

基于分子模拟的甲醛和苯在活性炭上的竞争吸附特性研究^{*}

王志强 张世民[#] 刘兆阳 王 波

(天津市制冷重点实验室,天津商业大学机械工程学院,天津 300134)

摘要 在不同实验条件下测得活性炭对室内污染物苯和甲醛的吸附穿透曲线,结果表明增加湿度会降低苯和甲醛的吸附量,由于两者极性不同,湿度对其影响程度不同。在实验基础上,利用 Materials Studio 分子模拟软件中的 Visualizer 模块构建不同孔径(1,2,4 nm)的活性炭狭缝模型,以巨正则蒙特卡洛方法模拟单一组分的苯和甲醛在不同温度(288.15、293.15、323.15 K)下的吸附情况以及苯、甲醛共存时的竞争吸附情况。通过实验吸附量与模拟吸附量对比验证模拟结果正确性。模拟结果显示,3 种温度条件下,苯的吸附量变化较小,但是孔径对苯的吸附量影响较大,吸附量随着孔径的增大而增大。苯的吸附能大于甲醛,活性炭对苯的吸附能力大于甲醛。

关键词 苯 甲醛 竞争吸附 活性炭 蒙特卡洛模拟

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2024.04.008

Competitive adsorption characteristics of formaldehyde and benzene on activated carbon based on molecular simulation

WANG Zhiqiang, ZHANG Shimin, LIU Zhaoyang, WANG Bo. (Tianjin Key Lab of Refrigeration, School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134)

Abstract: The breakthrough curves of activated carbon adsorption for indoor pollutants (benzene, formaldehyde) were measured through experiments under different experimental conditions. The results showed that increasing humidity would reduce the adsorption amount of benzene and formaldehyde, but due to their different polarity, the degree of humidity impact on them varied. On the basis of experiments, the Visualizer module in Materials Studio molecular simulation software was used to construct activated carbon slit models with different pore sizes (1, 2, 4 nm). The Monte Carlo method was used to simulate the adsorption of single component benzene and formaldehyde at different temperatures (288.15, 293.15, 323.15 K), as well as the competitive adsorption of multi-component benzene and formaldehyde coexisting. The correctness of the simulation results were verified by comparing the experimental adsorption capacity with the simulated adsorption capacity. The simulation results showed that under the three temperature conditions, the adsorption capacity of benzene varied slightly, but the pore size had a significant impact on the adsorption capacity. The adsorption capacity increased with the increase of pore size. The adsorption energy of benzene was greater than that of formaldehyde, and the adsorption capacity of activated carbon for benzene was greater than that of formaldehyde.

Keywords: benzene; formaldehyde; competitive adsorption; activated carbon; Monte Carlo simulation

LIU 等^[1]研究表明,空气污染依旧是全世界范围内对人体健康最大的危害之一,全球每年 12% 的死亡案例与空气污染有直接关联。ZHOU 等^[2]对天津市个人吸入挥发性有机物(VOCs)暴露的健康风险评估的研究中发现,人们每天超过 90% 的时间是在室内度过的。室内环境质量的优劣与人的健康息息相关,也引起了越来越多研究者的关注及研究^[3-5]。LEE 等^[6]研究表明,室内空气污染比室外污染高大约 5 倍,个别情况甚至会高几十或上百倍。

相关研究表明,建筑室内环境中气态污染物有

着种类繁多和浓度较低的特点^[7-9],室内空气中存在数百种化学物质,其中质量浓度在 1 mg/m³ 以上的 VOCs 就高达 350 余种,室内甲醛的平均质量浓度为 0.016~0.400 mg/m³,苯的平均质量浓度为 0.009~0.300 mg/m³,甲苯的平均质量浓度在 0.015~0.300 mg/m³。

在众多的室内空气净化技术中吸附法虽是一种非常古老的空气净化技术手段,但依然是处理气态污染物最可行和最可靠的技术之一^[10]。JIANG 等^[11]研究表明,目前中国市面针对气体污染净化的

