

2,4-二氯苯氧乙酸生产废水中氯酚的络合萃取处理

王 秋, 查振兴, 李 影, 耿新祥, 杨加慧, 杨 静, 崔世海

(江苏省生物功能材料创新中心, 江苏省生物材料重点实验室, 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 2,4-二氯苯氧乙酸是一种使用较为广泛的除草剂,其生产过程中的氯化工段产生大量的含氯酚废水. 本文针对该类废水的特点,选择实验室自配的 W-S 络合萃取剂,通过优化工艺条件如废水初始 pH、油水比、萃取剂比例等对废水进行处理,结果表明, W-S 萃取剂对体系中的酚类物质具有优良的萃取效果,废水化学需氧量去除率可达 71%. 另外,选取 2,4,6-三氯苯酚为研究对象,通过萃取平衡实验,探讨 2,4,6-三氯苯酚的萃取平衡特性,以建立 2,4,6-三氯苯酚络合萃取平衡模型,并确定萃取体系中的萃合物组成.

[关键词] 络合萃取, 氯酚, 平衡模型, 萃合物

[中图分类号] X787 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2020)01-0049-06

Complexation Extraction of Chlorophenols in Wastewater from 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Production

Wang Qiu, Zha Zhenxing, Li Ying, Geng Xinxiang, Yang Jiahui, Yang Jing, Cui Shihai

(Jiangsu Collaborative Innovation Center of Biomedical Functional Materials, Jiangsu Key Laboratory of Biomedical Materials,
School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid is a kind of widely used herbicide. In the manufacture of the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, the chlorination process can produce a large amount of chlorophenol wastewater. According to the characteristic of chlorophenol wastewater, the W-S complex extractant prepared in the laboratory was selected to pretreat this wastewater and the extraction conditions were optimized, such as the initial pH of wastewater, the composition of extractant, oil/water ratio and so on. These results show that the W-S extractant has an excellent extraction effect on phenolic pollutants and the chemical oxygen demand of the original wastewater is decreased to 71%. 2,4,6-trichlorophenol was selected as target pollutant and its equilibrium properties were investigated by extraction experiments. The extraction equilibrium model of 2,4,6-trichlorophenol was established and the composition of the extraction system was also determined.

Key words: complexation extraction, chlorophenol, equilibrium model, extraction compound

2,4-二氯苯氧乙酸(简称 2,4-D)是一种活性较高的植物生长素和广谱除草剂,其广泛应用于控制谷类作物、草坪、牧场和草原中蒲公英等宽叶杂草的生长,并能促进植物生根、调节细胞生长以提高果实产率^[1-2]. 目前,工业上 2,4-D 的生产主要由苯酚与氯乙酸在碱性条件下缩合生成苯氧乙酸,并通过氯气氯化制备,其中氯化工段产生的大量有机废水中除氯乙酸等易降解有机物外,主要含有苯酚和氯酚等污染物^[3],而氯酚类物质因分子中的苯环结构及氯原子的存在,其结构相对稳定,难以生物降解,影响该类废水的后续处理. 目前国内外对含氯酚废水的处理方法包括物理法、化学法和生物法等. Long 等^[4]制备了 Z 型异质结 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 催化剂并应用于 2,4-二氯酚的光催化降解,研究结果表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (质量比为 3:7) 的脱氯速率常数分别比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2WO_6 高 7.6 和 8.9 倍. Wang 等^[5]通过制备系列氨基改性的超交联树脂以评价其对氯苯酚的吸附性能,并揭示了氢键为树脂吸附过程的主要作用力. Kwean 等^[6]通过将多种酶固定在天然无机载体上作为生物降解促进剂催化氧化 4-氯苯酚,并取得良好的实验结果.

收稿日期:2019-01-12.

基金项目:国家自然科学基金项目(21177061)、江苏省自然科学基金项目(BK20150968)、江苏省科技型企业孵化项目(BC2016003).

通讯作者:杨静,博士,副教授,研究方向:分析化学. E-mail:chenyangjing@njnu.edu.cn;崔世海,博士,副教授,研究方向:有机污染化学.

