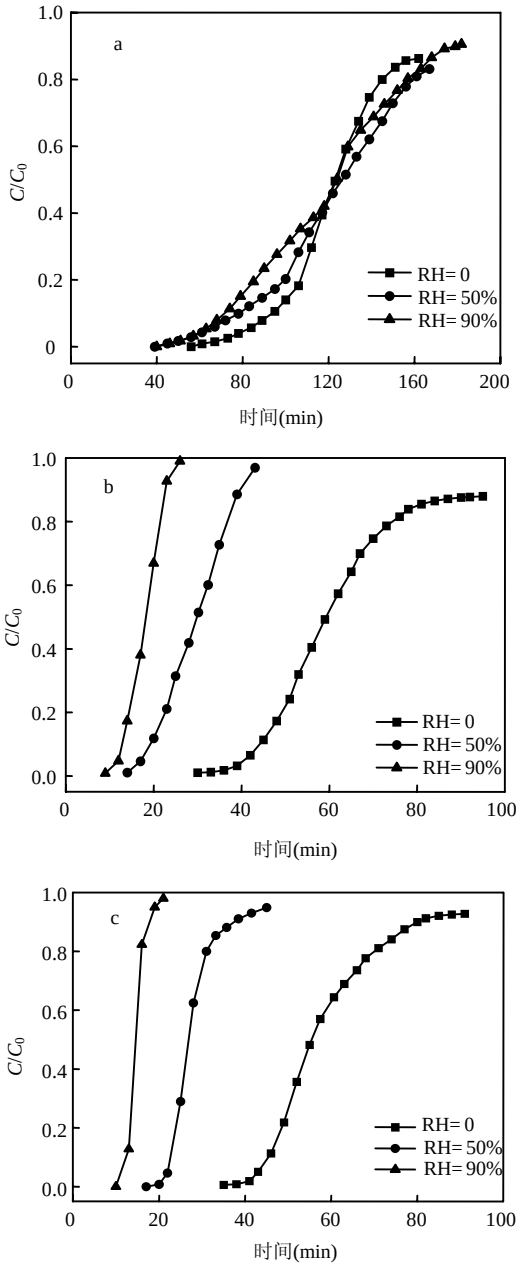

图 3　不同湿度条件下甲苯在 3 种吸附剂上的吸附穿透曲线

Fig.3　Breakthrough curve of toluene on adsorbents in different humidities

GHSV:30000mL/(h·g);T:30℃;C_0:1500mg/m^3

a:PDVB;b:MCM−41;c:SBA−15

在对 VOCs 的吸附过程中,水汽是一个重要的影响因素[9].由图 3a 可以看出,随着相对湿度的增大,PDVB 树脂对甲苯的吸附曲线逐渐变缓,而饱和吸附量却没有发生变化(表 3),这说明在吸附过程中,水分子仅对甲苯分子的扩散产生了一定的影响,对甲苯分子最终在树脂表面的附着没有影响,也说明 PDVB 树脂具有良好的疏水性.相比较之下,MCM−41 和 SBA−15 2 种介孔分子筛受水气影响很大,由图 3b、3c 可以看出,随着相对湿度的增大,其对甲苯的吸附穿透曲线逐渐后移,同时从表 3 可看出,其对甲苯的饱和吸附量逐渐减小,由干气条件下的 0.038,0.048g/g 均降低到 0.013g/g,相反其对水的吸附量逐渐增大至 0.097,0.11g/g,远远大于甲苯的吸附量,这说明水汽对介孔分子筛吸附有很大影响,在工业应用上存在一定限制.

表 2　三种吸附剂对甲苯的吸附性能

Table 2　Adsorption properties of toluene on adsorbents

吸附剂	饱和吸附量 (g/g)	单位面积吸附分子数 (×10^{17}/m^2)	穿透时间 (min)	穿透吸附量 (g/g)
PDVB	0.071	3.95	81	0.049
MCM−41	0.038	3.58	41	0.027
SBA−15	0.048	3.78	44	0.037

注:当出口气体浓度达到入口气体浓度的5%时被认为穿透,从开始吸附到穿透之间时间计为穿透时间

表 3　不同湿度下 3 种吸附剂对 VOCs 的吸附量

Table 3　Adsorption amounts of VOCs on adsorbents in different humidities

吸附剂	RH0	RH 50%		RH 90%	
	甲苯	甲苯	水	甲苯	水
PDVB	0.071	0.072	0	0.073	0
MCM−41	0.038	0.021	0.053	0.013	0.097
SBA−15	0.048	0.024	0.059	0.013	0.110

