

不同反应器中活性炭去除双酚 A 的吸附容量利用率研究

汪娴慧, 武超凡, 李子君, 毛旭辉
(武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430079)

摘要: 实验考察了活性炭在固定床、流化床和序批式反应器中吸附去除双酚 A (BPA) 的吸附规律和吸附容量利用率。结果表明, 对于固定床来说, 进水流速越小、填充高度越高时, 活性炭对双酚 A 的吸附去除效果更好, 活性炭的利用率也更高。对于流化床, 在总投加量一定的情况下, 采用分次添加, 可以进一步提高流化床中活性炭的容量利用率。序批式反应器由于有机械搅拌辅助传质, 拥有各反应器中最优的活性炭容量利用率。本研究通过不同反应器吸附去除 BPA 的比较研究, 为实际的废水吸附深度处理工艺的设计和选型提供了有价值的参考。

关键词: 活性炭; 吸附; 固定床; 流化床; 序批式反应器

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.202211053

The utilization of adsorption capacity of granular activated carbon for removal of bisphenol A in different reactors

WANG Xianhui, WU Chaofan, LI Zijun, MAO Xuhui
(School of Resources and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: The experiment investigated the adsorption behavior and adsorption capacity utilization efficiency of the activated carbon in different reactors. The results showed that, for the activated carbon in a fixed bed reactor, a lower flow rate and a higher filling height could achieve a better adsorption and a higher removal efficiency on bisphenol A. In the case of the fluidized bed, under a constant total dosage, the utilization efficiency of the activated carbon could be further improved by using incremental additions. The sequencing batch reactor, with a mechanical agitation for enhanced mass transfer, exhibited the highest utilization efficiency of the activated carbon among all the reactors. It provided valuable references for the design and selection of the equipments for the practical wastewater adsorption treatment process.

Keywords: activated carbon; adsorption; fixed bed; fluidized bed; sequence batch reaction bed

CLC number: X703.1

活性炭吸附作为一种简单有效的水处理工艺, 被广泛运用于废水的处理领域^[1]。但是, 常规的活性炭吸附工艺用于深度处理仍然存在材料成本高、活性炭利用率偏低以及吸附饱和后需进行再生回收等难题, 造成工艺成本的增加^[2-3]。因此, 针对活性炭吸附工艺, 提高活性炭的利用率, 减少活性炭的再生频次是工艺优化的重要内容之一。目前, 研究大多从炭吸附材料本身性质入手来提高吸附的效果, 而有关吸附反应器的设计改良研究则较少^[4-5]。

目前, 废水活性炭吸附工艺中常采用的设备形

式有固定床、流化床^[6]和序批式反应器等^[7]。固定床又称填充床, 活性炭等吸附材料固定填充在装置(如吸附塔)内部, 不随水流发生流动, 具有设备结构简单、吸附剂磨损小等优势, 是活性炭吸附水处理工艺中最常用的方式之一^[8]。流化床吸附技术利用固体流态化原理, 使水流自下而上通过固体吸附剂颗粒床层使其达到流态化状态, 借助吸附剂颗粒和水流的充分接触, 使得水流中污染物被活性炭吸附去除^[9-15]。与固定床和流化床不同, 序批式反应器的进水为非连续进水方式, 通过机械搅拌使得吸

收稿日期: 2022-11-22

录用日期: 2022-12-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(52170169); 中山市科技计划项目(191127192749449)

作者简介: 汪娴慧(2002—), 女, 大学本科。研究方向: 污水处理技术。E-mail: 2020302051115@whu.edu.cn

通信作者: 毛旭辉(1976—), 男, 教授、博士生导师。研究方向: 水土环境的修复技术、污水处理技术。E-mail: clab@whu.edu.cn

引用格式: 汪娴慧, 武超凡, 李子君, 等. 不同反应器中活性炭去除双酚 A 的吸附容量利用率研究[J]. 环境保护科学, 2023, 49(3): 57-61.

