

蛭石改性的聚苯乙烯树脂和活性炭 对水中挥发性有机污染物的去除性能对比研究

李 明^{1,2} 苑 帅^{1,2} 陈 靓³ 许 明⁴ 许晓晓^{1,2} 祝建中^{1,2*}

(1.河海大学环境学院,浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室,南京 210098;
2.南通河海大学海洋与近海工程研究院,南通 226300;3.江苏省秦淮河水利工程管理处,南京 210013;
4.江苏省环境科学研究院,南京 210036)

摘 要 通过研究自制的蛭石改性聚苯乙烯树脂,对比颗粒活性炭在反应时间、材料投加量和 pH 的影响下对水中甲醛、苯酚和三氯乙醛的去除效果,得出了两种材料的最佳反应条件。颗粒活性炭的最佳反应条件为:反应时间 60min,最佳投加量 1g/L,当溶液 pH=5 时,对 10mg/L 苯酚的去除效果最佳,去除率为 28.9%,而当 pH=11 时,对 3mg/L 甲醛和 2mg/L 三氯乙醛的去除效果最好,去除率分别为 23.8%和 86.5%;蛭石改性聚苯乙烯树脂的最佳反应条件为:反应时间 60min,最佳投加量 1g/L,最佳反应 pH=11,对 3mg/L 甲醛、10mg/L 苯酚和 2mg/L 三氯乙醛的去除率分别为 5.2%、22.2%和 97.8%。并对两种材料去除水中混合有机物的效果进行比较研究。

关键词 挥发性有机物,颗粒活性炭,聚苯乙烯树脂,蛭石,改性

Removal of volatile organic pollutant from water by vermiculite modified polystyrene resin and activated carbon

Li Ming^{1,2} Yuan Shuai^{1,2} Chen Liang³ Xu Ming⁴ Xu Xiaoxiao^{1,2} Zhu Jianzhong^{1,2}

(1.Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes,
Ministry of Education, College of Environmental, Hehai University, Nanjing 210098;
2.Nantong Institute of Ocean and Offshore Engineering, Hehai University, Nantong 226300;
3.Management Division of Qinhuai River Hydraulic Engineering of Jiangsu Province,
Nanjing 210013;4.Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210036)

Abstract The removal efficiency of formaldehyde, phenol and Trichloroacetaldehyde in water by vermiculite modified polystyrene resin and granular activated carbon under the influence of reaction time, material dosage and pH was studied, and the optimum reaction conditions of the two materials were obtained. The optimum reaction conditions of granular activated carbon were as follows: reaction time 60min, optimum dosage 1.0g/L, removal efficiency of 10mg/L phenol was 28.9% when solution pH = 5, and removal efficiency of 3mg/L formaldehyde and 2mg/L Trichloroacetaldehyde were 23.8% and 86.5% respectively when pH = 11. The optimum reaction conditions of vermiculite modified polystyrene resin were as follows: reaction time 60min, optimum dosage 1g/L, optimum reaction pH=11, removal rates of formaldehyde 3mg/L, phenol 10mg/L and trichloroacetaldehyde 2mg/L were 5.2%, 22.2% and 97.8%, respectively. The effects of two kinds of materials on the removal of mixed organic compounds from water were compared.

Key words volatile organic compound, granular activated carbon, polystyrene resin, vermiculite, modification

基金项目:国家自然科学基金重点基金(51438006);国家自然科学基金(51979077);中央高校基本科研业务费(2019B42414);江苏省科技计划项目(BE2019121)

作者简介:李明(1993-),男,硕士,主要研究方向为环境应用材料。

联系人:祝建中(1970-),男,博士,教授,主要从事环境应用材料研究。

甲醛、苯酚和三氯乙醛都是常见的挥发性有机污染物。水中的甲醛大多是来自于工厂排放出的工业废水,饮用水中的痕量甲醛则主要是来源于原水中含有的天然有机物质在经过臭氧或加氯消毒过程中因化学作用而产生^[1-3]。苯酚在常温下是一种无色固体,具毒性,是用来生产某些常见树脂、消毒剂以及某些常见药物的前体物。进入 21 世纪,市场对其的需求和使用量激增,这促使了人们对苯酚生产的进一步增加,使用频率高,使得苯酚成为较大的安全隐患^[4]。我国的给水处理厂大多选择使用的消毒方法有:液氯消毒、NaClO 消毒、O₃ 消毒和紫外线消毒等常规性方法。对水厂出水实施氯消毒处理,能够将水中的致病微生物杀灭^[5-6]。与此同时,由于水源水体中必不可少的存在着天然和人造有机物或溴离子等物质,这些污染物会与消毒剂反应并产生一系列的卤代化合物,称之为氯化消毒副产物^[7-9]。