第一作者:王志强,男,1981 年生,博士,副教授,主要从事室内空气品质研究。[#] 通讯作者。

^{*} 天津市教委科研计划重点项目(No.2017ZD16)。

空气净化器中有超过 90% 采用了活性炭材料。活性炭吸附气态污染物存在以下特性:1)活性炭吸附具有广谱性^[12-13],既可用于控制甲醛、苯、甲苯等几十种有机化合物的污染,也可以用于吸附 NO₂、臭氧、硫化物等无机化合物,因此活性炭吸附室内多组分 VOCs 时面临吸附选择性的问题;2)活性炭吸附具有可逆性,活性炭所吸附的 VOCs 在加热和常温的条件下均可脱附;3)活性炭材料具有可塑性,可以通过物理法、化学法等方法对活性炭进行表面化学结构改性,以改善它对吸附质的吸附选择性和吸附容量。

然而,吸附实验只能对吸附现象进行宏观上的测量和分析,无法对吸附的微观机理和能量变化进行描述。而分子模拟可以解决这一问题,分子模拟可以从气体分子及吸附材料自身的特性出发,模拟分子在多孔材料中的扩散、传递及化学反应过程,从而可以直观了解其控制机理。分子模拟方法主要分为 4 类:量子化学法、蒙特卡洛法、分子力学法及分子动力学方法等。其中蒙特卡洛法可以分析复杂体系的各种集合性质、动态行为和热力学性质,所需计算条件相对较低且可得到精确的结果,适用于常见的含有大量原子与电子的复杂体系。巨正则蒙特卡洛(GCMC)法是蒙特卡洛法的一种特殊形式,常用于模拟粒子系统的巨正则系综。因此使用 GCMC 分子模拟方法深入研究活性炭对苯和甲醛的竞争吸附特性,可与实验研究结果相互补充,增进对苯和甲醛竞争吸附过程的理解。

1
 实验部分

1.1
 实验设备

实验设备有 FA2004N 型电子天平、DF-101S 型恒温磁力搅拌器、101-B 型恒温鼓风干燥箱、FSQJQ003 型甲醛发生器、FD-PG 苯发生器、TYD01 型注射泵、MODEL8500 型质量流量控制器 1、MODEL8500 型质量流量控制器 2、ppbRAE 3000VOC 型检测仪和 YT95H 型固定式甲醛检测仪等。

1.2
 活性炭的表征

利用 ASAP2460 型比表面积测试仪(美国 Micromeritics)分析活性炭孔径分布规律;利用 EDSX-MAX50 型扫描电子显微镜(SEM,美国 FEI)表征活性炭的形貌及微观结构。

1.3
 实验方法

使用市场上某品牌木基柱状活性炭作为吸附

剂,以甲醛发生器制得的甲醛、苯发生器制得的苯为吸附质,在温度为 288.15 K,压力为 101 kPa 的条件下,进行固定床恒温吸附实验。实验过程中的活性炭质量为 40 g。在进行甲醛和苯的竞争吸附实验前,先进行甲醛和苯的单组分吸附实验,将活性炭吸附这两者的吸附量进行对比。在单组分吸附实验中,苯和甲醛的进口相对湿度(RH)控制在 5%、20%、50%、80%,苯的进口质量浓度设置为 13.7 mg/m³,甲醛的进口质量浓度设置为 5.3 mg/m³。苯和甲醛竞争吸附实验的进口质量浓度设置 3 组:1 组,苯 17.2 mg/m³、甲醛 6.6 mg/m³;2 组,苯 17.2 mg/m³、甲醛 39.7 mg/m³;3 组,苯 103.0 mg/m³、甲醛 6.6 mg/m³。