剂和废水充分接触,吸附一定时间后进行固液分离和排水。序批式反应器将单一的反应器分解为多个串联的小型反应器,便于机械搅拌强化吸附效果,但需要进行澄清和固液分离操作^[16-19]。

为进一步指导工程实践,为活性炭吸附反应器的选择和设计提供科学指导,本研究以双酚 A(BPA)为吸附质,活性炭为吸附剂,分别搭建了小型的固定床、流化床、优化流化床以及序批式反应器模拟装置,研究不同吸附反应器中 BPA 的去除规律,对不同吸附床中的 BPA 去除效率、穿透时间、活性炭容量利用效率等,进行了综合评估和比较。

1 材料与方 法

1.1 材料和测试方法

所用的化学药剂均为分析纯,购自国药化学试剂有限公司。未进行二次纯化处理,实验中所有溶液均以超纯水进行配置。实验使用的椰壳活性炭购自海南星光活性炭有限公司,颗粒粒径均为 3~5 mm,按照碘吸附值的大小,分为样品 C-1(碘吸附值 $\geq 1\ 200$ mg/g)、C-2(碘吸附值 $\geq 1\ 250$ mg/g)和 C-3(碘吸附值 $\geq 1\ 100$ mg/g)。样品使用前均使用去离子水清洗至中性,并干燥至恒重。根据实验测得,20℃条件下,C-1、C-2、C-3 炭材料对 BPA 的饱和吸附量分别为 90.09、104.06、118.06 mg/g。

1.2 实验方法及步骤

固定床吸附实验。采用的自制空心玻璃填充柱(直径 1.6 cm、高度 10 cm)进行固定床吸附实验。探究不同流速和填充高度下固定床对 BPA 的吸附性能。C-1 活性炭填充玻璃柱中作为吸附介质。填充高度分别设置为 3、4 和 5 cm。BPA 溶液初始浓度为 20 mg/L 的,以连续流的方式,从填充柱的底端进水(进水流速 196、295 和 396 mL/h),从填充柱的顶端出水。检测出水水样的 BPA 浓度,当 BPA 出水浓度达到进水浓度的 20%(即 4 mg/L)时,认为固定床反应器穿透(即需要更换活性炭材料)。

流化床吸附实验。采用上端开口的空心玻璃填充柱(内径 4.6 cm、高度 29.5 cm)进行流化床实验。分别使用 C-1、C-2 与 C-3 活性炭作为吸附剂,活性炭投加量为 4.96 g,进水 BPA 浓度为 20 mg/L,进水流速为 196 mL/h,停留时间设置为 1 h,检测出水 BPA 的浓度。当 BPA 出水浓度达到 4 mg/L 时,

认为流化床反应器穿透。

序批式反应器吸附实验。采用 1、2 和 5 L 烧杯分别进行序批式反应器吸附实验,C-1 活性炭的投加量为 4.96 g,BPA 初始浓度为 20 mg/L,模拟废水总体积分别为 0.5、1、2 L,使用桨叶机械搅拌器进行搅拌(搅拌速率为 150 r/min),每次吸附时间为 2.5、5 和 10 h(相当于处理量均为 200 mL/h),反应结束之后进行采样并检测 BPA 浓度。

1.3 测试与计算

BPA 样品采用分光光度法进行测试,检测波长为 278 nm,水溶液样品先使用 0.45 μm 滤膜过滤后再进行检测。固定床与流化床为连续进水,在某一段时间内吸附的总污染物质量(U)与吸附剂单位吸附量(q_a)计算,见式(1~2):

$$U = \int_{W_1}^{W_2} (c_0 - c_w) dW \quad (1)$$

$$q_a = \frac{U}{m} \quad (2)$$

式中: U 为固定床或流化床去除污染物的量,即吸附剂吸附的污染物的量,mg; W_1 和 W_2 分别为计算时间段的起始时和终止时流经固定床或流化床的溶液体积,L; c_0 和 c_w 分别为流经床层的吸附质 BPA 进水浓度与出水浓度,mg/L; q_a 为吸附剂单位吸附量,mg/g; m 为床层填充的吸附剂的量,g。序批式反应器为间歇进水,每批次吸附试验中单位吸附剂吸附污染物的量,见式(3):