本研究考察了颗粒活性炭和蛭石改性聚苯乙烯树脂这两种材料去除单一的甲醛、苯酚和三氯乙醛时,时间、材料投加量和 pH 对其去除效果的影响,分别得出了两种材料各自的最佳反应条件和对混合有机物的去除效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、苯乙烯、无水乙醇、正庚烷、偶氮二异丁腈,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;颗粒活性炭,太原新华化工厂。

电子天平(AUY120 型),岛津国际贸易上海有限公司;超速离心机(3K30 型)、数显恒温磁力搅拌机(HJ-3 型),金坛市杰瑞尔电器有限公司;紫外分光光度计(UV-8000ST 型),上海元析仪器有限公司;数显恒温水浴锅(HH-6 型),常州澳华仪器有限公司;索氏提取器(ES02 型),上海京浮仪器有限公司;pH 测定仪(HI5521 型),意大利哈纳公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 蛭石改性多孔聚苯乙烯树脂

采用分散聚合法制备蛭石改性多孔聚苯乙烯树脂,在连接有搅拌器、温度计、冷凝回流管的三口烧瓶中以乙醇-水为分散介质,先加入 10g 分散剂聚乙烯吡咯烷酮,边搅拌边水浴缓慢加热,待温度升到 75~80℃时,加入 1.8g 蛭石、60g 苯乙烯,待溶液搅拌均匀,加入致孔剂正庚烷、引发剂偶氮二异丁腈引发聚合反应,持续 8h,得到微黄色的蛭石-聚苯乙烯乳液,将产物反复离心洗去未反应溶剂。将湿润的

产品放到索氏提取器中提取 8h,除去致孔剂,取出,在 80~120℃真空干燥,得蛭石改性多孔聚苯乙烯树脂粉末,制得粉末状蛭石改性的聚苯乙烯树脂(以下简称改性树脂)。

1.2.2 颗粒活性炭

本次实验采用颗粒活性炭,粒径 0.62~2.0mm,吸附去除效果良好。

1.3 实验方法

本次实验采用活性炭、改性树脂进行吸附实验。采用目标有机物甲醛溶液浓度为 3mg/L、苯酚有机物溶液浓度为 10mg/L、三氯乙醛目标有机物溶液浓度为 2mg/L。分析接触时间的影响时,取容量为 1000mL 的三角烧瓶,分别加入 1g 颗粒活性炭或 1g 改性树脂,放在恒温振荡器上反应 0min、10min、20min、30min、1h、2h、3h、4h 和 5h 时间(反应温度 20℃,转速 200r/min),用 0.45μm 有机系针头式微型过滤膜取滤后水样 25mL,转移至 50mL 离心管中,以备检测。

2 结果与讨论

2.1 颗粒活性炭和改性树脂对水中甲醛的去除

2.1.1 反应时间对颗粒活性炭和改性树脂去除甲醛的影响

反应时间对颗粒活性炭和改性树脂去除甲醛的影响见图 1。

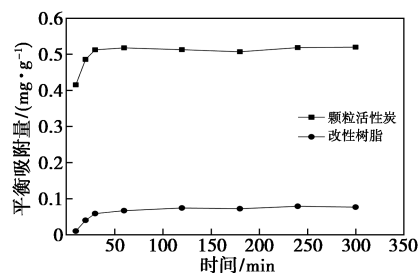


图 1 反应时间对颗粒活性炭和改性树脂去除甲醛的影响

由图可知,颗粒活性炭对甲醛的去除量随反应时间的延长呈现出逐渐上升的趋势。但 30min 后颗粒活性炭对甲醛的去除开始变慢;到 60min 时颗粒活性炭对水中甲醛的去除基本保持不变,这是因为颗粒活性炭对甲醛的去除基本达到平衡状态。因此,将活性炭去除甲醛的最适反应时间拟定为 60min。

