

糖蜜酒精废液脱钾树脂的解吸动力学*

Desorption Kinetics of Potassium on Resin BK-001 Having Adsorbed Potassium from Vinasses

曾 谛,田苗苗,朱思明**

ZENG Di, TIAN Miaomiao, ZHU Siming

(华南理工大学食品科学与工程学院,广东广州 510640)

(College of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong, 510640, China)

摘要:【目的】研究糖蜜酒精废液脱钾树脂 BK-001 中 K^+ 的静态解吸过程。【方法】考察洗脱剂温度、浓度及树脂粒径对 K^+ 解吸过程的影响,用动边界模型描述 K^+ 的解吸过程。【结果】确定糖蜜酒精废液脱钾树脂 BK-001 中 K^+ 的解吸过程为颗粒扩散控制,该反应的表现活化能为 40.9 kJ/mol,反应级数为 1.19,表现频率因子为 $5.27 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$,假二级动力学模型更适合描述 K^+ 的解吸过程 ($R^2 > 0.995$)。 K^+ 解析过程的总动力学方程式为 $1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F) = 5.27 \times 10^4 r_0^2 [\text{H}_2\text{SO}_4]^{1.19} e^{(-4.09 \times 10^4)/RT}$ 。【结论】脱钾树脂 BK-001 的解吸动力学方程为糖蜜酒精废液脱钾树脂的再生及钾盐资源的综合利用提供理论依据。

关键词:解吸动力学 动边界模型 脱钾树脂 糖蜜酒精废液

中图分类号:TS249.9 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2016)01-0062-05

Abstract:【Objective】Desorption kinetics of potassium on Resin BK-001 were studied after having adsorbed potassium from vinasses.【Methods】The influences of eluent temperature, eluent concentration and resin size on K^+ desorption process were estimated. In addition, a moving boundary model was used to describe the desorption kinetics of K^+ on Resin BK-001.【Results】Potassium-desorbing process was controlled by ion diffusion, in which the activation energy was 40.9 kJ/mol, the reaction order was 1.19 and the apparent frequency factor was $5.27 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$. The desorption kinetics complied with pseudo-second-order kinetic model ($R^2 > 0.995$). Total kinetic equation of the potassium-desorbing process is $1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F) = 5.27 \times 10^4 r_0^2 [\text{H}_2\text{SO}_4]^{1.19} e^{(-4.09 \times 10^4)/RT}$.【Conclusion】This research laid a theory foundation for the regeneration of Resin BK-001 used for separating potassium from molasses vinasse and the comprehensive utilization of potassium resource.

Key words: desorption kinetics, moving boundary model, depotassication resin, molasses vinasse
DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.2016.01.005

收稿日期:2015-12-22

修回日期:2016-02-01

作者简介:曾 谛(1991-),男,硕士研究生,主要从事食品工业副产物综合利用研究。

*国家自然科学基金项目(U1203183),广东省科技计划项目(2013B020310006,2014A020209019和2015A020210039),华南理工大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(2014ZZ0050)资助。

**通讯作者:朱思明(1976-),男,博士,教授,主要从事制糖工业副产物综合利用研究,E-mail:lfszmzhu@scut.edu.cn.

0 引言

【研究意义】中国是钾资源缺乏国家,70%的钾依赖进口。作为作物生长所必需的三大要素之一,钾在工农业生产中具有重要的作用。我国制糖工业每年排放大量的糖蜜酒精发酵废液,废液中含有大量的无机盐离子和有机物,其外排容易造成水体富营养化,是最难处理的工业废水之一^[1]。但是,糖蜜酒精废液中含有约 15~20 g/L 钾盐,可供资源利用;国内外学