2
 模型和模拟方法

2.1
 建立模型

Materials Studio(MS)是国内外进行分子模拟研究常用软件,该软件提供了丰富的材料建模和仿真工具,支持多种材料建模方法,包括分子动力学、密度泛函理论等。使用活性炭狭缝模型对活性炭进行建模,即活性炭中的孔隙用一系列狭缝来表示,并且这些狭缝可以是直通的,也可以是盲端。首先利用 Visualizer 模块 build layer 命令,在 MS 中建立了 3 层石墨烯狭缝模型,每一层之间的范德华半径为 0.34 nm^[14];采用 Supercell 功能建立了长、宽为 7×7 倍的超晶胞,以便在 *x*、*y* 方向上形成一个具有 3.2 nm 长的菱形结构,以满足沿 *x*、*y* 方向的周期边界条件;*z* 方向与表征结果相结合,分别取 1、2、4 nm 表示不同的孔径;最后,利用 Forcite 模块中的 smar 方法对 3 个层次的活性炭模型进行了结构优化。

在已建立的吸附质和吸附剂模型中,采用合适的模组进行几何优化,该过程可以采用 Forcite、CASTEP、DMol3 等模块,结合已有的研究结果^[15],DMol3 采用高度优化的密度泛函理论计算模块,提供准确的电子结构计算结果,并且计算速度较快,所以选取更适合于 VOCs 的 DMol3 组件,对甲醛和苯的分子模型进行了优化,具体的参数如下:计算方法选择可以有效描述 VOCs 与石墨间相互作用的 Generalized Gradient Approximation (GGA)与 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE),并勾选可以更好描述色散作用力的 TS method for DFT-D correction,基组则选择将 Double-numeric(DN)与极化函数一起使用即具有角动量功能的 Double-numeric with Polarization (DNP)基组^[16-17]。

2.2 模拟方法

基于所建立的模型,以 Lennard-Jones(L-J)分子位势模型(见式(1))为出发点,采用 GCMC 法来研究苯和甲醛在活性炭中的吸附行为。

$$\varphi_{ff}(r) = 4\epsilon_{ff}[(\sigma_{ff}/r)^{12} - (\sigma_{ff}/r)^6] \tag{1}$$

式中: $\varphi_{ff}(r)$ 为原子间相互作用能,kJ; ϵ_{ff} 为势井深度,kJ; σ_{ff} 为互相作用势为零时两物体间距离,nm; r 为原子间距离,nm。

GCMC 法是以“随机数”为基础,在化学势、模型体积、温度等条件下进行求解的。采用 GCMC 技术,通过 MS 的“sorption”模块,对不同温度(288.15、293.15、323.15 K)及不同 RH 下的苯、甲醛吸附性能进行了研究。在 GCMC 模拟中,对于每一种吸附质仅考虑了它们的位置和构象的改变,而不需要考虑自身的变形。通过“sorption”模块中的 Fixed Pressure 任务可以获得定压吸附量,通过自行设置不同压力下获得的定压吸附量则可获得吸附等温线、等量吸附热(Q_{SF} ,J/mol)等数据结果。 Q_{SF} 是吸附过程的热效应,它表示吸附的强度,吸附热越大,则活性炭与吸附剂之间的相互作用越强,其计算见式(2)。

$$Q_{SF} = h_s - h_F \tag{2}$$

式中: h_s 为储层中吸附质组分的部分摩尔焓,J/mol; h_F 为框架中吸附质组分的部分摩尔焓,J/mol。

根据理想气体状态方程和克劳修斯-克拉伯龙方程可得:

$$Q_{SF} = (v_S - v_F)[dp/d(\ln T)] = RT[d(\ln p)/d(\ln T)] \tag{3}$$

式中: v_S 为储层中吸附质的部分摩尔体积,L/mol; v_F 为框架中吸附质的部分摩尔体积,L/mol; $dp/d(\ln T)$ 单位为 kPa。R 为理想气体常数,8.314 J/(K·mol); T 为温度,K; p 为压强,kPa。

采样方法为 Metropolis,根据给定的分子势能函数随机移动吸附质,并生成具有特定吸附质的结构模型。模拟中 Energe 选择使用 Compass 力场,Ewald & Group 加和法来描述静电作用,电荷平衡方式为 Forcefield Assigned,范德华力则采用 Atom