同时,改性树脂对甲醛的去除量随反应时间的延长呈现出逐渐上升的趋势。在 60min 内,随着反应时间的增加,对甲醛的去除率明显增加。在

120min 之后改性树脂对甲醛去除量的增加开始变得缓慢,这是因为改性树脂对甲醛的去除已基本达到平衡状态。因此,改性树脂去除甲醛的最佳反应时间定为 60min。

2.1.2 投加量对颗粒活性炭和改性树脂去除甲醛的影响

投加量对颗粒活性炭和改性树脂去除甲醛的影响见图 2。

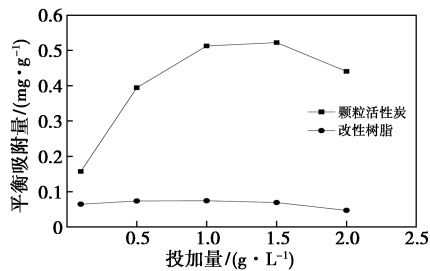


图2 投加量对颗粒活性炭和改性树脂去除甲醛的影响

由图可见,在最佳反应时间下,随着颗粒活性炭投加量的增大,去除甲醛的平衡浓度呈现先增大后减小的趋势。这是因为当加入较少的颗粒活性炭时,活性炭吸附点位较少,相对于污染物的含量呈现不足状态,平衡吸附量小;随着活性炭投加量逐渐增加,吸附力也逐渐增加,其有效吸附点位也增加,平衡吸附量逐渐随之上升;当超过一定的投加量后,处于过量状态,材料不能完全发挥全部吸附点位的作用,平衡吸附量遂逐渐减少。当颗粒活性炭投加量在 1.0~1.5g/L 之间时,平衡吸附量达到最大值,约 0.522mg/g。而改性树脂对溶液中甲醛的去除效果较差,但曲线变化规律与颗粒活性炭的大体一致,在达到 1g/L 投加量时,其平衡吸附量达到最大值,约 0.0746mg/g。所以,处理 3mg/L 甲醛溶液时,选择活性炭最佳投加量为 1g/L,改性树脂最佳投加量为 1g/L。

2.1.3 溶液 pH 对颗粒活性炭和改性树脂去除甲醛的影响

溶液 pH 对颗粒活性炭和改性树脂去除甲醛的影响见图 3。

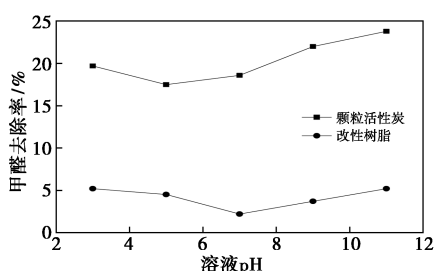


图3 溶液 pH 对颗粒活性炭和改性树脂去除甲醛的影响

由图可见,在最佳反应时间和最适投加量下,随着 pH 增加,颗粒活性炭和改性树脂对水中甲醛的去除率先减小后增大。在 pH=11 时颗粒活性炭的甲醛去除率达到最大,去除率为 23.8%;而改性树脂在 pH=11 和 pH=3 时甲醛去除率相差不大,仅有 5%左右,其中 pH=11 时,对 3mg/L 甲醛的去除率为 5.2%。