者研究发现在降低糖蜜酒精废液中的 K^+ 含量后,可将其用于动物饲料^[2],而钾资源则可广泛用于工农业生产。【前人研究进展】目前,国内外糖蜜酒精废液脱钾的方法一般有 3 种:加入某种有机物或者无机物复合成盐再回收的化学沉淀法^[3];降低溶液中离子含量的电渗析法^[4-5];用离子交换树脂或沸石等作为吸附剂的离子交换法^[6-7]。从糖蜜酒精废液的综合利用及能耗方面考虑,阳离子树脂离子交换法被认为是一种较理想的方法^[8]。目前市场上的钾盐产品大多粒度小,形貌差^[9],而通过离子交换的方法解吸得到的钾纯度高,有利于生产高品质钾盐。【本研究切入点】目前,国内外文献有关制糖工业中离子交换的动力学研究主要停留在吸附过程,还未见有解吸动力学的研究报道。本课题在前人研究的基础上,从 K^+ 解吸过程入手,以动边界模型考查 K^+ 的解吸过程。【拟解决的关键问题】首先筛选出一种效果较好的洗脱剂,然后研究处理温度、洗脱剂浓度和树脂粒径等对 K^+ 解吸效果的影响,确定动边界模型的相关参数,从而计算出 K^+ 从树脂上解吸的动力学总方程。为树脂的优化再生,钾盐资源的综合利用,糖蜜酒精废液中钾盐的分离及综合利用提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料

脱钾树脂 BK-001,杭州争光树脂有限公司;糖蜜酒精废液,广东湛江中能酒厂赠送,其 pH 值为 3.88,钾含量 18.7 g/L,固形物含量 118 g/L;盐酸、浓硫酸、浓磷酸、乙酸和氢氧化钠等,购自江苏强盛化工仪器有限公司;恒温震荡水浴锅,天津市华北仪器有限公司;FP-640 火焰光度计,上海微谱仪器分析有限公司。

1.2 方法

1.2.1 树脂的预处理

按照厂家提供的方法对树脂进行预处理,具体步骤为:用蒸馏水洗脱树脂至澄清无气泡和杂质,然后用 2 倍树脂体积(BV,下同)的 10%(W/V)氯化钠溶液浸泡 24 h,洗净后在用 2BV 95%(V/V)乙醇处理 2 h,再分别用 2BV 的 4%(V/V)盐酸和 2BV 的 4%(W/V)氢氧化钠各处理 5 h,每次处理后都用蒸馏水洗脱到中性。

1.2.2 钾含量的测定

采用 FP640 火焰光度计的低高标测定法,分别配置 K^+ 含量为 0 $\mu\text{g/mL}$ 和 80 $\mu\text{g/mL}$ 的 KCl 溶液作为低高标,将洗脱液中 K^+ 的浓度调至 0~80 $\mu\text{g/mL}$ 后再测量。

1.2.3 洗脱剂的筛选

分别比较 H_2SO_4 、 HCl 、 H_3PO_4 和 CH_3COOH 作为洗脱剂对脱钾树脂 BK-001 的洗脱效果。取 4 g 处理后的干树脂 4 份放入 4 个 500 mL 的锥形瓶中,用 75%(V/V)乙醇溶液浸润后,分别加入 250 mL 浓度为 0.21 mol/L H_2SO_4 溶液,0.42 mol/L HCl 溶液,0.14 mol/L H_3PO_4 溶液和 0.42 mol/L CH_3COOH ,在 323 K 条件下水浴,直到溶液中的 K^+ 含量恒定,从而可以计算出每克干树脂解吸出 K^+ 的量。

1.2.4 树脂的静态交换分数

准确称取一定量的脱钾树脂 BK-001 置于 500 mL 三角瓶中,先用 75%(V/V)乙醇溶液浸润,然后加入洗脱液进行洗脱,置于震荡下的恒温水浴锅中,每隔 5 min 测定其 K^+ 含量,用公式(1)计算某一时刻的树脂交换分数 F (文献^[10]):

$$F = Q_t / Q_w, \quad (1)$$

Q_t 为反应时间 t 时从树脂上解吸的 K^+ 量, Q_w 为平衡时从树脂上解吸的 K^+ 量。

1.2.5 各因素对 K^+ 解吸效果的影响

研究处理温度、洗脱剂浓度和树脂粒径等对 K^+ 解吸效果的影响。

1.2.6 研究离子交换动力学的方法

目前常用动边界模型来描述离子交换的模型。树脂中 K^+ 的洗脱可以分为以下 3 个步骤:① K^+ 在树脂的活性表面发生离子交换,与氢离子进行交换;② K^+ 由树脂内部向树脂表面扩散;③ K^+ 由树脂表面通过液膜向溶液扩散。离子交换过程受到化学反应、颗粒扩散和膜扩散这 3 个步骤的影响,反应速度最慢的一步是影响该反应的关键步骤^[11]。动边界的 3 个模型如公式(2)~(4)所示。

$$\text{化学反应: } 1 - (1 - F)^{1/3} = kt, \quad (2)$$

$$\text{颗粒扩散: } 1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F) = k_0 r - 2c^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \int_0^t \frac{c_i}{c_0} dt = kt, \quad (3)$$

$$\text{液膜扩散: } -\ln(1 - F) = kt, \quad (4)$$

式中, k_0 表示表观频率因子(min^{-1}); r 表示树脂粒径(mm); E_a 表示反应活化能(kJ/mol); $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$,为热力学常数; T 为热力学温度(K)。

