

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201705013

活性炭-膨胀石墨吸附处理制药废水及其微波再生

刘 蓓¹, 祁佩时², 孙彦龙¹, 郑 彤¹

(1. 哈尔滨工业大学 环境学院, 哈尔滨 150090; 2. 水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090)

摘 要: 针对制药企业生化出水中污染物难生化降解, 且微波再生过程中活性炭加热不均匀、损耗率大等问题, 采用活性炭掺杂膨胀石墨的方法制得 AC-EG 吸附材料, 并使用该材料(AC-EG)吸附处理某制药厂生化处理后的尾水. 在该制药企业的废水进行组分分析的基础上, 研究该材料对污染物的吸附热力学和动力学机制, 并对 AC-EG 吸附材料的微波再生效果进行考察. 结果表明, 该尾水中含有多多种吡啶类、酰胺类、唑类、吡嗪等难生化降解有机污染物; 在膨胀石墨掺杂量为 15% (质量分数) 时, 通过吸附处理后, 尾水中 COD 去除率达 58.25%, 并且该掺杂量的 AC-EG 吸附材料对制药废水中污染物的吸附过程是放热 ($\Delta H = -16.918 \text{ kJ/mol}$)、熵减 ($\Delta S = -54 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$) 的物理吸附 (符合 Freundlich 模型); 该吸附过程更符合拟二级动力学模型; 掺杂膨胀石墨的活性炭吸波受热更加均匀, 且随着掺杂量的升高, 吸附剂再生率升高, 损耗率下降.

关键词: 制药废水; 膨胀石墨; 活性炭; 微波; 再生

中图分类号: X787

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2018)08-0064-06

AC-EG adsorption treatment of pharmaceutical wastewater and adsorbents' microwave regeneration

LIU Bei¹, QI Peishi², SUN Yanlong¹, ZHENG Tong¹

(1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: Aiming to treat pharmaceutical wastewater containing pollutants that are difficult to be biodegraded, and deal with the inhomogeneous temperature and big attrition rate during the microwave regeneration of activated carbon, this study adopted a method, using a mixture of activated carbon and expanded graphite as AC-EG adsorption materials, to adsorb and treat the wastewater of a pharmaceutical factory after biochemical treatment. Based on the component analysis of wastewater from a pharmaceutical company, the adsorption thermodynamics and dynamics mechanism of pollutants in pharmaceutical wastewater adsorbed by adsorption material was studied, and the effect of microwave regeneration was investigated. The results showed that the wastewater contained a variety of unbiodegradable pollutants like pyridine, amide, azole, pyrazine and so on. The removal rate of COD in wastewater reached 58.25% when adsorbent was a mixture of activated carbon and 15% expanded graphite. The adsorption process, which AC-EG with 15wt% expanded graphite adsorbed pollutants in pharmaceutical wastewater, is an exothermic physical adsorption which follows Freundlich model ($\Delta H = -16.918 \text{ kJ/mol}$), and its entropy reduced ($\Delta S = -54 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$). Its kinetics model was relatively consistent with the second-order equation. A mixture of activated carbon and expanded graphite was heated and adsorbed microwave radiation more uniformly. With the increase of expanded graphite's doping amount, the adsorbent regeneration rate increased and the attrition rate declined.

Keywords: pharmaceutical wastewater; expanded graphite; activated carbon; microwave; regeneration

抗生素制药企业产生的废水具有生物抑制性强、难降解、水质水量波动大、成分复杂、COD 浓度高等特点, 是环保治理的重点行业之一^[1-3]. 近年

来, 国内制药企业深度处理废水的方法主要包括^[3]: 混凝沉淀法、活性炭吸附法、膜分离法、高级氧化法和生物处理法等. 活性炭因其巨大的比表面积、价格低廉、吸附性能良好等优势, 被广泛应用于制药废水的深度处理^[4-5]. 但活性炭在吸附后具有处理费用高、再生困难、碳损耗量大等缺点^[6], 限制了其在废水处理中的应用. 由于活性炭较高的介电损耗系数, 可以很好地吸收微波将其转化为热能, 并且微波加热不需要媒介, 可以通过体加热的方式达到快速再生活性炭的目的. 因此, 对活性炭的微波再