Based 加和法。甲醛、苯和水分子的力场参数和电荷参数见表 1(ϵ_{ff}/k_B 表示量子力学系统中的能量量级,其中 k_B 为玻尔兹曼常数; q 为电荷)。

3 结果与讨论

3.1 活性炭表征及吸附质参数

图 1 为活性炭 SEM 照片。由图 1 可以看出明显的片层结构层层堆叠,形成了不少重叠褶皱与孔隙,导致其表面较为粗糙,比表面积增大,孔隙率增大。相较于蜂窝状的圆柱形多孔结构,本实验中所用活性炭的孔型是较为复杂的多维裂缝型,其吸附效果相对较弱。

图 2 为活性炭的孔径分布图。由图 2 可以看出,活性炭的孔径分布较为广泛,但主要为 1~2 nm 的微孔以及 2~4 nm 的中孔,同时也存在部分 4 nm 以上的中孔以及很小一部分 100 nm 以上的大孔。

3.2 RH 对活性炭吸附单组分苯和甲醛的影响

从图 3 和图 4 可以看出,相同初始浓度、不同 RH 条件下吸附效果差异很大。在相同初始浓度下提升 RH 时,达到穿透所需时间减少,更快达到动态吸附平衡。这是因为活性炭表面可通过氢键对极性水分子形成高亲和力,水分子竞争性地占据碳表面的吸附位点,发生孔隙填充,导致苯的吸附量减少。此外,碳表面存在少量亲水性官能团,水分子凭借高亲和力特异性吸附在含氧位点上而苯不可以。甲醛由于其亲水性,因而极易溶于水中造成疏水的活性炭对其吸附效果不如苯。如表 2 和表 3 所示,随着 RH 增加吸附量减少。并且相同条件下苯的吸附量更多,吸附效果优于甲醛。

3.3 竞争吸附

竞争吸附实验选用前面所用的实验仪器及设备,床层厚度为 3 cm,在 288.15 K,RH 为 5%的条件下进行竞争吸附实验。图 5 为 3 组实验条件下竞争吸附穿透曲线,体现了出口与进口浓度之比随时间变化的特点。表 4 为各状态下苯和甲醛的吸附量。从图 5 可以看出,甲醛和苯竞争吸附时,甲醛有一个出口浓度高于进口浓度的峰值,即顶峰效应。

表 1 甲醛、苯和水分子的力场参数和电荷参数
Table 1 Force field and charge parameters of formaldehyde,benzene,and water molecules

项目	甲醛			苯		水	
	C	H	O	C	H	H	O
(ϵ_{ff}/k_B)/K	52.9	7.6	105.8	52.87	22.16	48.12	0.05
σ_{ff}/nm	0.375	0.242	0.296	0.34	0.257	0.303	0.285
q/e	0.45	-0.45	0	-0.33	0.33	0.41	-0.82