用上述 3 个公式进行检验,确定解吸过程速度控制的步骤。

2 结果与分析

2.1 脱钾树脂洗脱剂的筛选

由图 1 可知,在 H_2SO_4 和 HCl 溶液中,脱钾树

脂 BK-001 的解吸效果较好,解吸量分别为 160.1 mg/g 和 166.6 mg/g, K^+ 在 H_2SO_4 和 HCl 中的解吸效果较 H_3PO_4 和 CH_3COOH 中的解吸效果好。这可能是相对于中强酸和弱酸溶液来说,强酸溶液中的 H^+ 更容易解离。因此,在相同浓度下,强酸溶液还有更多的解离 H^+ , K^+ 与 H^+ 的接触频率更大,所以强酸溶液中树脂的 K^+ 更容易解吸。同时,由于 HCl 是一种易挥发酸,不适宜用来作为洗脱剂,故选择 H_2SO_4 作为洗脱剂。

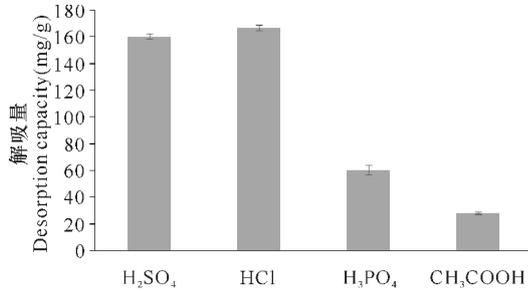


图 1 4 种不同酸对 K^+ 解吸过程的影响

Fig. 1 Effect of four types of acid on potassium-desorbing process

2.2 温度对 K^+ 解吸过程的影响

使用 250 mL 的 0.21 mol/L H_2SO_4 溶液作为解吸剂,在温度为 303 K、313 K、323 K 和 333 K 的条件下考察 K^+ 的解吸动力学,分别用公式(2)~(4)对实验所得的数据进行检验,结果如图 2~4 所示。由结果可知, K^+ 从树脂中解吸的过程主要是颗粒扩散的过程,且随着温度的升高, K^+ 的扩散速率和交换速率均相应升高,加快 K^+ 解吸的整个交换速率。另外,由图 3 可以看出 $1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)$ 与 t 呈良好的线性关系 ($R^2 > 0.98$)。

从图 2 可以得出不同温度下的斜率 k , k 表现不同温度下 K^+ 的解吸速率,根据阿伦尼乌斯公式(5):

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT, \quad (5)$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 进行拟合作图,得到阿伦尼乌斯关系

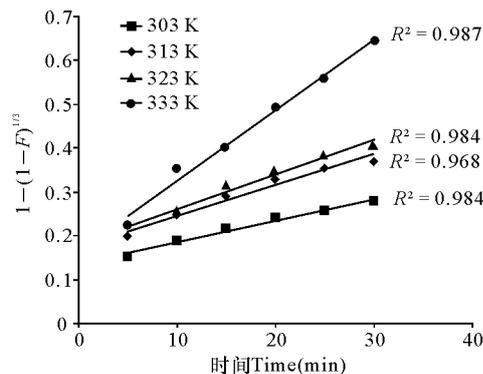


图 2 不同温度下 $1-(1-F)^{1/3}$ 与时间模型的检验

Fig. 2 Relationship between $1-(1-F)^{1/3}$ model and time under different temperature

图(图 5)。由图 5 拟合得到方程(6),

$$\ln k = 10.87 - 4.92 \times 10^3/T, \quad (6)$$

方程相关系数为 0.9701。

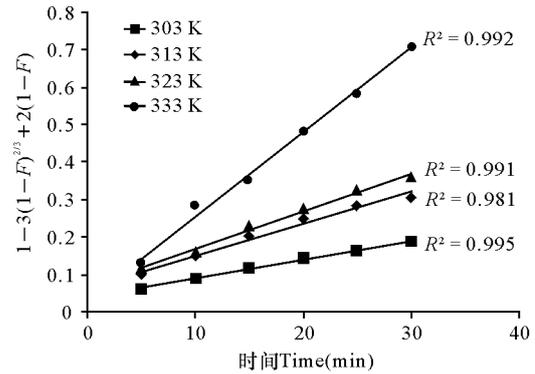


图 3 不同温度下 $1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)$ 模型与时间的检验

Fig. 3 Relationship between $1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)$ model and time under different temperature