收稿日期: 2017-05-03

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(B2016005); 水资源与水环境国家重点实验室自主课题(2017DX15)

作者简介: 刘 蓓(1992—), 女, 硕士;
祁佩时(1955—), 男, 教授, 博士生导师;
郑 彤(1967—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 祁佩时, qipeishi@163.com;
郑 彤, zhengtong@hit.edu.cn

生做了大量研究^[7-8]. 但由于活性炭床层和微波辐射的不均匀性, 活性炭在具有一定微波穿透深度的微波场中加热时, 床层会产生局部过热, 导致活性炭不均匀且再生损耗率大的现象^[2].

针对上述问题, 通过在活性炭中添加高导热材料——膨胀石墨^[9-12]的方式, 提高微波场中活性炭床层的导热性, 降低活性炭的再生损耗率. 本文采用膨胀石墨和活性炭的混合物作为吸附剂, 研究吸附剂床层在微波中的受热情况以及再生损耗率. 并且使用该吸附材料对某抗生素制药企业的生化出水进行深度处理, 研究吸附材料对该抗生素制药废水中污染物的吸附热力学和动力学, 探讨吸附材料对抗生素制药废水的吸附规律.

1 实 验

1.1 材料和仪器

实验废水由哈尔滨市某抗生素制药废水处理站提供; 粉末活性炭(200 目, 分析纯)由天津市巴斯夫化工有限公司提供, 可膨胀石墨(80 目, 99% 纯度)由青岛腾盛达碳素机械有限公司提供.

主要仪器: 微波变频消解仪(JK - MCR - 205, 上海精学科学有限公司); GC - MS 联用仪(6890GC - 5975MSD, Agilent).

1.2 吸附剂的制备

可膨胀石墨在 900 W 微波变频消解仪中加热 30 s, 制得膨胀石墨; 对粉末活性炭进行预处理, 在去离子水中加热至近沸腾 0.5 h, 冷却过滤后在真空干燥箱 105 ℃ 下恒温干燥 24 h; 将膨胀石墨和活性炭按照一定比例混合, 并装袋备用.

1.3 吸附等温线的测定

本实验以 COD 为指标, 探究掺杂 15% (质量分数) 膨胀石墨的活性炭对制药废水生化尾水中污染物的吸附能力. 以滤出液的 COD(ρ_e) 为横坐标, 平衡吸附量(Q_e) 为纵坐标, 作吸附等温线.

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \tag{1}$$

式中: Q_e 为吸附平衡量 (mg/g); ρ_0 、 ρ_e 分别为吸附前后废水 COD (mg/L); V 为吸附液体积 (L); m 为吸附时所用吸附剂的质量 (g).

1.4 吸附动力学曲线的测定

准确称取 0.3 g 吸附剂加入到 200 mL 废水中, 在 25 ℃ 恒温摇床中恒速振荡, 测定不同时间滤出液的 COD, 直到达到吸附平衡, 绘制动力学曲线.

1.5 吸附材料在微波中的再生实验

在空气气氛中, 将微波炉功率设置为 500 W, 在

坩埚中, 分别准确称量 5 g 活性炭、掺杂 5%、10%、15%、20% 和 30% 膨胀石墨的活性炭, 利用热电偶测温仪和摄像机记录吸附材料的升温情况.

不同吸附材料的再生损耗率 η (%) 和再生率 ε (%) 的计算公式为

$$\eta = \frac{m_0 - m}{m} \tag{2}$$

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{Q_0} \tag{3}$$

式中: m_0 、 m 分别为吸附材料再生前后的质量 (g); Q_0 、 Q_1 分别为再生前后吸附材料处理废水后 COD 的平衡吸附量 (mg/g).