E-mail:cuishihai@njnu.edu.cn

络合萃取法是一种基于可逆络合反应的极性有机物萃取分离方法,并具有高效性及高选择性. 目前该技术在有机羧酸^[7-8]、酚类^[9-11]等废水的处理中取得广泛的应用. 杨义燕等^[12]通过高效 QH 型萃取剂络合萃取工业含酚废水,实验结果显示经过 2~3 级错流萃取,废水中的酚类浓度可低于 0.5 g/L. 高明龙等^[13]应用磷酸三丁酯萃取剂体系处理含酚废水,并建立了相关平衡分配系数模型,结果表明模型对实验数据具有较好的拟合度.

本文以江西某农药生产企业的 2,4-二氯苯氧乙酸生产废水为研究对象,选择合适的络合剂和稀释剂组成萃取剂体系,通过络合萃取法进行处理,探讨了萃取剂的组成、萃取条件及萃取剂循环利用等因素对处理效果的影响,同时基于质量作用定律,建立络合萃取平衡模型以揭示萃取作用机理.

1 实验部分

1.1 试剂与材料

硫酸、氢氧化钠、苯、正辛醇、重铬酸钾、苯酚、煤油(国药集团化学试剂有限公司),三辛胺(TOA)(中国医药集团上海化学试剂公司),三烷基胺(7301)(上海达瑞精细化学品有限公司),2-氯苯酚(2-CP)、4-氯苯酚(4-CP)、2,6-氯苯酚(2,6-DCP)、2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)、2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-TCP)(美国 SIGMA 公司),娃哈哈纯净水(杭州娃哈哈有限公司).

1.2 仪器

水浴振荡器(THZ-82,常州国华电器有限公司),化学需氧量 COD 测定仪(HH-5,江苏江分电分析仪器有限公司),高效液相色谱(Waters1525,美国 Waters 科技公司).

1.3 标准样品

准确称取 0.05g 苯酚、2-CP、4-CP、2,4-DCP、2,6-DCP 和 2,4,6-TCP 样品,分别溶解于少量甲醇中并用水定容至 100 mL,配成 500 mg/L 的标准储备液.

1.4 萃取实验

量取一定体积的 2,4-二氯苯氧乙酸生产废水并调节其 pH,选择不同的络合剂与稀释剂配制萃取剂体系进行萃取,静置分层后,分别测定萃余水相中的氯酚浓度与化学需氧量(COD),在萃取有机相中加入 NaOH 溶液进行反萃以实现萃取剂的再生并循环使用,实验流程如图 1 所示.

1.5 高效液相色谱条件

色谱柱为反向 C18 柱(ZORBAX ODS-C18 柱,250 mm×4.6 mm i.d.,5 μm,美国电热),流动相为甲醇:水=70:30(V:V),流速为 1 mL·min⁻¹,进样量为 20 μL,检测波长为 275 nm,柱温为 30 ℃.

1.6 化学需氧量

用重铬酸钾为氧化剂,采用电化学法测量废水的 COD.

2 结果与讨论

2.1 含氯酚废水水质分析

含氯酚废水的 pH、密度、COD、盐分及酚类物质含量分析结果分别见表 1 与表 2.

表 1 含氯酚废水水质测定数据

Table 1 Determination data of chlorophenol wastewater quality

NaCl 含量	密度/(g/mL)	pH	COD/(mg/L)	色泽
4%	1.025	>14	4060	棕红色

表 2 含氯酚废水中酚类物质含量

Table 2 The content of chlorophenol in chlorophenol wastewater

污染物	苯酚	2-CP	4-CP	2,6-DCP	2,4-DCP	2,4,6-TCP
浓度/(mg/L)	1.74	6.55	8.68	10.03	77.60	71.16