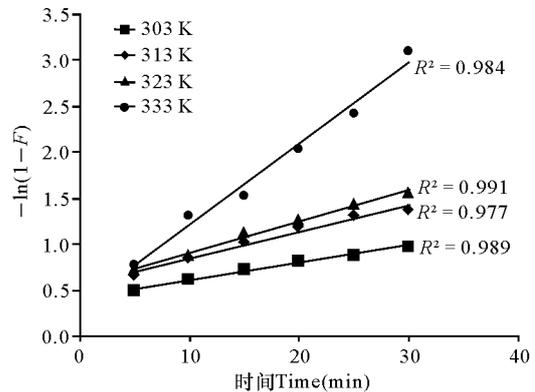


图 4 不同温度下 $-\ln(1-F)$ 模型与时间的检验

Fig. 4 Relationship between $-\ln(1-F)$ model and time under different temperature

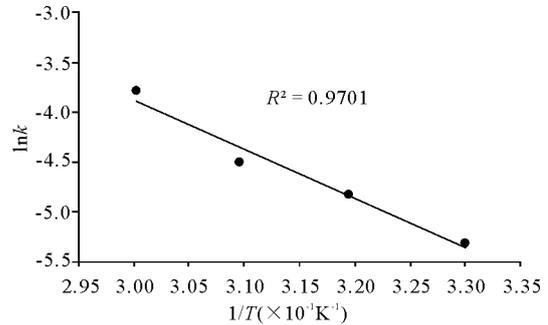


图 5 阿伦尼乌斯关系

Fig. 5 Arrhenius plot

由公式(5)、(6)的斜率相等可求出解吸过程的表观活化能 E_a 为 40.9 kJ/mol,表明 K^+ 在阳离子交换树脂上吸附比较容易进行;用公式(6)的截距可以求得表观频率因子为 $5.27 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$,该因子表示离子浓度和反应温度以外的其他因素相互作用下的反应速率常数。

2.3 溶液浓度对 K^+ 解吸过程的影响

分别在 0.07 mol/L、0.14 mol/L、0.21 mol/L

和 0.28 mol/L 的硫酸下研究 K^+ 解吸过程的动力学,用公式(3)进行拟合检验。由图 6 结果可以进一步证明离子交换过程受颗粒扩散的控制($R^2 > 0.995$),随着洗脱液中硫酸浓度的增加, K^+ 的交换速率也随之增加;当硫酸浓度增加时,氢离子浓度也相应增加,增加 H^+ 和 K^+ 交换频率,从而增加 K^+ 解吸速率。

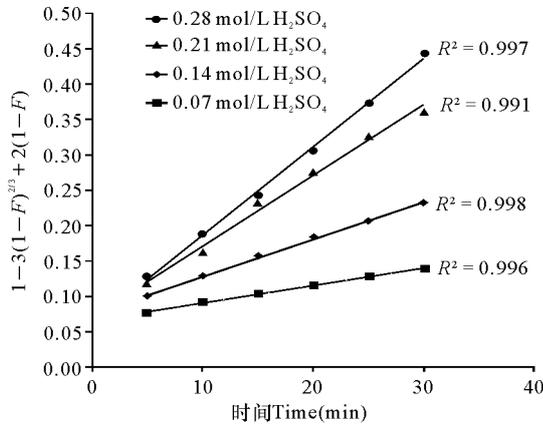


图 6 不同硫酸浓度下 $1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)$ 与时间的关系

Fig. 6 Relationship between $1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)$ and time at different concentrations