2 结果与讨论

2.1 抗生素制药废水成分分析

实验中采用的废水取样后并未经过其他处理. 采用国标回流法对水样 COD 进行测试, 结果表明废水中 COD 为 140 ~ 150 mg/L. 按照《水和废水监测分析方法》(第 4 版)的相关标准方法分析某抗生素制药废水的水质, 使用二氯甲烷作为萃取剂, 有机物经过与 NIST05a. L 数据库检索对比后, 该制药废水中检索到 49 种有机物, 气相色谱分析结果见图 1.

将 49 种有机物进行分类比对, 得到 14 种有机污染物类型 (如图 2), 包括酚类、醛类、腈类、卤代烃、酯类、烷烃、烯类、酮类、有机硫化物、醚类、酰胺类、酸类、杂环化合物、其他等类物质, 其中杂环化合物和烷烃类有机物种类较多. 该废水有机物相对分子质量的分布多集中在 100 ~ 500 内, 有机物相对分子质量落在 100 ~ 200 的种类较多, 其中烷烃类物质的碳链长度均在十碳以上, 且相对分子质量在 200 ~ 300 的烷烃种类较多. 该制药废水有机物种类繁多、相对分子质量较大、结构复杂, 含有多种吡啶类、酰胺类、唑类、吡嗪等难生化降解的有机物. 因该制药废水含有大量抗生素原料和中间产物的废液, 对微生物代谢产生抑制和毒害作用, 难以生物降解.

2.2 膨胀石墨掺杂对材料吸附性能的影响

为研究掺杂膨胀石墨对活性炭吸附制药废水中污染物的影响, 分别选取了掺杂不同含量膨胀石墨的材料吸附制药废水中的 COD, 并考察掺杂量对去除率的影响. 不同样品膨胀石墨的掺杂量分别为 5%、10%、15%、20% 和 30%, 标为 P - G 5、P - G 10、P - G 15、P - G 20 和 P - G 30. 分别称取不同吸附材料 0.3 g 加入到 200 mL 的制药废水中, 充分吸附 12 h 后测定 COD 吸附量和去除率, 结果如图 3 所示.