$$q_a = \frac{(c_0 - c_v)V}{m} \quad (3)$$

式中, V 为序批式反应器中的溶液体积,L。各反应器中活性炭对于 BPA 的去除率计算,见式(4):

$$r = \frac{c_0 - c_w}{c_0} \times 100\% \quad (4)$$

反应器活性炭的吸附容量利用效率计算见式(5):

$$u = \frac{q_1}{q_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: q_1 为各床层穿透时单位吸附剂吸附污染物的量,mg/g; q_0 为单位质量吸附剂的饱和吸附量,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 固定床吸附实验

不同进水流速和填充高度下固定床对 BPA 的去除率及单位吸附量,见图 1。

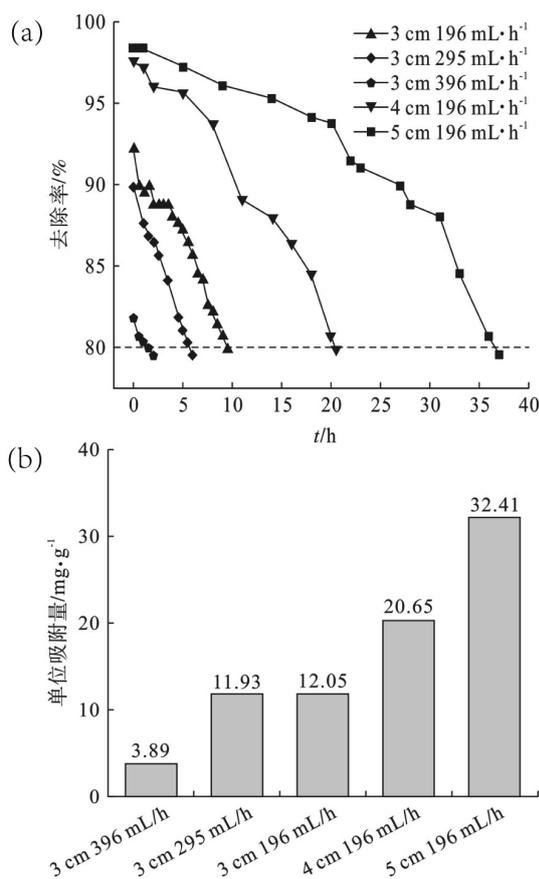


图1 (a) 不同进水流速和填充高度下固定床对 BPA 的去除率; (b) 固定床活性炭单位吸附量

Fig. 1 (a) Removal efficiency of BPA by fixed bed with different flow rates and filling heights; (b) Adsorption capacity of activated carbon in different fixed bed

图1可知,当填充高度为3 cm,进水流速为196、295和396 mL/h时,对应的穿透时间分别为9.5、6和2 h,床层内吸附剂的单位吸附量分别为12.05、11.93和3.89 mg/g。当进水流速增大时,床层达到穿透点的时间缩短,初始去除率也随之减小,固定床中的炭材料利用率逐步减小。当流速增加时,吸附质流经固定床中吸附剂层的时间减少,吸附剂与污染物接触的时间减少,炭材料的单位吸附量也随之降低。但要指出的是,流速增加会使得单位时间内污染物的处理总量增加,因而在实际的工程中需要综合考虑炭的再生成本和吨水的处理成本。当进水流速为196 mL/h,填充高度分别为3、4和5 cm时,对应的穿透时间分别为6、20.5和37 h。可以发现,吸附床层达到穿透点的时间、同一时期的去除率与活性炭单位吸附量都随填充高度的增加而逐渐增加。