在碱性环境下去除效果较好的原因可能是甲醛在碱性条件下有强还原作用,易被氧化成甲酸^[10-13],造成溶液中残留甲醛的含量有所降低。

2.2 颗粒活性炭和改性树脂对水中苯酚的去除

2.2.1 反应时间对颗粒活性炭和改性树脂去除苯酚的影响

反应时间对颗粒活性炭和改性树脂去除苯酚的影响见图 4。

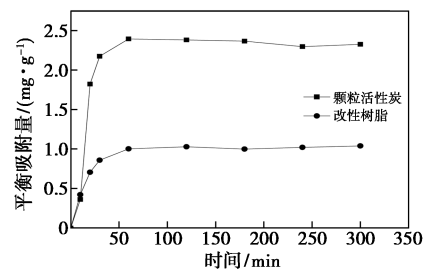


图4 反应时间对颗粒活性炭和改性树脂去除苯酚的影响

由图可见,颗粒活性炭对苯酚的吸附量随反应时间的延长呈现出逐渐上升的趋势。但在 60min 后,其对苯酚的吸附量逐渐变慢,这是因为颗粒活性炭对苯酚的吸附基本达到平衡状态。所以,颗粒活性炭去除苯酚的最佳反应时间拟定为 60min。而改性树脂对苯酚的去除量随反应时间的增延长呈现出逐渐上升的趋势。在 60min 后,其对苯酚的去除量逐渐变慢,也是因为改性树脂对苯酚的去除基本达到平衡状态。所以,本次实验改性树脂吸附水中苯酚的最佳反应时间拟定为 60min。

2.2.2 投加量对颗粒活性炭和改性树脂去除苯酚的影响

投加量对颗粒活性炭和改性树脂去除苯酚的影响见图 5。

由图可见,在最佳反应时间下,随颗粒活性炭投加量的增加,去除苯酚的平衡吸附量先增大后减小。这是因为当加入较少量的颗粒活性炭时,活性炭吸附点位较少,相对于污染物的含量呈现不足状态,平衡吸附量小;随着活性炭投加量逐渐增加,吸附能够

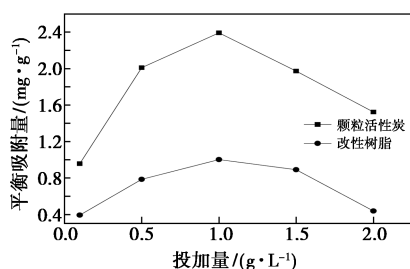


图 5 投加量对颗粒活性炭和改性树脂去除苯酚的影响

力也逐渐增加,其有效吸附点位也增加,平衡吸附量也随之逐渐上升;当超过一定的投加量后,处于过量的状态,材料不能完全发挥全部吸附点位的作用,平衡吸附量则逐渐减少。当颗粒活性炭投加量在 1.0g/L 时,平衡吸附量达到最大值 2.394g/mg。改性树脂的曲线变化规律与颗粒活性炭大体一致,在改性树脂投加量达到 1.0g/L 时,平衡吸附量达到最大值 1.002mg/g。

2.2.3 溶液 pH 对颗粒活性炭和改性树脂去除苯酚的影响

溶液 pH 对颗粒活性炭和改性树脂去除苯酚的影响见图 6。

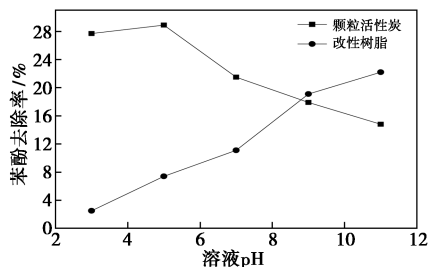


图 6 溶液 pH 对颗粒活性炭和改性树脂去除苯酚的影响

由图可见,在最佳反应时间和最适投加量下,随着 pH 增加,颗粒活性炭对苯酚的去除率先增加后减小。在 pH=5 时对苯酚的去除率达到最大,为 28.9%;改性树脂对苯酚的去除率均逐渐增大,当 pH=11 时,对苯酚的去除率达到最大,为 22.2%。去除率的变化原因与苯酚在水中的解离度有关,苯酚为有机弱酸,其酸解常数等于 9.9,水溶液的酸碱度会影响苯酚的解离度^[14-16]。