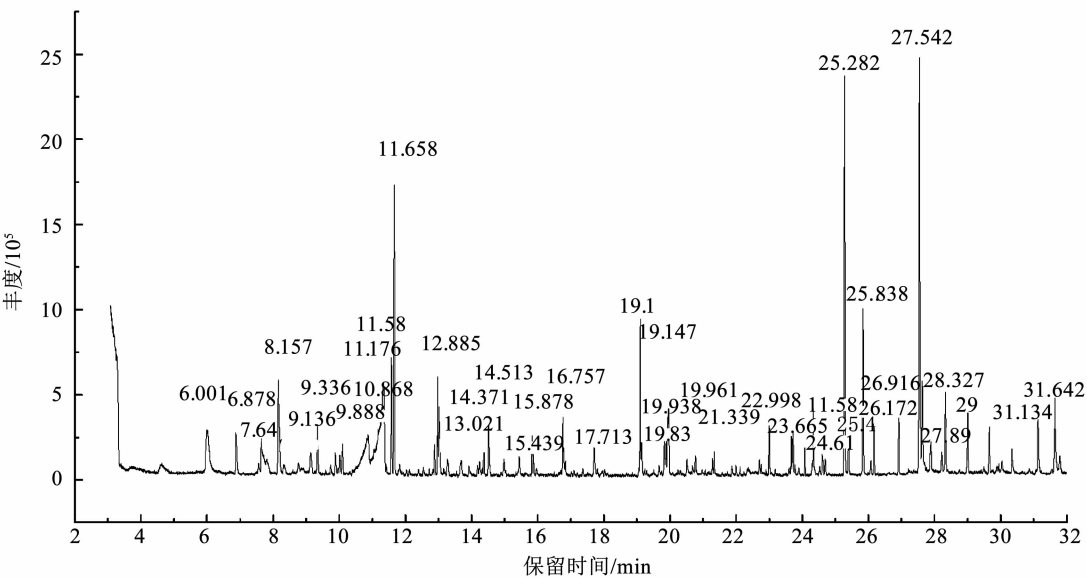


图 1 某抗生素制药废水的全扫描总离子流色谱图
Fig. 1 TIC of pharmaceutical wastewater

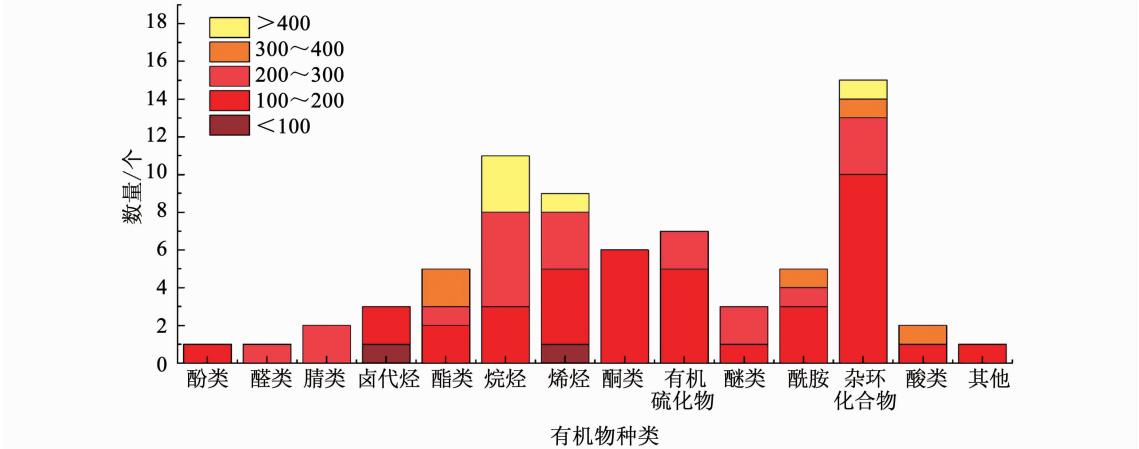


图 2 不同种类和相对分子质量的有机物相对数量
Fig. 2 Organic matter's relative quality in different types and molecular weight

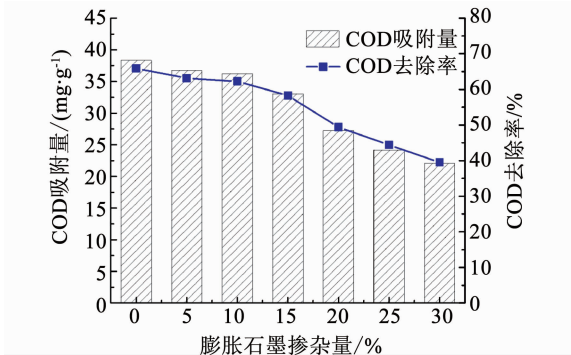


图 3 膨胀石墨掺杂量对吸附性能的影响
Fig. 3 Influence of adsorption performance by expanded graphite content

由图 3 可以看出,随着膨胀石墨质量分数的增加,COD 吸附量和 COD 去除率下降.当膨胀石墨的掺杂量从 0 增加到 30% 时,废水的 COD 去除率由 67.31% 下降到 39.48%.膨胀石墨的质量分数对 COD 去除率的影响较大,吸附材料在膨胀石墨质量

分数小于 15% 的条件下,COD 去除率较高.在膨胀石墨掺杂量为 15% 时,COD 去除率达到 58.25%,吸附材料对有机物具有较高的吸附性能,因此,选择掺杂 15% 膨胀石墨的活性炭作为研究对象.

2.3 吸附材料对制药废水中污染物的吸附行为

2.3.1 吸附材料对制药废水中污染物的吸附等温线

吸附等温线可以很好地说明吸附剂表面吸附特性和吸附机制,以及吸附剂与吸附质之间的亲和力,利用 Freundlich 等温线方程和 Henry 公式^[13-14]对制药废水污染物在掺杂 15% 膨胀石墨的活性炭上的吸附等温线进行模拟.