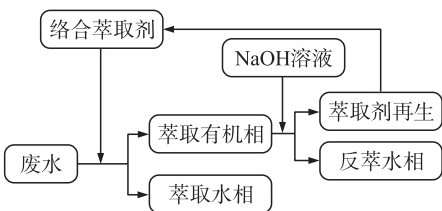


图 1 含氯酚废水处理流程图

Fig. 1 The flow chart of chlorophenol wastewater treatment

2.2 萃取体系的组成

实验分别以 7301、TOA、试剂 W 为络合剂,以正辛醇、煤油、苯、试剂 S 为稀释剂配制不同萃取剂,其中 7301-正辛醇-煤油体系中的 3 种组分的体积比为 3:5:2,TOA-苯体系中相应体积比为 3:7,W-S 萃取剂中以络合剂 W 与稀释剂 S 按体积比为 3:7 进行配置. 在含氯酚废水中加入适量硫酸并调节其初始 pH 为 4~6 左右,以油水比为 0.4:1 分别加入上述络合萃取剂进行萃取并测定处理后废水 COD,结果如表 3 所示.

表 3 3 种萃取剂对含氯酚废水的萃取效果

Table 3 Extraction effect of three extractants on chlorophenol wastewater

萃取体系	萃取现象	COD/(mg/L)
7301-正辛醇-煤油	分层速度快,但分界模糊	1827
TOA-苯	分层速度较快,界面有乳化现象	1502
W-S	分层速度快,分界清晰	1157

从表 3 中可知,由络合剂 W 与稀释剂 S 组成的萃取剂体系对含氯酚废水 COD 去除率最高,同时与其它两种常见萃取剂相比,萃取过程中没有出现乳化现象.

2.3 萃取条件的确定

2.3.1 初始 pH 对萃取效果的影响

取 8 份含氯酚废水并通过浓 H_2SO_4 调节其 pH 分别为 0.51、1.01、2.52、3.64、4.48、5.19、6.25、8.30,按油水比 0.4:1 加入络合剂与稀释剂的比为 3:7 的络合萃取剂,萃取后静置 30 min,测定萃余水相的 COD,以确定初始 pH 对含氯酚废水处理效果的影响,结果见图 2.

氯酚(以 HA 表示)属于一元有机酸,在水体中发生电离并存在两种形态,如式(1),即 HA 和 A^- . 其电离常数及各种形态的浓度分数表达式如式(2)~(4)所示.



$$K_1 = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}, \quad (2)$$

$$\alpha_1 = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1}, \quad (3)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1}{[H^+] + K_1}. \quad (4)$$

图 2 表明,当体系 pH 小于 4 时,其 COD 的去除率相对较低,主要原因是体系中浓度较高的游离 H^+ 与氯酚存在竞争萃取;当废水初始 pH 为 4~6 时,氯酚仍然以 HA 分子为主要存在形态(计算结果表明,pH 为 6 的条件下,表 2 中 6 种酚的 α_1 分别为 0.999、0.997、0.999、0.999、0.913、0.796),有利于络合萃取过程的进行;随着体系 pH 的进一步上升,上述酚类化合物的 α_2 增加,导致萃取效率的降低. 因此,萃取过程的 pH 条件应选择在 4~6 为宜.

2.3.2 油水比(O/W)及萃取剂组成对萃取效果的影响

取 500 mL 的废水并调节其 pH 为 4~6,分别按油水比为 0.2:1、0.3:1、0.4:1、0.5:1、0.6:1、0.7:1 加入络合剂与稀释剂的比为 3:7 的络合萃取剂,测定萃余水相的 COD;以络合剂 W 与稀释剂 S 的体积比为 1:4、3:7、2:3、1:1、3:2、2:1 配制不同络合萃取剂,按油水比 0.4:1 对含氯酚废水进行萃取,测定萃余水相的 COD,实验结果如图 3 所示.