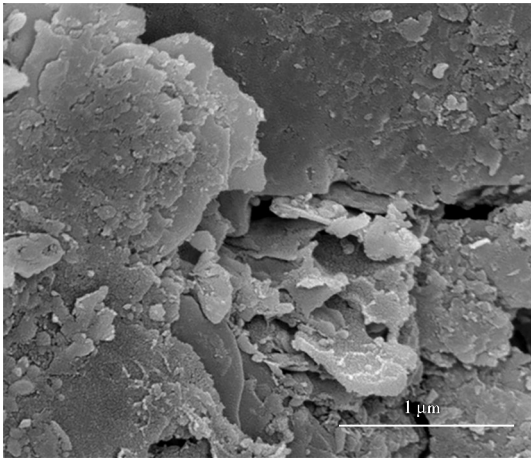


图 1 活性炭 SEM 图
 Fig.1 SEM image of activated carbon

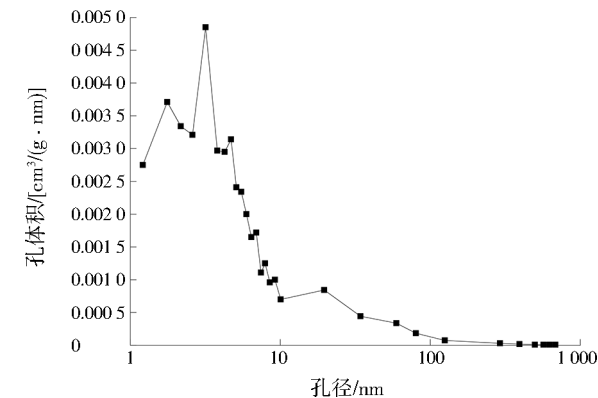


图 2 活性炭孔径分布图
 Fig.2 Pore size distribution image of activated carbon

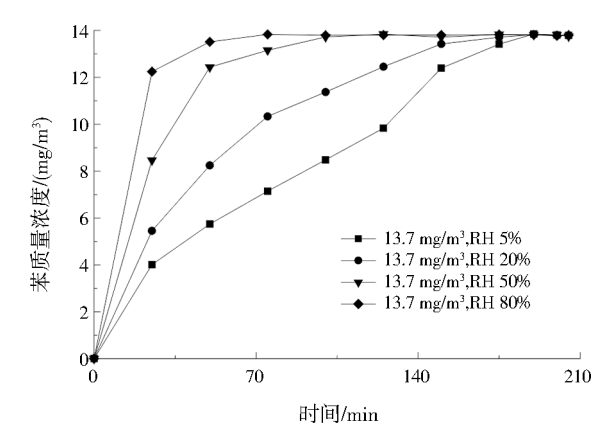


图 3 苯在不同 RH 下的穿透曲线
 Fig.3 Penetration curves of benzene under different relative humidity

项目	1 组		2 组		3 组	
	甲醛	苯	甲醛	苯	甲醛	苯
质量浓度/(mg/m ³)	6.6	17.2	39.7	17.2	6.6	103.0
吸附量/(mg/g)	104.65	301.46	161.43	286.75	75.36	383.53
总吸附量/(mg/g)	406.11		448.18		458.89	

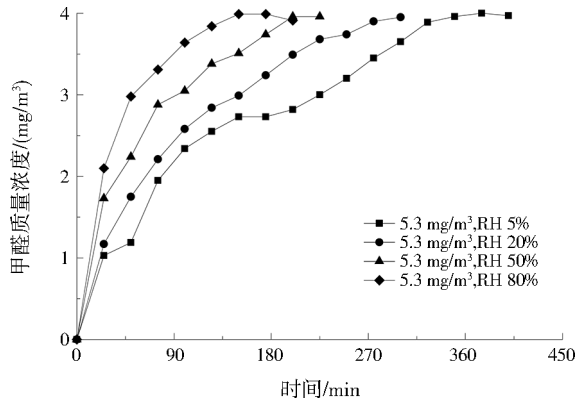


图 4 甲醛在不同 RH 下的穿透曲线
 Fig.4 Penetration curves of formaldehyde under different relative humidity

表 2 苯在不同 RH 下的吸附量
 Table 2 Adsorption capacity of benzene at different relative humidity

项目	RH 5%	RH 20%	RH 50%	RH 80%
吸附量/(mg/g)	302.85	172.43	98.65	47.02

表 3 甲醛在不同 RH 下的吸附量
 Table 3 Adsorption capacity of formaldehyde at different relative humidity

项目	RH 5%	RH 20%	RH 50%	RH 80%
吸附量/(mg/g)	135.99	57.35	55.93	40.45

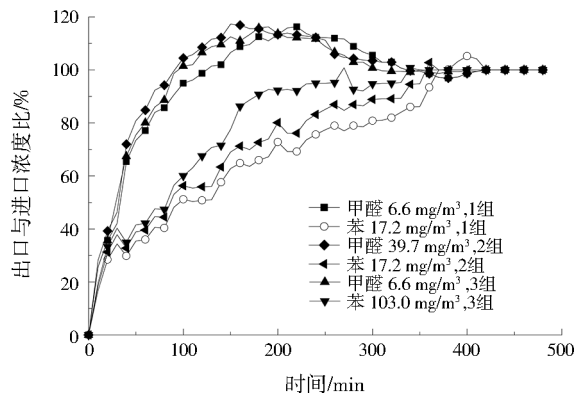


图 5 不同初始浓度的甲醛和苯在活性炭上的竞争吸附穿透曲线
 Fig.5 Competitive adsorption breakthrough curves of formaldehyde and benzene with different initial concentrations on activated carbon