Freundlich 方程:

$$Q_e = K_f \rho_e^{\frac{1}{n}} \tag{4}$$

Henry 方程:

$$Q_e = k \rho_e \tag{5}$$

式中: Q_e 为吸附达平衡时的吸附量 (mg/g); ρ_e 为吸

附平衡时溶液中磷质量浓度 (mg/L); K_f 为 Freundlich 模型下与吸附容量和吸附强度有关的常数; $1/n$ 为 Freundlich 常数; k 为分配系数。

掺杂 15% 膨胀石墨的活性炭分别在 30、40 和 50 °C 下 COD 的吸附等温线见图 4。采用 Freundlich 等温吸附平衡模型和 Henry 等温吸附平衡模型对吸附进行拟合, 计算不同温度下吸附等温线的参数, 结果见表 1。可以看出, 不同温度下, 吸附材料吸附制药废水的 Freundlich 等温方程拟合结果的 R^2 值要高于 Henry 的。 Freundlich 等温线比 Henry 等温线更适合描述吸附材料对制药废水的吸附特性, 说明此吸附为多层吸附, 作用力是范德华力, 属物理吸附。由于废水中污染物与水之间存在强烈的竞争关系, 随着 COD 的增加, 吸附量有较快的上升。 n 是吸附能力的体现, $n < 1$, 说明吸附材料对该抗生素废水中污染物的吸附效果较差。

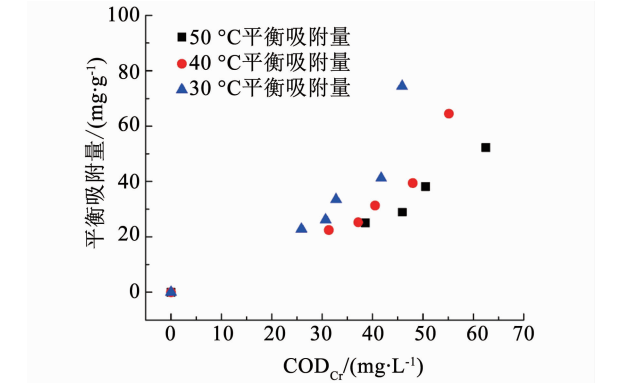


图 4 不同温度下的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherm of adsorbent at different temperature

表 1 不同温度下的吸附等温方程式拟合参数

Tab. 1 Parameters of adsorption isotherm at different temperature

温度/K	Freundlich 模型			Henry 模型	
	$K_f/((\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L}/\text{mg})^{1/n})$	n	R^2	$k/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
303	0.009 69	0.432	0.992	1.168	0.917
313	0.012 70	0.473	0.995	0.895	0.945
323	0.058 30	0.608	0.998	0.744	0.984

2.3.2 吸附热力学

通过吸附热力学的研究可以了解吸附过程进行的程度和驱动力, 在吸附反应过程中, 热力学参数对深入分析各种因素对吸附的影响有重要作用^[13-14], 热力学参数计算公式如下:

$$\Delta G = -RT \ln K_d, \tag{6}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{7}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta H}{-RT} + \frac{\Delta S}{R}, \tag{8}$$

$$K_d = \frac{C_{AE}}{C_{SE}}. \tag{9}$$

式中: R 为气体摩尔常数 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度 (K); K_d 为平衡分配系数; C_{AE} 表示单位质量吸附量 (mg/g); C_{SE} 表示平衡溶液中 COD 的质量浓度 (mg/L), 计算得到热力学参数列于表 2。由表 2 可知, 在不同温度下 $\Delta H < 0$, 说明吸附材料对 COD 的吸附是放热过程, 随着温度的升高, 吸附材料对 COD 的吸附下降; ΔH 的绝对值小于 20 kJ/mol , 说明吸附材料对废水中污染物的吸附作用力是范德华力, 属物理吸附。 吸附材料对该抗生素制药废水中污染物的吸附反应熵值 $\Delta S < 0$, 说明该吸附过程为熵减, 对于吸附材料 - 废水这个交换吸附体系, 制药废水中污染物在吸附材料上的吸附, 使得整个体系的无序性下降。 在 303 和 313 K 时, $\Delta G < 0$, 说明在这两个温度情况下, 吸附反应是自发进行的, 随着温度的升高, ΔG 也随之增加, 温度达 323 K 时, $\Delta G > 0$, 吸附过程非自发进行, 说明温度的增加不利于吸附材料对制药废水中污染物的吸附, 温度达 323 K 时, 吸附在活性炭表面的有机物开始脱附。