图 3(a)结果显示,随着油水比的增大,废水 COD 的去除率呈现先增大后减小的趋势. 实验中当油水比为 0.4:1 时,处理效果最佳,其 COD 的去除率约为 71%. 图 3(b)表明,络合剂与稀释剂的体积比为 3:7 条件下 COD 去除率最高,其原因是萃取剂体系中络合剂含量较低时,活性作用组分较少,水体中极性有机物的萃取效果难以达到理想水平;而络合剂含量增加时,由于其粘度较大,易降低萃取体系中油水两相分

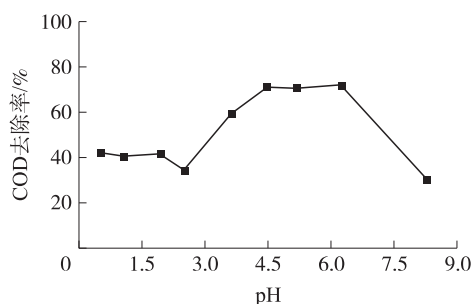


图 2 废水初始 pH 对萃取效果的影响

Fig. 2 Effect of initial pH of wastewater on extraction efficiency

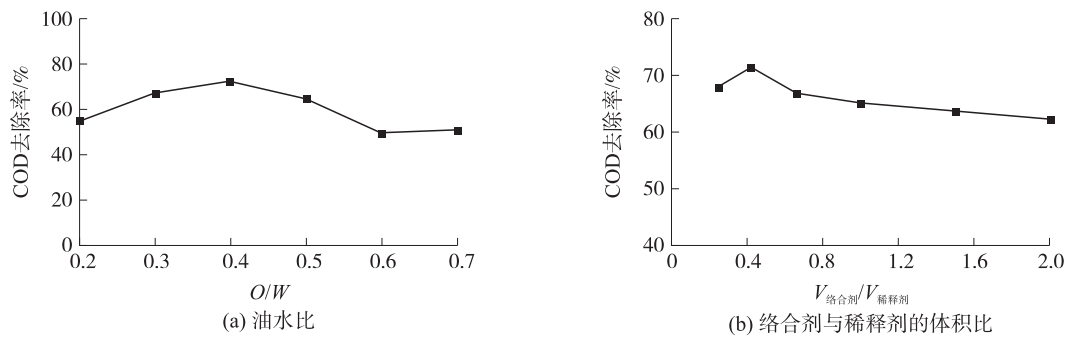


图 3 油水比和络合剂与稀释剂的体积比对萃取效果的影响

Fig. 3 Effects of different O/W and volume ratio of complexing agent and diluent on extraction efficiency

离速率,导致处理效果下降. 高效液相色谱分析结果显示,在上述最佳萃取条件下,通过一级萃取,废水中的 6 种酚类化合物的含量均低于 0.5 mg/L.

2.3.3 再生萃取剂的循环使用

取 500 mL 废水并以浓 H_2SO_4 调节其初始 pH 为 4~6,按油水比为 0.4:1 加入络合剂与稀释剂体积比为 3:7 的络合萃取剂,萃取后加入一定量的 15% NaOH 溶液进行反萃,以实现络合萃取剂的再生. 实验结果显示,经 30 次的循环使用,含氯酚废水的 COD 去除率均稳定在 70%以上,说明 W-S 萃取剂的再生性能良好.

2.4 2,4,6-TCP 络合萃取机理

2.4.1 萃取平衡实验

分别配制络合剂 W 体积分数分别为 0、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.7%、0.9% (其物质的量浓度依次为 0、1.15、4.58、6.87、9.16、16.03、20.61 mmol/L) 的萃取剂,对不同浓度的 2,4,6-TCP 溶液(物质的量浓度分别为 1.01、1.51、3.54、5.57、8.61、11.64、15.19、18.23、22.78 mmol/L)进行萃取,其萃取平衡实验结果如图 4 所示,其中 c_{pw} 为氯酚水相平衡浓度,mmol/L; c_{po} 为有机相中氯酚浓度,mmol/L.

图 4 表明,有机相中 2,4,6-TCP 的浓度随着其水相初始浓度的增加而升高,且逐渐趋于化学计量饱和点,此时有机相中 2,4,6-TCP 的浓度与络合剂的浓度接近.