2.3 颗粒活性炭和改性树脂对水中三氯乙醛的去除

2.3.1 反应时间对颗粒活性炭和改性树脂去除三氯乙醛的影响

反应时间对颗粒活性炭和改性树脂去除三氯乙醛的影响见图 7。

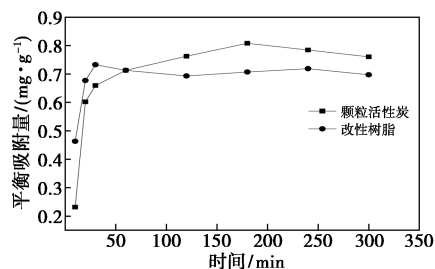


图 7 反应时间对颗粒活性炭和改性树脂去除三氯乙醛的影响

由图可见,颗粒活性炭对水中三氯乙醛的去除随反应时间延长总体上呈现逐渐上升的趋势。在开始的 60min 内,颗粒活性炭对水中三氯乙醛的吸附量增加明显;从 120min 开始去除量基本保持不变,这是因为活性炭的吸附已基本达到平衡状态。所以,活性炭去除水中三氯乙醛的最佳时间拟定为 60min。而改性树脂对水中三氯乙醛的去除随着时间延长逐渐上升。但 60min 后,改性树脂对三氯乙醛去除量的增加速度逐渐变慢,这也是因为改性树脂对三氯乙醛的去除量基本达到了平衡。所以,改性树脂去除三氯乙醛的最适时间拟定为 60min。

2.3.2 投加量对颗粒活性炭和改性树脂去除三氯乙醛的影响

投加量对颗粒活性炭和改性树脂去除三氯乙醛的影响见图 8。

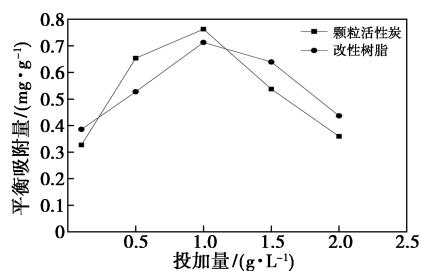


图 8 投加量对颗粒活性炭和改性树脂去除三氯乙醛的影响

由图可见,在最佳反应时间下,随着颗粒活性炭投加量的增加,去除三氯乙醛的平衡浓度先增大后减小,这与 2.2.2 节中分析的原因相似。当颗粒活性炭投加量在 1.0g/L 时,平衡吸附量达到最大值 0.7626g/mg。同时,改性树脂投加量为 1.0g/L,平衡吸附量达到最大值 0.7130mg/g。

2.3.3 溶液 pH 对颗粒活性炭和改性树脂去除三氯乙醛的影响

溶液 pH 对颗粒活性炭和改性树脂去除三氯乙醛的影响见图 9。

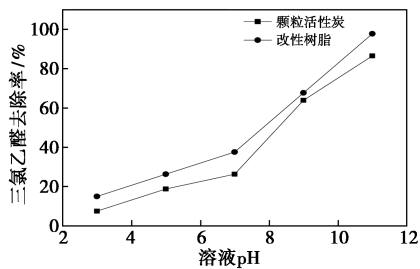


图9 溶液 pH 对颗粒活性炭和改性树脂去除三氯乙醛的影响

由图可见,在最佳反应时间和最适投加量下,随 pH 增高,颗粒活性炭和改性树脂对三氯乙醛的去除率均呈现不断上升的趋势。当 pH=11 时,两种材料对三氯乙醛的去除率均达到最大,颗粒活性炭为 86.5%,改性树脂为 97.8%,可见改性树脂对三氯乙醛的去除效果在 pH=11 时最好。

碱性条件下去除性能较好的原因主要是:(1)由于 pH 升高增加了活性炭和改性树脂表面的 OH^- ,增加了羟基自由基的量,有利于水中三氯乙醛的去除;(2)随着溶液 pH 升高,三氯乙醛会发生反应 $\text{Cl}_3\text{CHO} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}_3\text{H} + \text{HCOO}^-$,使得溶液中三氯乙醛含量有所降低。