表 2 吸附材料吸附热力学模型拟合参数

Tab. 2 Thermodynamic model parameters of adsorbent

T/K	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$
303	-0.556	-16.9	-0.054
313	-0.016	-16.9	-0.054
323	0.524	-16.9	-0.054

2.3.3 吸附动力学

将掺杂 15% 膨胀石墨的活性炭在 303 K 下对制药废水中污染物进行吸附, 利用拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和韦伯 - 莫里斯内扩散模型对实验数据进行拟合。

吸附动力学拟一级动力学方程表达式^[13-14]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t. \tag{10}$$

吸附动力学拟二级动力学方程表达式:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t. \tag{11}$$

韦伯 - 莫里斯内扩散模型表达式:

$$Q_t = k_p t^{0.5}. \tag{12}$$

式中: Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻和平衡态时的吸附量 (mg/g); k_1 、 k_2 分别为拟一、二级吸附速率常数 (min^{-1}); k_p 为颗粒内扩散速率常数 ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$); t 为时间 (s)。

在图 5 拟一级、拟二级模型图中, 拟一级动力学拟合曲线的 R^2 等于 0.754, 拟二级动力学的 R^2 等于 0.997, 接近 1, 说明吸附过程更符合拟二级动力学模型。 由图 6 可知, 吸附材料对制药废水中污染物的吸附分两个阶段, R^2 分别为 0.841 和 0.874, 说明影

响吸附速率的限速步骤之一是制药废水中污染物在吸附材料内扩散的过程. 第一阶段, 制药废水中污染物较高, 吸附材料表面存在大量吸附位点, 吸附材料外表面迅速吸附污染物; 第二阶段, 污染物在吸附材料内部发生扩散反应, 随着废水中污染物浓度降低, 吸附材料对污染物的吸附逐渐达到饱和.

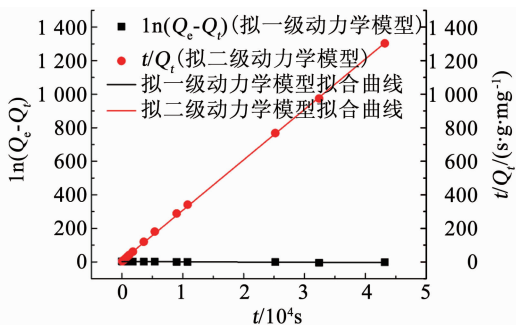


图 5 拟一级、拟二级动力学模型

Fig. 5 Fitting of adsorption kinetics

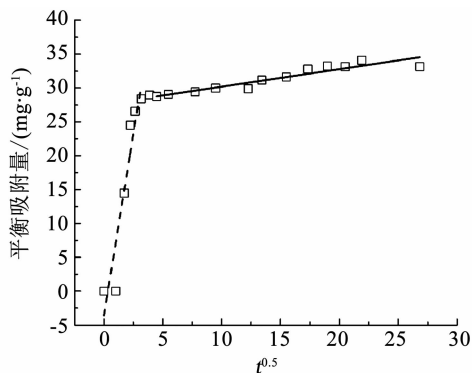


图 6 内扩散模型拟合图

Fig. 6 Fitting of particle diffusion model

2.4 吸附材料的再生实验

2.4.1 吸附材料在微波中的升温情况

在空气气氛中, 吸附材料的升温情况如图 7, 活性炭在 500 W 的微波中加热时, 吸附床层温度迅速升高, 在加热到 50 s 时温度已达到 800 °C 以上, 并且升温速率不变. 添加了膨胀石墨的吸附材料, 由于膨胀石墨导热性良好, 可以将热量快速传递到整个床层, 且当热量传递到吸附床层的表面时, 可以经由载气带走, 吸附床层升温速率较慢, 在 40 s 以后升温速率明显降低. 在升到 800 °C 左右时, 吸附剂都呈现出缓慢增加的趋势, 并且随着膨胀石墨质量分数的增加, 吸附材料的升温速率随之降低.