通过对炭材料的单位吸附量和饱和吸附量(90.09 mg/g)进行比较,可以发现,固定床中活性炭

的利用率较低,且利用率与床层的高度呈正相关关系,而与进水流速呈负相关关系。当进水流速为196 mL/h,填充高度为5 cm时,活性炭的利用率达到最高,约为36%,说明此时炭材料还有较大的吸附容量未被利用。这是因为,填充高度的增加使得吸附剂与污染物接触时间相对延长,让溶液中的BPA有更多的时间被充分吸收。同时,吸附传质在固定床中是沿着传质前沿向前移动的,当传质前沿的出水浓度达到穿透点时即意味着床层达到穿透,因此位于传质方向后段的活性炭的利用率会更低。当填充的高度增加时,固定床的前段会有更多的炭材料可以达到或接近吸附饱和,使得固定床内炭材料的平均吸附量增加。但是随着填充高度的增加,也会存在水头损失增大、炭材料消耗过多等问题。因此,在实际应用中,最好通过运行参数试验,并综合考虑工程实际,选取合适的填充高度。

2.2 流化床吸附实验

不同炭材料的流化床对BPA的去除率,见图2(a),达到穿透点时的单位吸附量与最大吸附量,见图2(b)。一次性投加与分批投加炭材料的流化床对BPA的去除率比较,见图2(c)。

由出水浓度曲线可以发现,C-3炭材料的处理效果优于C-2和C-1。通过计算达到穿透点对应的单位吸附量(C-1: 37.73 mg/g; C-2: 52.30 mg/g; C-3: 56.42 mg/g),可以发现其吸附容量利用率分别为41.88% (C-1)、51.12% (C-2)和47.79% (C-3)。随着最大吸附量的增加,床层出水达到穿透点的时间增加,达到穿透点时的单位吸附量也在增加,虽然C-3炭材料的最大吸附量以及穿透时的单位吸附量均大于C-2,但C-2的利用率却高于C-3,这说明炭材料的利用率与最大吸附量并非正关系。观察C-1与C-3的吸附过程,发现二者前期均可以达到较好效果,随后达到某一临界点时,去除率以较快速度减少,即出水浓度快速增加。而对于C-2,其后期出水浓度的增加速率相对缓慢,说明其在活性位点被部分消耗后,仍能保持较好的吸附能力,这可能是由于C-2材料能够在196 mL/h这一进水速率下,能够有效的吸附锁定BPA,而C-1与C-3样品在这一速率下,吸附锁定BPA的能力相对较弱。这也解释了虽然C-3炭材料具有比C-2炭材料更大的饱和吸附量,但达到穿透点时,其利用率却低于C-2。C-2材料的这一特点,很可能与其表面特性有关。

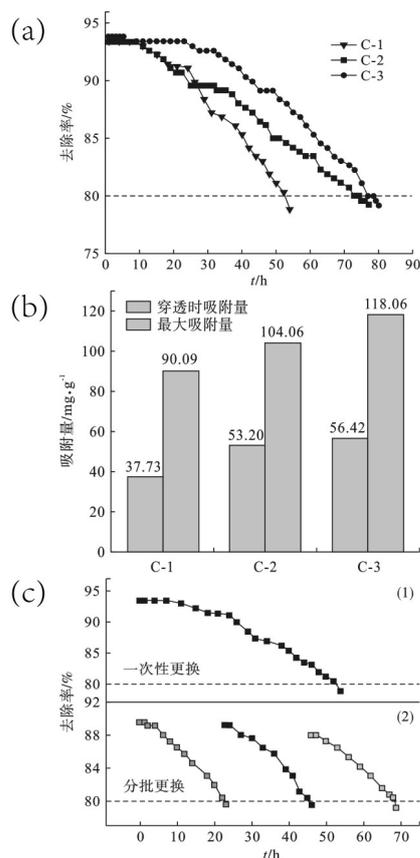


图 2 (a) 不同种类炭材料的流化床对 BPA 的去除率;
(b) 流化床活性炭单位吸附量; (c) 一次性投加与分批投加炭材料的流化床对 BPA 的去除率比较
Fig. 2 (a) Removal efficiencies of BPA by fluidized bed with different activated carbon materials; (b) adsorption capacity of activated carbon in different fluidized bed reactors; (c) removal efficiencies of BPA by activated carbon with a one-time and multiple-time dosage mode in a fluidized bed reactor