这是因为苯在与甲醛的竞争吸附中存在优势,即使苯占比很低,也能在甲醛达到动态吸附平衡时置换出一部分已经被吸附的甲醛,从而造成甲醛的脱附,

这种现象随苯占比的升高而越发明显。

3.4 不同孔径活性炭的模拟计算结果

表 5 是不同孔径和分压下苯和甲醛的模拟吸附量。从表 5 可以看出,当苯和甲醛在 3 种入口分压比(1 : 1、1 : 6 和 6 : 1)条件下,孔径为 1、4 nm 时,吸附量的模拟结果与实验数据误差均超过 20%,当孔径为 2 nm 时,误差均不超过 20%,这主要是因为实验用的活性炭孔径主要为 1~2 nm 的微孔和一部分 2~4 nm 的中孔,验证了模拟结果的正确性。从表 5 中的吸附量可以看出,当孔径为 1 nm 时,在苯和甲醛的竞争吸附过程中甲醛存在吸附优势,这是因为甲醛的分子体积比苯小,在微孔吸附中更具有优势。而当孔径大于 1 nm 时,对苯的吸附量远大于甲醛,并且随着孔径的增加,苯吸附量在总吸附量中的占比随之增加。这是因为苯分子体积更大,随着活性炭孔径的增加,苯更容易进入到吸附剂中并占据更大的空间,当吸附剂孔径足够容纳一定层数的吸附质且达到较高压力时,可能发生毛细凝聚现象而增加吸附量,而甲醛虽然可以更早发生毛细凝聚现象,但在孔径、压力达到发生毛细凝聚现象的条件后,随着孔径的增加吸附剂与毛细凝聚现象的液相吸附质间的作用力减弱^[18],所以随着孔径增加甲醛在孔径为 1 nm 时的吸附优势消失。而实验用的活性炭孔径主要为 1~2 nm 的微孔和一部分 2~4 nm 的中孔,所以活性炭对苯的吸附能力更强。

表 5 不同孔径、分压下的苯和甲醛的模拟吸附量
Table 5 Simulated adsorption of benzene and formaldehyde at different pore sizes and partial pressures

孔径/ nm	苯和甲醛 入口分压比	苯/ (mg/g)	甲醛/ (mg/g)	总和/ (mg/g)
1	1 : 1	49.98	184.73	234.71
1	1 : 6	46.74	203.46	250.20
1	6 : 1	63.56	157.84	221.4
2	1 : 1	336.57	134.25	470.82
2	1 : 6	305.96	190.36	496.32
2	6 : 1	403.75	112.97	516.72
4	1 : 1	1 067.25	226.34	1 293.60
4	1 : 6	1 032.31	280.86	1 313.17
4	6 : 1	1 108.97	179.33	1 288.30

图 6 为压力 101 kPa,3 种温度(288.15、293.15、323.15 K)条件及不同孔径下苯和甲醛吸附能变化情况。根据活性炭对 VOCs 的吸附能大小区分吸附方式,吸附能低于 40 kJ/mol 区域为物理吸附区,40~84 kJ/mol 区域为混合吸附区,84 kJ/mol 以上为化学吸附区。吸附能反映了吸附质与吸附剂之间相互作用力的大小,吸附能越大,则相互作用力越