由图 7 可知, 掺杂 15% 膨胀石墨后, 吸附床层的升温曲线明显平缓, 选择含有 15% 膨胀石墨进行实验. 利用摄像机记录微波炉中掺杂 15% 膨胀石墨的活性炭和无掺杂活性炭的受热情况, 结果见图 8. 在 5 s 时, 掺杂 15% 膨胀石墨的活性炭表面已可观察到加热产生的发光现象, 而活性炭在表观上未观察到; 在 15 s 时, 大约 1/3 的吸附处理大面积泛红,

而活性炭只有小部分泛红; 继续加热到 20 s 时, 活性炭中间区域部分被剧烈加热, 其他部分活性炭温度要远低于此热点, 而掺杂 15% 膨胀石墨的活性炭在微波中加热局部过热现象被明显改善; 在 25 s 时, 活性炭中央部分的热点反应剧烈火光四溅, 而掺杂膨胀石墨的活性炭温度分布相对均匀. 这说明在活性炭中加入膨胀石墨有利于热量传递, 可有效改善微波再生活性炭产生局部过热、加热不均匀等问题.

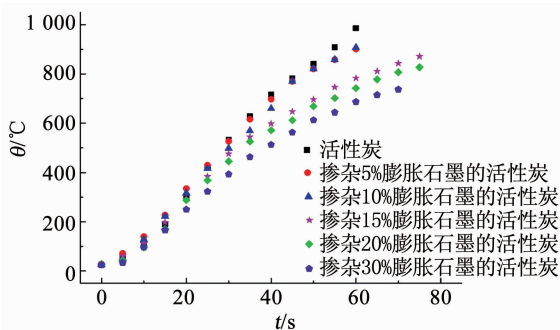


图 7 吸附剂在微波炉中的升温情况

Fig. 7 Temperature rising curve of adsorbents in microwave oven

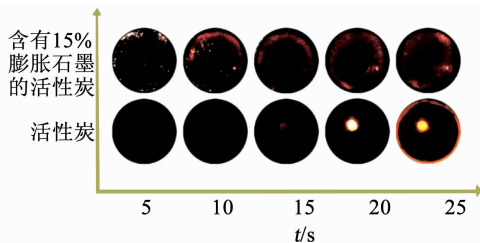


图 8 不同吸附材料在微波炉中的受热情况

Fig. 8 Heating process of different adsorbents in microwave oven

2.4.2 吸附材料的再生

循环使用次数是吸附材料重要评价指标, 可以评价吸附材料在实际应用中的经济可行性, 循环再生利用率高, 不仅可以减少费用, 还可以节约能源. 实验采用两种吸附材料活性炭、掺杂 15% 膨胀石墨的活性炭 (P-G 15) 对制药废水中污染物质进行吸附和再生. 再生条件为在微波紫外耦合体系中, 500 W 的微波功率下分别对 5 g 的吸附材料进行加热再生 60 s, 计算所得再生率和再生损耗率如图 9、10 所示.

掺杂 15% 膨胀石墨的活性炭的再生损耗率明显低于活性炭的再生损耗率, 再生 1 次后活性炭和 P-G 15 的再生损耗率分别为 14.65% 和 9.92%, 活性炭再生 3 次时的再生损耗率已达 30.7%, 而再生 3 次时 P-G 15 的再生损耗率只有 18%. 再生 5 次时, P-G 15 的再生损耗率为 24.14%, 相当于活性炭再生 2 次时的再生损耗率. 实验观察到微波辐照下活性炭表面会出现电火花, 表面温度过高, 在空气气氛中, 容易造成活性炭的烧损. 添加膨胀石墨后, 增加吸附材料的导热性能, 表面的高温被迅速传到吸附材料整个床层, 可以有效减小碳损. 再生后,