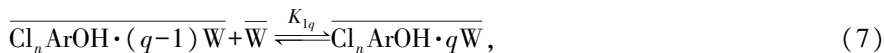
2.4.2 2,4,6-TCP 的络合萃取平衡常数及萃合物组成

基于质量守恒定律,假设萃取过程中形成的萃合物是以 $p:q$ 形式存在,其中 $1:q$ 型萃合物是由 $1:(q-1)$ 型萃合物递加生成, $p:1$ 型萃合物是由 $(p-1):1$ 型萃合物进一步生成;同时考虑稀释剂的物理萃取作用,并假定络合萃取与物理萃取作用具有简单加和性. 2,4,6-TCP 络合萃取过程及相关平衡常数可以表示为:



$$K_{11} = \frac{[\overline{Cl_nArOH \cdot W}]}{[Cl_nArOH][\overline{W}]}, \quad (6)$$

...



$$K_{1q} = \frac{[\overline{Cl_nArOH \cdot qW}]}{[Cl_nArOH \cdot (q-1)\overline{W}][\overline{W}]}, \quad (8)$$



$$K_{21} = \frac{[\overline{2Cl_nArOH \cdot W}]}{[\overline{Cl_nArOH \cdot W}][Cl_nArOH]}, \quad (10)$$

...

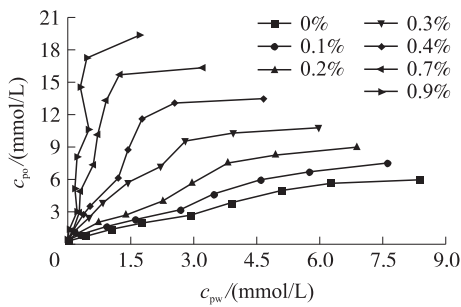


图 4 萃取剂浓度对萃取平衡的影响

Fig. 4 Effect of extractant concentration on equilibrium

$$\overline{(p-1)Cl_nArOH \cdot W} + \overline{Cl_nArOH} \xrightleftharpoons{K_{p1}} \overline{pCl_nArOH \cdot W}, \quad (11)$$

$$K_{p1} = \frac{[\overline{pCl_nArOH \cdot W}]}{[(p-1)Cl_nArOH \cdot W][\overline{Cl_nArOH}]}. \quad (12)$$

稀释剂对氯酚的物理萃取:

$$Cl_nArOH \xrightleftharpoons{m} \overline{Cl_nArOH}, \quad (13)$$

$$m = \frac{[\overline{Cl_nArOH}]}{[Cl_nArOH]}. \quad (14)$$

因此,平衡体系中各组分浓度符合以下关系:

$$\begin{aligned} c_{po} &= [\overline{Cl_nArOH}] + [\overline{Cl_nArOH \cdot W}] + \cdots + [\overline{Cl_nArOH \cdot qW}] + 2[\overline{2Cl_nArOH \cdot W}] + \cdots + p[\overline{pCl_nArOH \cdot W}] = \\ &= mc_{pw} + K_{11}c_{pw}c_w + \cdots + K_{11} \cdots K_{1q}c_{pw}c_w^q + 2K_{11}K_{21}c_{pw}^2c_w + \cdots + pK_{11} \cdots K_{p1}c_{pw}^pc_w, \end{aligned} \quad (15)$$

其中,

$$\begin{aligned} c_w^0 &= c_w + [\overline{Cl_nArOH \cdot W}] + \cdots + q[\overline{Cl_nArOH \cdot qW}] + [\overline{2Cl_nArOH \cdot W}] + \cdots + [\overline{pCl_nArOH \cdot W}] = \\ &= c_w + K_{11}c_{pw}c_w + \cdots + qK_{11} \cdots K_{1q}c_{pw}c_w^q + K_{11}K_{21}c_{pw}^2c_w + \cdots + K_{11} \cdots K_{p1}c_{pw}^pc_w, \end{aligned} \quad (16)$$

$$c_{po} = c_p^0 - (1 + \varphi m)c_{pw}. \quad (17)$$

上式中 K_{1q} 为萃合比为 1:q 时的络合萃取平衡常数, L/mmol; K_{p1} 为萃合比为 p:1 时的络合萃取平衡常数, L/mmol; c_w 为游离萃取剂的浓度, mmol/L; c_w^0 为萃取剂初始浓度, mmol/L; m 为物理萃取分配系数; c_p^0 为水相中的氯酚初始浓度, mmol/L; φ 为稀释剂的体积分数; 化学式的上划线代表其在有机相中的组分形态。