为了进一步增加流化床中炭材料的利用效率, 尝试采取分批加入炭材料的方法来优化其吸附容量利用效率。即对 C-1 炭材料的流化床, 将总的活性炭加入量不变, 但是分三次加入, 即当达到穿透点时, 更换 1/3 量的炭材料, 与一次全部加入的情况进行比较。由图 2(c) 可以发现, 采用分批加入方式后, 相同总量的炭材料可以处理废水的量更多, 计算得到此时的炭材料单位吸附量为 46.44 mg/g, 相比于普通流化床的 37.73 mg/g, 活性炭单位吸附量与容量利用率均显著提高。

吸附机理和速率通常可分为 3 个步骤: 吸附质通过溶液边界层到达吸附剂表面的外部扩散, 吸附剂孔内或粒子内扩散, 吸附质在吸附剂表面活性位点的吸附。在吸附初期, BPA 由溶液扩散到吸附剂表面, 扩散阻力较小, 固液界面浓度差较大, 因而吸附速率较高。分批次更换活性炭可以使每次新加

入的活性炭都重新处于吸附初期, 一定程度上增加了单位活性炭位于吸附初期的时长, 使得更多 BPA 得以进入活性炭内部与活性位点结合固定, 因而提高了活性炭的单位吸附量与利用率。因此, 对于流化床吸附反应器, 在活性炭总量不变的情况下, 可以通过分次添加的方式提升炭的容量利用率。

2.3 序批式反应器吸附实验

吸附时间分别为 2.5、5 和 10 h 的序批式反应器的对 BPA 的去除率以及达到穿透时的累积单位吸附量, 见图 3(a)。序批式反应器活性炭单位吸附量, 见图 3(b)。

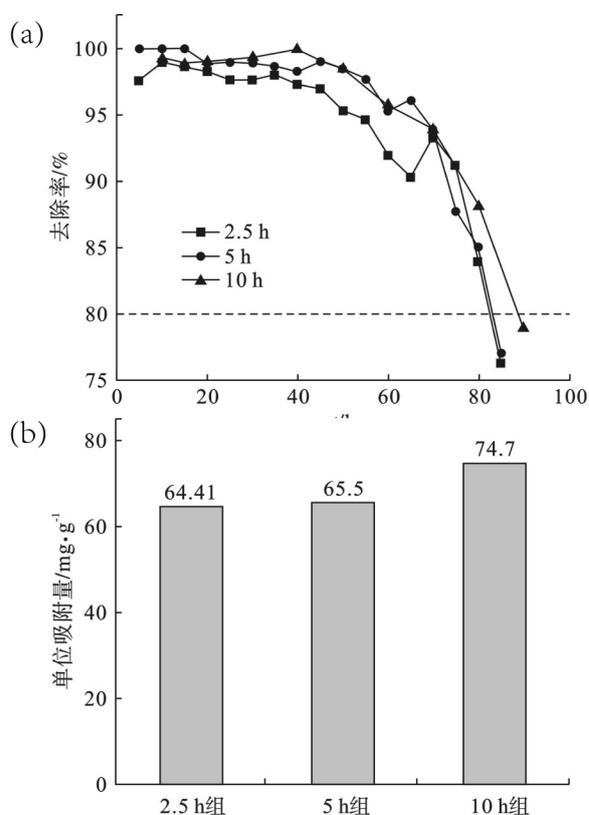


图 3 (a) 不同吸附时间的序批式反应器对 BPA 的去除率;
(b) 序批式反应器活性炭单位吸附量
Fig. 3 (a) Removal rate of BPA by Sequence batch reaction bed with different adsorption times; (b) Adsorption capacity of activated carbon in different Sequence batch reaction bed