由图 6 中各拟合曲线的斜率可以得到 K^+ 解吸过程的表观速率常数;再由图 6 可知,当硫酸浓度增加时, K^+ 解吸反应的表观速率也相应增加;但是,当 H_2SO_4 浓度增加到一定程度时,解吸反应表观速率的增加效果变得越来越小,所以应适当控制解吸剂的使用量或浓度。根据硫酸的浓度与 K^+ 解吸过程的表观速率成正比^[12],即得到溶液浓度与表观速率常数的关系公式(7):

$$\lg(k) = b + n\lg[H_2SO_4], \quad (7)$$

其中 k 为表观速率常数, $[H_2SO_4]$ 为硫酸浓度, n 为反应级数。

以 $\lg k$ 对 $\lg[H_2SO_4]$ 进行拟合得到的拟合曲线如图 7 所示,即公式(8):

$$\lg(k) = 1.191\lg[H_2SO_4] - 1.2264, \quad (8)$$

其相关系数为 0.9901。根据公式(8),可求得 K^+ 解吸反应的反应级数为 1.19。

2.4 树脂粒径对 K^+ 解吸过程的影响

选用粒径小于 0.45 mm 和 0.45~0.60 mm 的两种 BK-001 树脂进行动力学实验,实验数据用公式(3)处理,结果如图 8 所示。不同树脂粒径对 $1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)$ 与 t 均具有良好线性关系($R^2 > 0.99$),进一步证明 K^+ 的解吸过程受颗粒扩散影响。当树脂粒径较小时,树脂比表面积较大,相同质量下,树脂与溶液接触的面积较大,所以 K^+ 的

解吸速率较大;当树脂的粒径较大时,树脂比表面积较小,相同质量下,树脂与溶液的接触面积小,所以 K^+ 的解吸速率较慢。

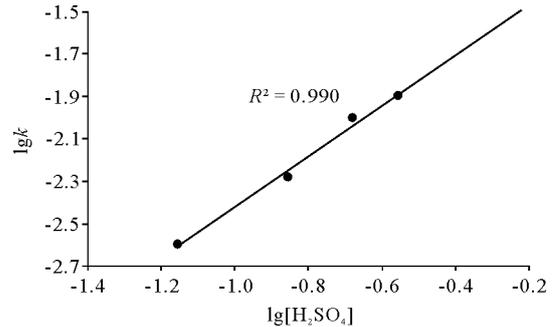


图 7 不同浓度下的表观速率常数

Fig. 7 Apparent rate constants in different concentration

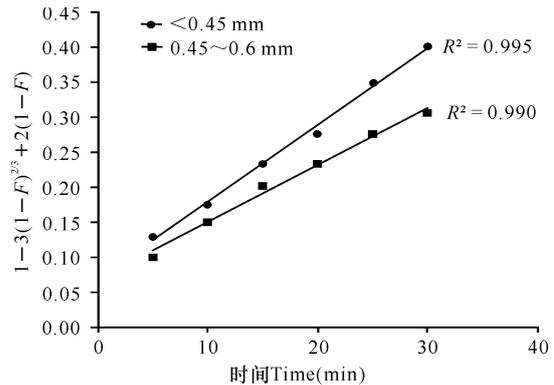


图 8 不同树脂粒径条件下 $1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)$ 与时间的关系

Fig. 8 Model validation for the relationship between $1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)$ and time in different particle sizes

2.5 不同温度下假一级与假二级反应模型的验证

假一级动力学模型公式(9)和假二级动力学模型公式(10)是 2 种常用的描述吸附解吸平衡的过程^[13]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K_1 t, \quad (9)$$

$$t/q_t = 1/(K_2 \cdot q_e^2) + t/q_e, \quad (10)$$

式中 K_1, K_2 为速率常数 (min^{-1}), t 为解吸时间 (min), q_t 和 q_e 分别为 t 时刻的解吸量和解吸平衡时的解吸量 (mg/g)。由图 9~10 可知,假一级模型和假二级模型均成良好的线性关系,但假二级的拟合度 ($R^2 > 0.995$) 相对于假一级的拟合度 ($R^2 > 0.977$) 更高,所以假二级模型更适合描述 K^+ 的解吸过程。

2.6 脱钾树脂 BK-001 解吸动力学总方程

综上所述,由颗粒扩散模型得到脱钾树脂 BK-001 解吸过程中的表观速率 k :

$$k = k_0 r_0^{-2} [H_2SO_4]^{1.19} e^{(-4.09 \times 10^4)/RT}, k_0 = 5.27 \times 10^4 \text{ min}^{-1}, \quad (11)$$

则可得糖蜜酒精废液中的 K^+ 在数值上的交换动力学公式(12):

$$1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F) = 5.27 \times 10^4 r_0^2 [\text{H}_2\text{SO}_4]^{1.19} e^{(-4.09 \times 10^4)/RT} \quad (12)$$