大,吸附效果更强。由图 6 可以看出,活性炭对苯的吸附能力大于甲醛,说明苯与活性炭之间的亲和力大于甲醛,这会导致一些已经吸附的甲醛被苯置换出来,所以前文竞争吸附实验中甲醛的穿透曲线会出现顶峰效应,这进一步证明了模拟的正确性。同时,两者的吸附能多数低于 80 kJ/mol,说明这两种吸附质在此活性炭上以物理吸附为主,与参考文献[19]报道相符。随着孔径的增大活性炭对苯和甲醛的吸附能均有所下降,而 3 种温度下苯的曲线基本重合,说明温度对苯的吸附量影响甚微,孔径为主要影响因素,与前文模拟结果一致。相比之下,甲醛的 3 条曲线各不相同,说明温度对甲醛的吸附影响较大。甲醛分子热运动相对更加剧烈,不易被吸附,低温更有利于甲醛的吸附。

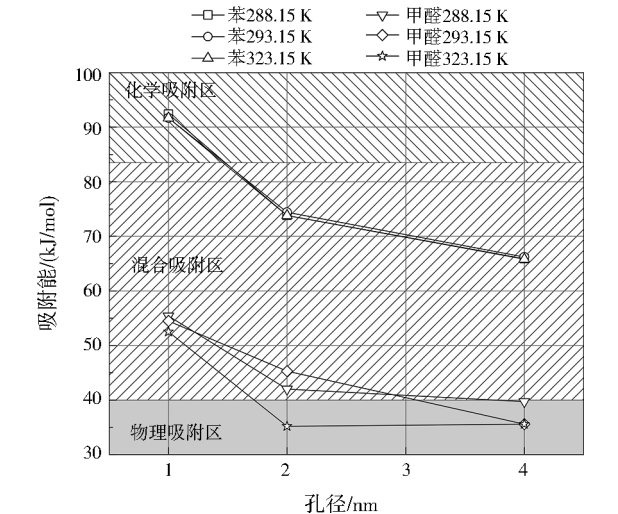


图 6 不同条件下吸附能与孔径关系
Fig.6 Relationship between adsorption energy and pore size under different conditions

4 结 论

- 1) 极性水分子通过与活性炭表面氢键的高亲和性,占据部分吸附点位,从而抑制活性炭对苯和甲醛的吸附效果。RH 达到 80% 时,甲醛和苯的吸附量分别降低到 40.45、47.02 mg/g。
- 2) 在相同孔径下,3 种温度(288.15、293.15、323.15 K)对苯的吸附量影响不大,但是对甲醛影响较大,温度过高时,甲醛的吸附量会明显减弱,这是由于甲醛分子热运动更加剧烈,不易被吸附。
- 3) 3 种不同孔径(1、2、4 nm)的活性炭,苯的吸附量随孔径的增加而增加,这是因为苯分子具有更大的体积,在占据到吸附点位时,能占据更大空间阻止甲醛被吸附。其他条件相同的情况下,相较于苯,甲醛在孔径更小时(如 1 nm 时)吸附效果更佳,孔

径为 2、4 nm 时,活性炭对苯的吸附效果远优于甲醛。

4) 苯可以置换出部分已被吸附的甲醛,活性炭对苯的吸附能力大于甲醛,说明苯与活性炭之间的亲和力大于甲醛。

参考文献:

[1] 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.

[2] ZHOU J,YOU Y,BAI Z P,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.

[3] ORGANIZATION W H.Indoor air quality:organic pollutants [J].Environmental Technology Letters,1989,10(9):855-858.

[4] ZHANG X Y,GAO B,CREAMER A E,et al.Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials;a review[J].Journal of Hazardous Materials,2017,338:102-123.

[5] ZHAO X S,MA Q,LU G C.VOC removal:comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon[J]. Energie & Fuels,1998,12(6):1051-1054.

[6] LEE J W,SHIM W G,MOON H.Adsorption equilibrium and kinetics for capillary condensation of trichloroethylene on MCM-41 and MCM-48[J].Microporous and Mesoporous Materials,2004,73(3):109-119.

[7] AN Y X,FU Q,ZHANG D H,et al.Performance evaluation of activated carbon with different pore sizes and functional groups for VOC adsorption by molecular simulation[J].Chemosphere,2019,227:9-16.