2.3　吸附大分子 VOCs 性能比较

由图 4 可见,随 VOCs 动力学直径增大(甲苯<邻二甲苯<均三甲苯),样品的吸附饱和时间和穿透时间均延长,这是因为随着吸附质分子动力学直径增大,孔壁叠加作用力增强[21−22],吸附剂单位面积上所吸附的 VOCs 分子数增多,如表 4 所示,相对应其对 VOCs 分子的饱和吸附量和穿透吸附量都得到大幅提高.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

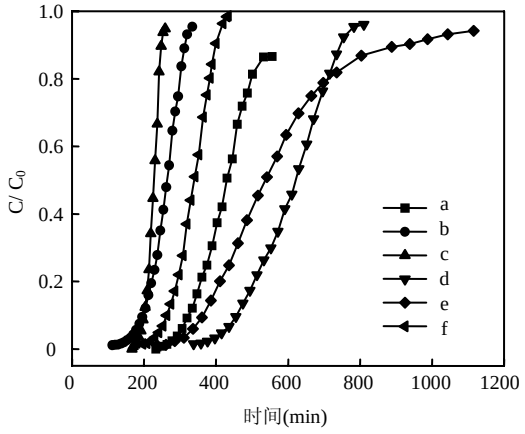

图 4 不同 VOCs 在吸附剂上的吸附穿透曲线

Fig.4 Breakthrough curves of different VOCs on adsorbents

GHSV:30000mL/(h·g);T:30℃;C_0:1500mg/m^3

a.PDVB 邻二甲苯;b.MCM-41 邻二甲苯;c.SBA-15 邻二甲苯

d.PDVB 均三甲苯;e.MCM-41 均三甲苯;

f.SBA-15 均三甲苯

表 4 吸附剂对不同 VOCs 的吸附性能

Table 4 Adsorption properties of different VOCs on adsorbents

VOCs	吸附剂	饱和吸附量 (g/g)	单位面积吸附分子数 (×10^{17}/m^2)	穿透时间 (min)	穿透吸附量 (g/g)
邻二甲苯	PDVB	0.147	7.09	302	0.108
	MCM-41	0.082	6.7	173	0.056
	SBA-15	0.087	5.93	190	0.074
均三甲苯	PDVB	0.231	9.84	419	0.161
	MCM-41	0.237	17.09	328	0.143
	SBA-15	0.136	8.19	242	0.099

所不同的是,3 种吸附剂随吸附质分子动力学直径增大,其吸附量增幅不同.吸附质分子与吸附剂孔壁之间存在孔壁叠加效应,SBA-15 孔径最大,其孔壁叠加效应变化不明显,吸附量增幅不大;MCM-41 孔径最小,孔壁对吸附质的叠加效应更强,单位面积吸附 VOCs 分子数更多,对均三甲苯的吸附量是邻二甲苯吸附量的 3 倍,增幅尤为显著;而 PDVB 由吸附邻二甲苯的 0.147g/g 提升为吸附均三甲苯的 0.231g/g,吸附量大约增加了 1 倍,增幅不及 MCM-41 显著,但其对邻二甲苯的饱和吸附量是介孔分子筛的 2 倍左右,对均三甲苯的饱和吸附量也和 MCM-41 相差不大.同时注意到 PDVB 对 VOCs 的穿透吸附量也都高于 2 种分子筛,分析认为 PDVB 材料的大比表面积保证其有更多的吸附位,同时其介孔孔道结构有利于大分子 VOCs 在孔道内的扩散,加快吸附速率,这从图 4 中 d、e 2 条吸附穿透曲线也可明显看出,这说明具有介孔孔径的 PDVB 材料对大分子 VOCs 的吸附具有更大的工业应用优势.

2.4 脱附性能比较

由图 5 可见,3 种吸附不同 VOCs 的吸附剂,其 TG (热失重)曲线从 200℃左右开始基本保持水平,即样品质量与初始质量的比值基本保持不变,样品不再失重,说明 3 种吸附剂上所吸附的不同 VOCs 均可在 200℃左右脱附完全.