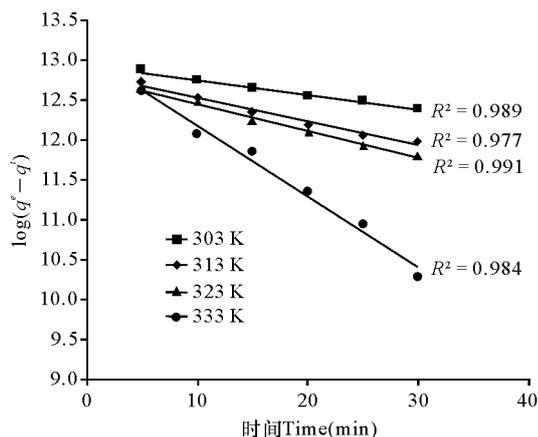


图9 假一级动力学模型的验证

Fig. 9 Pseudo-first-order kinetic model at different temperature

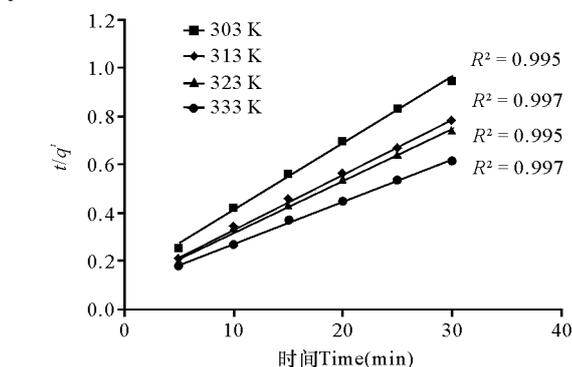


图10 假二级动力学模型的验证

Fig. 10 Pseudo-second-order kinetic model at different temperature

3 结论

(I) 本文对硫酸、磷酸、盐酸和醋酸等4种解吸剂进行筛选,发现脱钾树脂BK-001在强酸溶液中的解吸效果较好,由于HCl是一种易挥发酸,所以选择 H_2SO_4 作为解吸剂;

(II) 考察处理温度、溶液浓度、树脂粒径对钙离子解吸过程的影响,结果表明在实验条件下,脱钾树脂BK-001的解吸速度随温度升高而增加,随着解吸剂浓度的增大而增加,随树脂粒径的减小而增加;

(III) 脱钾BK-001的解吸过程主要受颗粒扩散的影响,其表观活化能为40.9 kJ/mol,反应级数为1.19,表观频率因子 k_0 为 $5.27 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$;

(IV) 相对于假一级反应模型,假二级反应模型更适合描述 K^+ 的解吸过程;

(V) 颗粒扩散控制的动边界模型可以较好地描述脱钾树脂BK-001的解吸动力学反应,有助于糖蜜酒精废液中 K^+ 回收及树脂再生工艺的确定。其动力学总方程如下:

$$1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F) = 5.27 \times 10^4 r_0^2 [\text{H}_2\text{SO}_4]^{1.19} e^{(-4.09 \times 10^4)/RT} \quad (12)$$

糖蜜酒精废液中含有丰富的钾元素,而我国作为钾资源缺乏的国家,能够从糖蜜酒精废液中获取钾元素有着重要的意义。本文从动力学的角度出发,对 K^+ 的解吸机理进行研究,得到脱钾树脂BK-001的解吸动力学方程,为糖蜜酒精废液中的钾元素综合利用提供参考。

参考文献:

- [1] 陈孟林,吴颖瑞,倪小明,等. 糖蜜酒精废液治理技术的现状与发展方向[J]. 现代化工,2002(S1):170-173.
CHEN M L, WU Y R, NI X M, et al. Present situation and development trend of technology for treating molasses alcohol wastewater[J]. Modern Chemical Industry, 2002(S1):170-173.
- [2] 张平军,于淑娟,李丹. 阳离子交换树脂静态脱除糖蜜酒精废液中 K^+ 的动力学研究[J]. 离子交换与吸附,2010(5):439-446.
ZHANG P J, YU S J, LI D. Kinetics of separating potassium ions from molasses vinasse by cation-exchange resin[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2010(5):439-446.
- [3] 章朝晖. 利用糖蜜酒精废液生产钾肥[J]. 环境保护, 2000(6):44-45.
ZHANG Z H. Potassium fertilizer products made from alcoholic waste liquids of molasses[J]. Environmental Protection, 2000(6):44-45.
- [4] DECLoux M, BORIES A, LEWANDOWSKI R, et al. Interest of electrodialysis to reduce potassium level in vinasses. Preliminary experiments [J]. Desalination, 2002,146(1):393-398.
- [5] ESPANA-GAMBOA E, MIJANGOS-CORTES J, BARAHONA-PEREZ L, et al. Vinasses: Characterization and treatments [J]. Waste Management & Research, 2011,29(12):1235-1250.
- [6] WANG L, NAM S, LEE M. Removal of potassium from molasses by solvent extraction and ion exchange[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2014,35(9):2711-2716.