[8] HUANG M C,CHOU C H,TENG H.Pore size effects on activated carbon capacities for volatile organic compound adsorption[J].AIChE Journal,2002,48(8):1804-1810.

[9] 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.

[10] YOUNG D C.Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems[J].Computational Chemistry,2001(7):273-276.

[11] JIANG S Y,RHYKERD C L,GUBBINS K E.Layering,freezing transitions,capillary condensation and diffusion of methane in slit carbon pores[J].Molecular Physics,1993,79(2):373-391.

[12] LIANG X Y,CHI J J,YANG Z.The influence of the functional group on activated carbon for acetone adsorption property by molecular simulation study[J].Microporous & Mesoporous Materials,2017,262:77-88.

[13] RAFATI A A,HASHEMIANZADEH S M,NOJINI Z B,et al.Canonical Monte Carlo simulation of adsorption of O₂ and

N₂ mixture on single walled carbon nanotube at different temperatures and pressures[J].Journal of Computational Chemistry,2010,31(7):1443-1449.

[14] SHEVADE A V,JIANG S Y,GUBBINS K E.Molecular simulation study of water-methanol mixtures in activated carbon pores[J].Journal of Chemical Physics,2000,113(16):6933-6942.

[15] LU X,JIN D,WEI S,et al.Competitive adsorption of a binary CO₂/CH₄ mixture in nanoporous carbons: effects of edge-functionalization[J].Nanoscale,2014,7(3):1002-1012.

[16] PERDEW J P,BURKE K,ERNZERHOF M.Generalized gradient approximation made simple[J].Physical Review Letters,1998,77(18):3865-3868.

[17] NIE X,JIANG X,WANG H,et al.Mechanistic understanding of alloy effect and water promotion for Pd-Cu bimetallic catalysts in CO₂ hydrogenation to methanol[J].ACS Catalysis,2018,8(6):4873-4892.

[18] PHADUNGBUT P,DO D,NICHOLSON D. Undulation theory and analysis of capillary condensation in cylindrical and spherical pores [J]. The Journal of Physical Chemistry C,2015,119(35):20433-20445.

[19] CHIANG Y C,CHAING P C,HUANG C P.Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon[J].Carbon,2001,39(4):523-534.

编辑:陈泽军
 （收稿日期:2023-03-21）

（上接第 506 页）

[29] 谢尚宇,邱春生,张昱,等.天津某住宅区降雨径流颗粒粒径分布及污染物赋存形态[J].环境科学研究,2022,35(2):566-573.

[30] 李飞星,王舒馨,史坤博,等.中小城市不同功能区降雨径流氮污染特征及其对水体的影响[J].环境污染与防治,2017,39(2):132-136.

[31] 王俊良,任玉芬,王雪梅,等.城市道路径流的排污特征[J].环境科学,2015,36(10):3691-3696.

[32] HOU P Q,REN Y F,ZHANG Q Q,et al.Nitrogen and phosphorous in atmospheric deposition and roof runoff[J].Polish Journal of Environmental Studies,2012,21(6):1621-1627.

[33] 赵晓佳,王少坡,于贺,等.天津中心城区典型下垫面降雨径流污染冲刷特征分析[J].环境工程,2019,37(7):34-38,87.

[34] 徐宇婕,龚玥敏,毕军鹏,等.宁波市典型城市下垫面雨水径流污染特征解析[J].环境科学,2020,41(7):3275-3284.

[35] ZHANG W,CHE W,LIU D K,et al.Characterization of runoff from various urban catchments at different spatial scales in Beijing,China[J].Water Science and Technology,2012,66(1):21-27.

[36] 田小松,张洪,张进忠.重庆市典型降雨径流中颗粒物粒径与重金属污染输出特征研究[J].环境科学与技术,2012,35(11):6-11,36.

[37] 李倩倩,李铁龙,赵倩倩,等.天津市路面雨水径流重金属污染特征[J].生态环境学报,2011,20(1):143-148.

编辑:陈锡超
 （收稿日期:2022-12-05）