对 TG 曲线进行一次微分计算,得到 DTG(微分热重)曲线,如图 6 所示.在甲苯的 DTG 曲线中,作为同种材料的 2 种介孔分子筛,表面性质相同,SBA-15 由于具有最大孔径,其对甲苯分子的吸附力要小于 MCM-41,同时较大孔径更有利于脱附分子的扩散,使得其对甲苯的脱附峰表现为向低温偏移;而 PDVB 吸附树脂孔径居于二者之间,其脱附峰却在 120~200℃出现,说明 PDVB 材料孔道表面对甲苯的吸附键能更强,这种表面性质对低浓度甲苯的吸附优于介孔分子筛.同时随着 VOC 分子增大,分子筛均出现 2 个脱附峰,分别在 30~120℃和 120~200℃,这是因为分子筛孔道表面存在强弱不同的吸附位,处于弱吸附位上的吸附质分子由于吸附键能较小,率先脱附出来;而 PDVB 吸附树脂表面物理化学性质均一、稳定,仅在 120~200℃出现 1 个脱附峰.由图 6(b、c)对比可以看出,相比于分子筛对邻二甲苯的 2 个脱附峰,均三甲苯在 120~200℃范围的脱附峰明显得到加强,说明随着 VOCs 动力学直径增加,其脱附温度逐渐升高,这是因为 VOC 分子与分子筛之间的孔壁叠加作用力随分子动力学直径增加而增大,这点也从表 2 和表 4 中 VOCs 吸附量随分子动力学直径的增加而增大这一现象得到证明.而 PDVB 吸附树脂脱附甲苯、邻二甲苯、均三甲苯的温度分别为 145,150,154℃,其脱附温

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

度变化不大,这说明 PDVB 材料的孔道结构和稳定的表面性质可以保证其对 VOCs 良好的脱附性能.