(下转第71页 Continue on page 71)

- dustry, 2014, 35(7):357-367.
- [10] ZHANG H, ANDREWS S A. Factors affecting catalysis of copper corrosion products in NDMA formation from DMA in simulated premise plumbing[J]. *Chemosphere*, 2013(93):2683-2689.
- [11] WANG Z, MITCH W A. Influence of dissolved metals on *N*-nitrosamine formation under amine-based CO₂ capture conditions [J]. *Environmental Science and Technology*, 2015(49):11974-11981.
- [12] 曾婷, 刘雅萌, 刘永东. 重金属离子对致癌性 NDMA 形成影响的实验与理论研究[J]. *湖南师范大学自然科学学报*, 2014, 37(6):42-46.
- ZENG T, LIU Y M, LIU Y D. An experimental and theoretical investigation of effect of heavy metal ions on carcinogenic NDMA formation[J]. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University*, 2014, 37(6):42-46.
- [13] The United States Pharmacopeia Convention, United States Pharmacopoeia 32/National Formulary 27[M]. USA: United States Pharmacopeia, 2009.
- [14] PÉREZ-VICENTE A, GIL-IZQUIERDO A, GARCÍA-VIGUERA C. In vitro gastrointestinal digestion study of pomegranate juice phenolic compounds, anthocyanins, and vitamin C [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(8):2308-2312.
- [15] 刘清明, 张雪晨, 刘永东. 一种基于气相色谱-质谱检测水中 *N*-亚硝基二甲胺 (NDMA) 的固相萃取方法[J]. *环境化学*, 2011, 30(7):1327-1331.
- LIU Q M, ZHANG X C, LIU Y D. An SPE-method for GC-MS analysis of *N*-nitrosodimethylamine in drinking water[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(7):1327-1331.

(责任编辑:米慧芝)

(上接第 66 页 Continue from page 66)

- [7] 杨璇璇, 朱思明, 于淑娟. 糖用钙型离子交换树脂的制备及其脱盐特性[J]. *食品工业科技*, 2009(12):149-152.
- YANG X X, ZHU S M, YU S J. Preparation of calcium ion-exchange resin and the study on its desalting property[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2009(12):149-152.
- [8] ROBLES-GONZÁLEZ V, GALÍNDEZ-MAYER J, RINDERKNECHT-SEIJAS N, et al. Treatment of mezcal vinegars: A review[J]. *Journal of Biotechnology*, 2012, 157(4):524-546.
- [9] 邵曼君, 陈勇, 陈慧萍. 研究简报水溶液中硫酸钾晶体生长动力学[J]. *化工学报*, 2003, 54(12):1766-1768.
- SHAO M J, CHEN Y, CHEN H P. Crystal growth kinetics from aqueous solution of potassium sulfate[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2003, 54(12):1766-1768.
- [10] 靳朝辉. 离子交换动力学的研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.
- JIN C H. Study on Ion-Exchange Kinetics[D]. Tianjin: Tianjin University, 2004.
- [11] 蔡吉祥, 于淑娟, 杨永军, 等. 二混蜜中钾在离子交换柱上的吸附性质及动力学[J]. *食品科学*, 2012, 33(21):43-46.
- CAI J X, YU S J, YANG Y J, et al. Adsorption properties and dynamics of potassium in mother liquor B on ion exchange resin[J]. *Food Science*, 2012, 33(21):43-46.
- [12] GODE F, PEHLIVAN E. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005(119):175-182.
- [13] KAMMERER J, CARLE R, KAMMERER D R. Adsorption and ion exchange: Basic principles and their application in food processing[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(1):22-42.

(责任编辑:米慧芝)