2.4 颗粒活性炭和改性树脂对水中混合有机物的去除效果

现配制混合目标挥发性有机物溶液,甲醛浓度 3mg/L,苯酚浓度 10mg/L,三氯乙醛浓度 2mg/L。在最佳条件下(对于颗粒活性炭,反应时间 60min,添加量 1g/L,当溶液 pH=5 时对苯酚的去除效果最佳,当 pH=11 时对甲醛和三氯乙醛的吸附性能最佳,最后综合考虑各有机物的去除效果,确定颗粒活性炭的最佳 pH=7;对于改性树脂,反应时间 60min,添加量 1g/L, pH=11),考察了颗粒活性炭和改性树脂对含混合有机物的废水的去除效果,结果见图 10。由图可见,两种材料对混合有机物废水

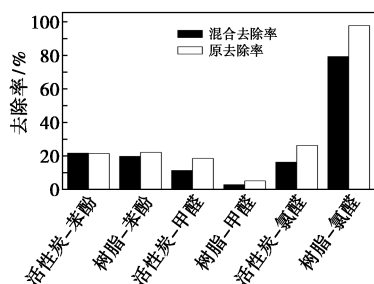


图10 两种材料对混合目标有机物废水的去除效果柱状图

中各目标有机物的去除效果均较之前单一处理时有所下降,其中,两种材料对苯酚去除效果的影响最小,对甲醛和三氯乙醛去除效果的影响较大。实验测得颗粒活性炭对甲醛、苯酚和三氯乙醛的去除率分别为 11.4%、21.7%和 16.3%,改性树脂对甲醛、苯酚和三氯乙醛的去除率分别为 2.9%、20.0%和 79.3%。

3 结论

对比了一种自制的复合材料(蛭石改性聚苯乙烯树脂)和无机材料颗粒活性炭对水中 3 种挥发性有机物(甲醛、苯酚、三氯乙烯)去除效果。实验结果表明,随着反应时间、材料投加量和溶液 pH 的变化,颗粒活性炭和改性树脂的去除效果呈现出不同的变化趋势。

(1)对于用颗粒活性炭去除水中目标挥发性有机物(甲醛、苯酚、三氯乙烯),在室温条件下,最佳反应时间为 60min,最佳投加量 1.0g/L;当溶液 pH=5 时,对 10mg/L 苯酚的去除效果最佳,去除率为 28.9%,而当 pH=11 时,对 3mg/L 甲醛和 2mg/L 三氯乙醛的去除效果最好,去除率分别为 23.8%和 86.5%;对于用改性树脂,最佳反应时间为 60min,最佳投加量 1g/L,溶液最佳 pH=11,对 3mg/L 的甲醛、10mg/L 的苯酚和 2mg/L 的三氯乙醛的去除率分别为 5.2%、22.2%和 97.8%。

(2)综合考虑各有机物的去除效果,确定两种材料的最佳接触条件:对于颗粒活性炭,接触时间 60min,投加量 1g/L, pH=7;对于改性树脂,接触时间 60min,投加量 1g/L, pH=11。

(3)对于处理混合目标挥发性有机物水样,在最佳条件下,两种材料对各目标有机物的去除效果均有所下降,其中,两种材料对去除苯酚的影响最小,对去除甲醛和三氯乙醛的影响较大。颗粒活性炭对甲醛、苯酚和三氯乙醛的去除率分别为 11.4%、21.7%和 16.3%,改性树脂对甲醛、苯酚和三氯乙醛的去除率分别为 2.9%、20.0%和 79.3%。

参考文献

- [1] Liu Chen, Tang Xiangyu, Kim Jaeshin, et al. Formation of aldehydes and carboxylic acids in ozonated surface water and wastewater: a clear relationship with fluorescence changes[J]. Chemosphere, 2015, 125: 182-190.