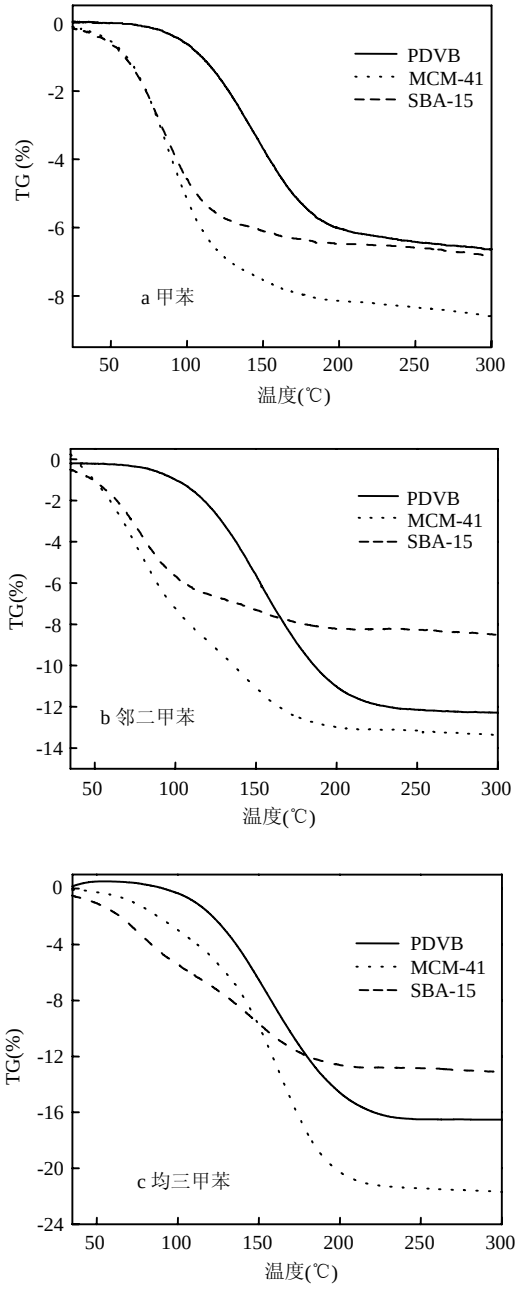

图 5　甲苯、邻二苯和均三甲苯在 3 种吸附剂上的 TG 图谱

Fig.5　TG curves of different VOCs on adsorbents

$Q_{氩气}$=50mL/min, T=35~300℃, dT/dt=3℃/min

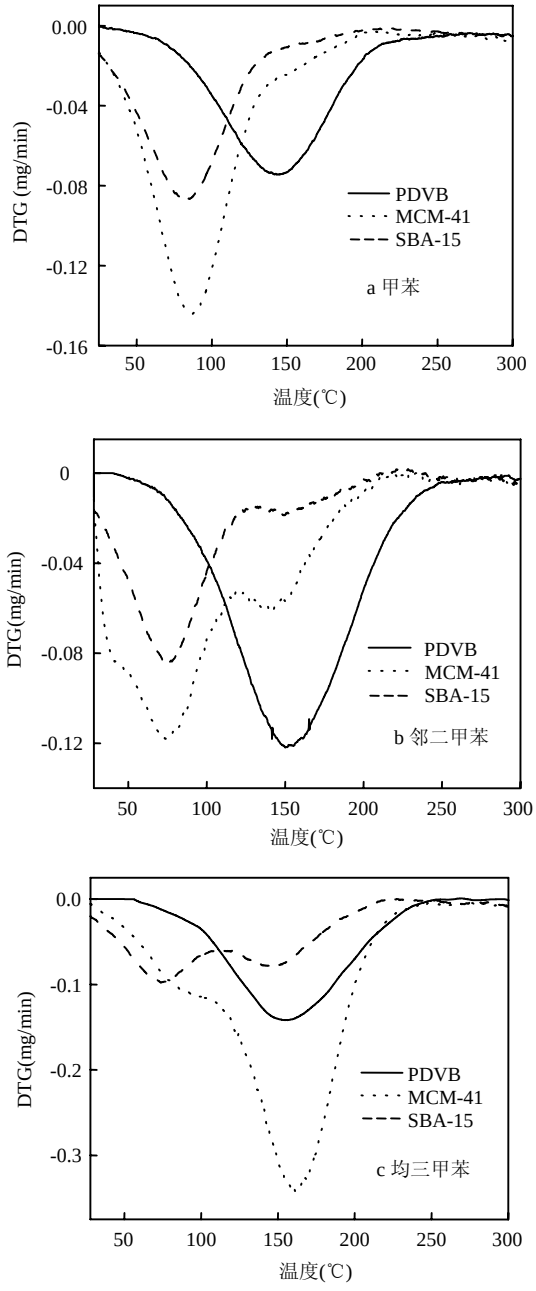

图 6　不同 VOCs 在吸附剂上的 DTG 图谱

Fig.6　DTG curves of different VOCs on adsorbents

$Q_{氩气}$=50 mL/min,T=30~300℃,dT/dt=3℃/min

3　结论

3.1　采用溶剂热法制备的 PDVB 具有介孔孔道(3.9nm)和大比表面积(1219.1m^2/g),对甲苯的吸附量远高于 MCM−41 和 SBA−15 2 种介孔分子

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

筛,表现出最好的吸附性能; 且 PDVB 吸附树脂基本不受水汽的影响,对甲苯的吸附量基本不变,表现出良好的疏水性.

3.2 PDVB 在大分子 VOCs 的穿透吸附量方面比介孔分子筛表现出更大优势.

3.3 3 种吸附剂均能在 200℃下将有机分子基本脱附完全,具有优良的脱附再生性能.

参考文献:

[1] Faisal I Khan, Aloke Kr Ghoshal. Removal of volatile organic compounds from polluted air [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2000,(13):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] Nikolajsen 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 C Y, Chung T W, Yang T C K, et al.Dynamic 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):249-255.

[9] Iliyas A, Zahedi-Niaki M H, Eic M, et al.Control of hydrocarbon cold-start emissions:Asearch for potential adsorbents [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007,(102):171-177.

[10] Joao Pires, Ana Carva.Adsorption of volatile organic compounds in Y zeolites and pillared clays [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2001,(43):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 and 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] 宫 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] Zhang Yonglai, Wei Shu, Liu Fujian, et al. Superhydrophobic nanoporous polymers as efficient adsorbents for organic compounds [J]. Nano Today, 2009,(4):135-142.

[16] 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.

[17] Liu Peng, Long Chao, Qian Hongming, et al.Synthesis and application of a hydrophobic hypercrosslinked polymeric resin for removing VOCs from humid gas stream [J]. Chinese Chemical Letters, 2009,(20): 492-495.

[18] 黄海凤,褚 翔,卢晗锋,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,于吉红,等.分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京:科学出版社, 2004.

[20] 周春何,卢晗锋,曾 立,等.沸石分子筛和活性炭吸附/脱附甲苯性能对比 [J]. 环境污染与防治, 2009,31(4):38-41.

[21] Kosuge K, Kubo S, Kikukawa N, et al. Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance [J]. Langmuir. 2007,23(6): 3095-3102

[22] 辛 勤,罗孟飞.现代催化研究方法 [M]. 北京:科学出版社, 2009:5-7.

作者简介: 黄海凤(1954-),女,浙江诸暨人,教授,学士,主要从事大气污染控制研究.发表论文 40 余篇.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net