图 3(a) 可知, 前几次反应, 各组装置均可以在给定时间内保持较高的 BPA 去除率, 使出水的 BPA 浓度降低到比较低的程度 (< 0.5 mg/L)。当各组活性炭总的吸附时间大约到达 50 h 时, 达到了该系统的一个临界点, 之后各组的 BPA 出水浓度则呈现快速增加趋势, BPA 去除率迅速下降。从图 3(a) 还可以看出, 在总吸附时间的同时期, 2.5 h 组 BPA 出水浓度相对较高, 即 BPA 去除率相对低

一些,这是因为 2.5 h 组吸附时间较短, BPA 的吸附平衡进展程度低。而对于 5 h 组, 吸附平衡的进展程度高, 因此与 10 h 组的差别不大了。图 3(b) 可知, 在达到穿透时, 不同吸附时间的序批式反应器的活性炭的单位吸附量均保持在较高的水平, 分别为 64.41、65.51 和 74.70 mg/g, 对比 C-1 活性炭的饱和吸附量 90.09 mg/g, 活性炭的利用效率分别为 71.50%、72.72%、82.92%, 远大于其他各类吸附反应器。这主要是因为序批反应器的吸附过程有机械搅拌过程, 强化了传质, 因此活性炭的容量利用率显著提高。在实际的吸附操作中, 采用搅拌的方式来强化传质是比较容易实现的, 但机械搅拌是需要耗费能量的。合理的设计机械搅拌的反应器大小, 实现活性炭材料吸附容量的高效利用, 同时做到能耗相对较小, 是序批式反应器设计的重点。

2.4 不同类型吸附床的比较

不同类型吸附床对 BPA 的去除率及达到穿透点对应的单位吸附量, 见图 4。

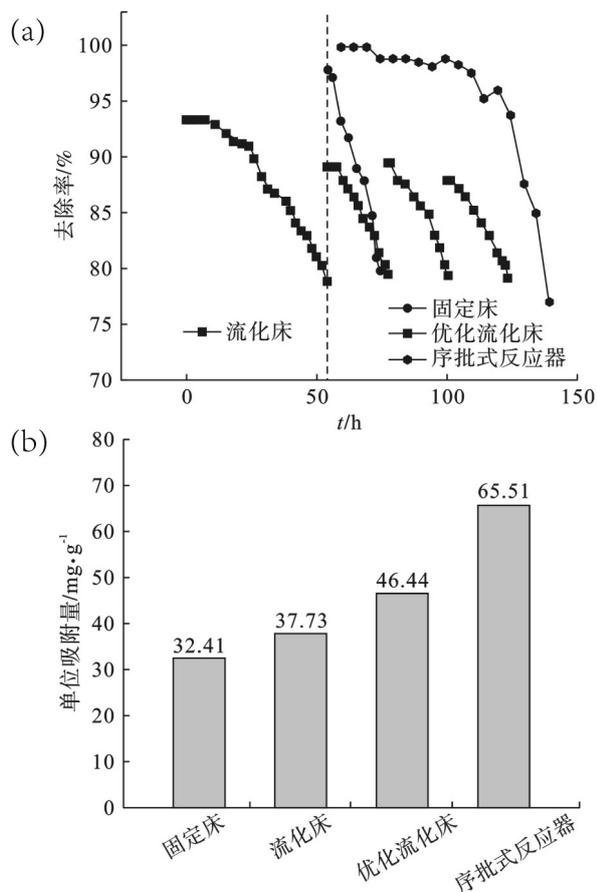


图 4 (a) 不同类型吸附反应器对 BPA 的去除率; (b) 不同类型吸附反应器中的单位吸附量

Fig.4(a) Removal rate of BPA in different adsorption reactors; (b) Adsorption capacity of activated carbon in different adsorption reactors