- [2] Thomas Grosvenor, 浣晓丹, 罗岳平. 自来水中臭氧副产物的生成及其控制[J]. 净水技术, 2000, 18(3): 41-44.
- [3] 王永京, 杨凯, 于建伟, 等. 饮用水处理中臭氧化副产物生成与控制研究[J]. 水处理技术, 2016, 46(6): 90-93.
- [4] 李欢, 李正魁, 李爱民, 等. 新型溴代苯酚类消毒副产物的氯化降解机制[J]. 环境科学, 2017, 38(8): 3273-3280.
- [5] 周超, 高乃云, 黎雷, 等. 饮用水氯化消毒副产物对氯苯酚的研究进展[J]. 水处理技术, 2011, 37(9): 1-5.
- [6] 严烈, 徐斌, 高乃云, 等. 饮用水中典型氯化消毒副产物生成模型的研究进展[J]. 净水技术, 2010, 29(1): 16-22.
- [7] 张海峰. 基于傅立叶变换离子回旋共振质谱的卤代消毒副产物及天然有机物表征方法研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2012.
- [8] Bond T, Goslan E H, Parsons S A, et al. Treatment of disinfection by-product precursors[J]. Environmental Technology, 2011, 32(1): 1-25.
- [9] Brown D, Bridgeman J, West J R. Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems[J]. Reviews in Environmental Science and Bio-Technology, 2011, 10(1): 79-99.
- [10] 郑浩, 于洋, 费娟, 等. 江苏省 72 份农村饮用水水质全分析[J]. 现代预防医学, 2015, 42(12): 2263-2265.
- [11] 刘江. 含氮超高交联聚苯乙烯树脂的合成与吸附性能研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2015.
- [12] 毕飞, 陈欢林, 高从堉. 纳滤膜去除饮用水中微量有机物的研究进展[J]. 现代化工, 2011, 31(7): 21-26.
- [13] Liao W, Gao S, Xie X, et al. Macroporous crosslinked hydrophobic/hydrophilic polystyrene/polyamide interpenetrating polymer network: synthesis, characterization, and adsorption behaviors for quercetin from aqueous solution[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(6): 3643-3648.
- [14] Vergili I. Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 127: 177-187.
- [15] 环境保护部. HJ 601—2011 水质甲醛的测定乙酰丙酮分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011: 12-81.
- [16] 王永京, 杨凯, 于建伟, 等. 饮用水处理中臭氧化副产物生成与控制研究[J]. 水处理技术, 2016, 42(6): 90-93.

收稿日期: 2018-09-25

(上接第 184 页)

- [7] Yashnik S, Ismagilov Z. Cu-substituted ZSM-5 catalyst: controlling of DeNO_x reactivity via ion-exchange mode with copper-ammonia solution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 170-171: 241-254.
- [8] Wang J, Yu T, Wang X Q, et al. The influence of silicon on the catalytic properties of Cu/SAPO-34 for NO_x reduction by ammonia-SCR[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 127(43): 137-147.
- [9] Li Y H, Deng J L, Song W Y, et al. Nature of Cu species in Cu-SAPO-18 catalyst for NH₃-SCR: combination of experiments and DFT calculations[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(27): 14669-14680.
- [10] Rutkowska M, Pacia I, Basag S, et al. Catalytic performance of commercial Cu-ZSM-5 zeolite modified by desilication in NH₃-SCR and NH₃-SCO processes[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 246: 193-206.
- [11] Han S, Cheng J, Zheng C K, et al. Effect of Si/Al ratio on catalytic performance of hydrothermally aged Cu-SSZ-13 for the NH₃-SCR of NO in simulated diesel exhaust[J]. Applied Surface Science, 2017, 419: 382-392.
- [12] Han S, Ye Q, Cheng S Y, et al. Effect of the hydrothermal aging temperature and Cu/Al ratio on the hydrothermal stability of CuSSZ-13 catalysts for NH₃-SCR[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(3): 703-717.
- [13] Korhonen S T, Fickel D W, Lobo R F, et al. Isolated Cu²⁺ ions: active sites for selective catalytic reduction of NO[J]. Chemical Communications, 2011, 47(2): 800-802.
- [14] Ma L, Cheng Y, Cavataio G, et al. In situ DRIFTS and temperature-programmed technology study on NH₃-SCR of NO_x over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 156-157: 428-437.
- [15] Dou B, Lv G, Wang C, et al. Cerium doped copper/ZSM-5 catalysts used for the catalytic reduction of nitrogen oxide with ammonia[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 270(2): 549-556.
- [16] Rutkowska M, Pacia I, Basag S, et al. Catalytic performance of commercial Cu-ZSM-5 zeolite modified by desilication in NH₃-SCR and NH₃-SCR[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 246: 193-206.

收稿日期: 2019-04-17