结合式 (15) ~ (17), 以 K_{11} 、 K_{m1} 、 K_{21} 、 K_{1n} 为模型参数, 利用 Matlab 多元非线性回归法, 对 c_{pw} 、 c_{po} 进行模型拟合, 求取上述模型参数, 结果见表 4。

表 4 结果表明, 萃取体系中存在 1:1、1:2 和 2:1 等 3 种不同类型的萃合物, 且 K_{11} 数值远高于 K_{12} 和 K_{21} , 说明 1:1 型萃合物为主要存在形态, 另外萃取过程中, 稀释剂的物理萃取过程显著, 其分配系数拟合值与实验计算值 (0.760) 结果一致。

由式 (15) 和 (16) 可知:

$$c_{11} = K_{11}c_{pw}c_w, \quad (18)$$

$$c_{12} = K_{12}c_{11}c_w = K_{11}K_{12}c_{pw}c_w^2, \quad (19)$$

$$c_{21} = K_{21}c_{pw}c_{11} = K_{11}K_{21}c_{pw}^2c_w. \quad (20)$$

由式 (16) 可推导出:

$$c_w = \frac{\sqrt{(\varphi m K_{11}c_{pw} + \varphi m K_{11}K_{21}c_{pw}^2 + 1)^2 + 8\varphi m c_w^0 K_{11}K_{12}c_{pw}} - (\varphi m K_{11}c_{pw} + \varphi m K_{11}K_{21}c_{pw}^2 + 1)}{4\varphi m K_{11}K_{12}c_{pw}}. \quad (21)$$

式中 c_{11} 、 c_{12} 、 c_{13} 分别为萃合物 $\overline{Cl_nArOH \cdot W}$ 、 $\overline{Cl_nArOH \cdot 2W}$ 、 $\overline{2Cl_nArOH \cdot W}$ 的浓度。

将 K_{11} 、 K_{12} 、 K_{21} 代入式 (18) ~ (20) 中, 结合式 (21) 可计算有机相中 1:1、1:2 和 2:1 型萃合物及游离萃取剂的浓度 c_{11} 、 c_{12} 、 c_{21} 、 c_w , 结果如图 5 所示, 其中, 有机相中络合剂的初始体积分数为 0.2%。

由图 5 可知, 相同萃取剂条件下, 随着 2,4,6-TCP 初始浓度的增大, 1:1 和 2:1 型萃合物的浓度逐渐上升, 而 1:2 型萃合物与游离萃取剂的浓度逐渐下降, 直到有机相中的 2,4,6-TCP 含量达到饱和。

3 结论

(1) 采用 W-S 萃取体系对 2,4-D 生产过程中含氯酚废水进行处理, 最佳工艺条件为: 络合剂 W: 稀释

表 4 2,4,6-TCP 的萃取平衡常数

Table 4 Extraction equilibrium constants for 2,4,6-TCP

m	$K_{11}/(L/mmol)$	$K_{12}/(L/mmol)$	$K_{21}/(L/mmol)$	R^2
0.797	1 600.29	182.52	0.000 55	0.978 2

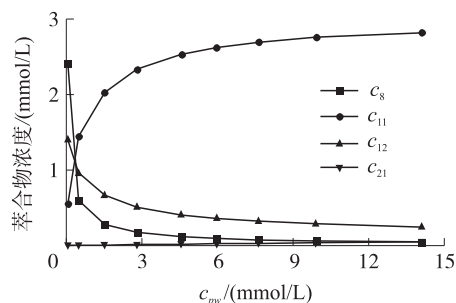


图 5 2,4,6-TCP 水相浓度对萃合物平衡浓度的影响

Fig. 5 Effect of the concentration of 2,4,6-TCP in water phase on the equilibrium concentration of extract compound

剂 S 为 3:7、废水初始 pH 为 4~6、油水比为 0.4:1,此时废水 COD 为 1 157 mg/L,其去除率达 71%.