图 4 可知, 对于 4 种反应器, 固定床 (填充高度为 5 cm、进水流速为 196 mL/h)、流化床 (以 C-1 炭材料为吸附质)、分批投加流化床 (以下简称优化后流化床) 和序批式反应器 (吸附时间为 5 h), 处理相同量的污水时, 序批式反应器的炭材料单位吸附量与利用率最高, 分批投加活性炭流化床次于序批式反应器, 显示这两种吸附反应器在工程中更有利于提高活性炭的容量利用率。序批式反应器容积较大, 在实际工程中需要更大的占地面积, 而且序批式反应器需要采用机械搅拌, 增加了能耗。与其他吸附床相比, 分批投加的流化床能够以较小的反应器体积取得较高的容量利用率, 但是分批次分离、更换活性炭也增加了工序环节。以上几种吸附反应器的综合效能, 特别是运行中的能耗本研究中并没有考虑, 还是需要在中试工程中进一步评价。

3 结论

本研究为废水的吸附深度处理工艺的反应器设计提供了参考, 形成的主要结论如下。

(1) 固定床进水流速越小、填充高度越高时活性炭对双酚 A 的吸附去除效果更好, 活性炭的容量利用率也更高。

(2) 在流化床中, 吸附穿透时间不仅与流速和炭颗粒浓度有关系, 也与炭材料的表面特性有关。在总投加量不变的情况下, 采用分批投加的方式, 能够显著增加活性炭材料的容量利用率。

(3) 序批式反应器的吸附时间 (2.5、5 和 10 h) 对污染物去除率与活性炭利用效率的影响不显著, 主要是由于机械搅拌过程强化了吸附传质, 使得 BPA 被吸附锁定所需的时间减少。

(4) 序批式反应器的炭材料吸附容量利用效率最高, 最高可以达到 82.92%, 其次是分批次添加活性炭的流化床反应器, 填充床次之, 而单次添加炭的流化床的炭容量利用率最低。

(5) 3 种吸附反应器各有其特点, 在实际的活性炭吸附工艺设计时, 应根据工程实际合理选择。在出水水质、炭材料利用率和运行能耗之间找到最佳的技术经济平衡点。

(下转第 88 页)

- 4): 423 – 442.
- [21] 焦文献, 陈兴鹏. 基于 IPAT 等式的甘肃省能源消费碳排放特征分析及情景预测[J]. *干旱区资源与环境*, 2012, 26(10): 180 – 184.
- [22] 闫楷若. 甘肃省能源消费结构研究——基于动态偏离份额模型[J]. *甘肃科学学报*, 2015, 27(4): 114 – 117.
- [23] 钱娇. 甘肃省服务业发展碳排放变动及影响因素分析[D]. 兰州: 西北师范大学, 2015.
- [24] DANISH, ZCAN B, ULUCAK R. An empirical investigation of nuclear energy consumption and carbon dioxide (CO₂) emission in India: Bridging IPAT and EKC hypotheses[J]. *Nuclear engineering and technology*, 2020, 53(6): 2056 – 2065.
- [25] CHONTANAWAT J. Decomposition analysis of CO₂ emission in ASEAN: An extended IPAT model[J]. *Energy procedia*, 2018, 153: 186 – 190.
- [26] HWANG Y, UM J, SCHLUTER S. Evaluating the mutual relationship between IPAT/Kaya identity index and ODIAC-based GOSAT fossil-fuel CO₂ flux: Potential and constraints in utilizing decomposed variables[J]. *International journal of environmental research and public health*, 2020, 17(16): 5976.
- [27] KASHEM M, RAHMAN M. CO₂ emissions and development indicators: a causality analysis for Bangladesh[J]. *Environmental processes*, 2019, 6(2): 433 – 455.
- [28] EHRLICH P, HOLDREN J. Impact of population growth[J]. *Science*, 1971, 171(3977): 1212 – 1217.
- [29] LI M, LIU H, GENG G, et al. Anthropogenic emission inventories in China: a review[J]. *National science review*, 2017, 4(6): 834 – 866.
- [30] ZHENG B, TONG D, LI M, et al. Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions[J]. *Atmospheric chemistry and physics*, 2018, 18: 14095 – 14111.
- [31] IPCC. 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventory [R]. UK: Cambridge University Press, 2006.
- [32] IPCC. 2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventory [R]. UK: Cambridge University Press, 2019.
- [33] 国家统计局工业交通统计司. 中国能源统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2001.
- [34] 朱智文, 张娟娟. 甘肃省能源消费、产业结构和经济增长的关系[J]. *开发研究*, 2015(1): 84 – 88.
- [35] 王陆新, 王越, 王永臻. 碳达峰碳中和背景下我国能源发展多情景研究[J]. *石油科技论坛*, 2022, 41(1): 78 – 86.
- [36] 刘飞, 关键, 祁志福, 等. 燃煤电厂碳捕集、利用与封存技术路线选择[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2022, 50(7): 1 – 13.
- [37] LI R, WANG Q, LIU Y, et al. Per-capita carbon emissions in 147 countries: The effect of economic, energy, social, and trade structural changes[J]. *Sustainable production and consumption*, 2021, 7(27): 1149 – 1164.

(上接第 61 页)

参考文献

- [1] GUO J, LUA A C. Adsorption of sulphur dioxide onto activated carbon prepared from oil-palm shells with and without pre-impregnation[J]. *Separation and purification technology*, 2003, 30(3): 265 – 273.
- [2] 李粟莹. 活性炭吸附技术在水处理中的应用[J]. *化工管理*, 2020(23): 116 – 117.
- [3] 张晓涛. 木质纤维素/层状硅酸盐纳米复合材料的制备及吸附性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2018.
- [4] NEKOU EI F, NEKOU EI S, TYAGI I, et al. Kinetic thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent[J]. *Journal of molecular liquids*, 2015, 201: 124 – 133.
- [5] 左雨欣, 任晓聪. 常用吸附剂及其回收再生技术研究[J]. *当代化工研究*, 2021(6): 41 – 42.
- [6] YE N, CIMETIERE N, HEIM V, et al. Upscaling fixed bed adsorption behaviors towards emerging micropollutants in treated natural waters with aging activated carbon: Model development and validation[J]. *Water research*, 2019, 148: 30 – 40.
- [7] 刘剑, 鄢瑛, 张会平. 甲苯在结构化固定床上的吸附性能研究[J]. *材料导报*, 2014, 28(14): 44 – 47.
- [8] 陈天崖, 张世豪, 王亚茹. 活性炭固定床吸附硝基苯废水性能研究[J]. *湖北农业科学*, 2019, 58(8): 71 – 73.
- [9] WANG R C, CHANG S C. Adsorption/desorption of phenols onto granular activated carbon in a liquid-solid fluidized bed[J]. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 1999, 74(7): 647 – 654.
- [10] 唐思. 流化吸附法去除水中苯酚的材料及工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [11] LANGMUIR I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass Mica and Platinum[J]. *Journal of the american chemical society*, 1918, 40: 1361 – 1403.
- [12] FREUNDLICH H. Über die Adsorption in Lösungen[J]. *Ztschrift physikalische chemie*, 1906, 57: 385 – 471.
- [13] NAJA G, VOLESKY B. Behavior of the mass transfer zone in a biosorption column[J]. *Environmental science & technology*, 2006, 40(12): 3996 – 4003.
- [14] DOU B L, CHEN B B, GAO J S, et al. HCl removal and chlorine distribution in the mass transfer zone of a fixed-bed reactor at high temperature[J]. *Energy & fuels*, 2006, 20(3): 959 – 963.
- [15] VIEIRA M G A, NETO A F A, GIMENES M L, et al. Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 176(1-3): 109 – 118.
- [16] 高宇翔. VOCs 在活性炭固定床上的吸附动力学[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [17] 周璇, 张均龙, 马彦涛. 浅谈农村污水处理现状及展望[J]. *农业与技术*, 2020, 40(18): 56 – 58.
- [18] 周兵. 活性炭吸附脱硝实验研究和数学模拟[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [19] Ahmad A A, Hameed B H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 175(1-3): 298 – 303.