(2)2,4,6-TCP 萃取过程中主要形成 1:1、1:2 和 2:1 等 3 种类型的萃合物,相关萃取平衡常数 K_{11} 、 K_{12} 、 K_{21} 分别为 1 600.29 L/mmol、182.52 L/mmol、0.000 55 L/mmol,其中 1:1 型萃合物为主要存在形态.

[参考文献]

- [1] 刘蕊,李德红,李玲. 2,4-二氯苯氧乙酸的研究进展[J]. 生命科学研究,2004,s2(4):71-75.
- [2] 李金昶,王璐,韩明友,等. 固相萃取富集高效液相色谱法测定苯氧乙酸和 2,4-二氯苯氧乙酸[J]. 分析化学,2001,29(5):580-582.
- [3] 韩红斐,李好祥,晋肖龙. 2,4-二氯苯氧乙酸制备方法的改进[J]. 科技创新与生产力,2008(4):48-49.
- [4] LONG G Y, DING J F, XIE L H, et al. Fabrication of mediator-free g-C₃N₄/Bi₂WO₆ Z-scheme with enhanced photocatalytic reduction dechlorination performance of 2,4-DCP[J]. Applied surface science, 2018, 455: 1010-1018.
- [5] WANG X M, LI H B, HUANG J H. Adsorption of p-chlorophenol on three amino-modified hyper-cross-linked resins[J]. Journal of colloid and interface science, 2017, 505: 585-592.
- [6] KWEAN O S, CHO S Y, YANG J W, et al. 4-Chlorophenol biodegradation facilitator composed of recombinant multibiocatalysts immobilized onto montmorillonite[J]. Bioresource technology, 2018, 259: 268-275.
- [7] 管国锋,马晓龙,姚虎卿. 磷酸三丁酯络合萃取丁酸的研究[J]. 南京工业大学学报(自科版), 2000, 22(6): 18-22.
- [8] 于飞. 三烷基胺络合萃取吡啶甲酸的平衡研究[D]. 开封:河南大学, 2011.
- [9] 杨义燕,杨天雪,戴猷元. 磷酸三丁酯(TBP)对苯酚的络合萃取[J]. 环境化学, 1995, 14(5): 410-415.
- [10] 杨义燕,冯颖,戴猷元. 三辛胺萃取多元酚的研究[J]. 应用化学, 1995, 12(1): 55-58.
- [11] 魏凤玉. 络合萃取法处理对硝基苯酚生产废水[J]. 工业用水与废水, 1999, 30(4): 18-19.
- [12] 杨义燕,李芮丽. 络合萃取法处理工业含酚废水[J]. 环境科学, 1995, 16(2): 35-38.
- [13] 高明龙,陈贵锋,董卫果,等. 基于磷酸三丁酯络合萃取法的脱酚机理研究[J]. 煤化工, 2016, 44(4): 56-59.

[责任编辑:顾晓天]

(上接第 48 页)

- [12] ZHU J P, TANG W C, WANG C, et al. Dual-Polarized bandpass frequency selective surface with quasi-elliptic response based on square coaxial waveguide[J]. IEEE transactions on antennas and propagation, 2018, 66(3): 1331-1339.
- [13] TANG W C, GE J Q, YU Z Y, et al. 3-D waveguide FSS by coaxial square tubes[C]//International Conference on Electromagnetics in Advanced Applications(ICEAA). Verona, Italy: IEEE, 2017.
- [14] LUO S, ZHU L. A novel dual-mode dual-band bandpass filter based on a single ring resonator[J]. IEEE microwave and wireless components letters, 2009, 19(8): 497-499.
- [15] ZHANG R Q, ZHU L, LUO S. Dual-mode dual-band bandpass filters with adjustable frequency ratio using an annular ring resonator[J]. IEEE microwave and wireless components letters, 2013, 23(1): 13-15.

[责任编辑:顾晓天]