P-G 15 的再生率要高于活性炭,推测原因是膨胀石墨良好的导热性能,可以将热能传递到整个吸附床层,避免吸附材料局部过热和孔道破坏,有利于吸附材料的再次利用,实现了吸附材料的资源化.再生1次,活性炭和P-G 15 的再生率分别为89.62%和92.15%,再生2次和3次时,活性炭和P-G 15 的再生损耗率分别达到94%和96%,再生2次和3次的再生率要高于再生1次时的,这是因为微波辐照产生的高温对孔内和表面的一些杂质有去除作用,使孔道更加通畅,吸附性能得以恢复.再生5次时,P-G 15 的再生效果仍能达90.36%.

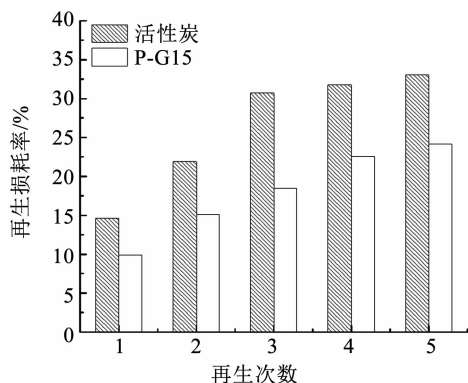


图9 再生次数对再生损耗率的影响

Fig. 9 Influence of regeneration times on activated carbon loss percentage

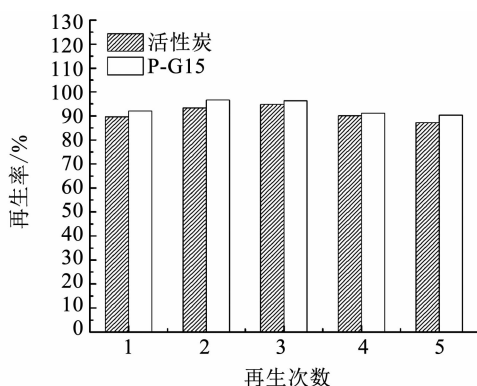


图10 再生次数对再生率的影响

Fig. 10 Influence of regeneration times on activated carbon yield

3 结 论

1) 吸附材料对制药废水中有机污染物吸附过程的吸附等温线更符合 Freundlich 方程 ($R^2 > 0.991$). 吸附材料对污染物的吸附过程更符合拟二级动力学模型,且分阶段完成.

2) 在 303 ~ 323 K 内,吸附焓变值 $\Delta H < 0$, 吸附熵值 $\Delta S < 0$, 表明该吸附是放热、自由度下降过程.

3) 膨胀石墨可有效强化吸附材料在微波加热再生过程中的热传导,使吸附床层升温更加均匀,避免因活性炭局部过热、材料被破坏导致的再生率低、损耗率高等问题,有利保护吸附材料的孔隙结构.

参考文献

- [1] 杨军, 陆正禹, 胡纪萃, 等. 抗生素工业废水生物处理技术的现状与展望 [J]. 环境科学, 1997, (3): 83-85. DOI: 10.3321/j.issn: 0250-3301.1997.03.025.
YANG Jun, LU Zhengyu, HU Jicui, et al. Biological treatment technology of antibiotic industrial wastewater: A review [J]. Environmental Science, 1997(3): 83-85. DOI: 10.3321/j.issn: 0250-3301.1997.03.025.
- [2] 潘能婷, 苏展军, 莫家乐, 等. 新型微波适应型复合活性炭的研制及其微波再生性能 [J]. 化工学报, 2011, 62(1): 111-118.
PAN Nengting, SU Zhanjun, MO Jiale, et al. Preparation of novel composite activated carbon with high applicability to microwave and its regeneration under microwave radiation [J]. CIESC Journal, 2011, 62(1): 111-118.
- [3] 宋鑫, 任立人, 吴丹, 等. 制药废水深度处理技术的研究现状及进展 [J]. 广州化工, 2012, 40(12): 29-31. DOI: 10.3969/j.issn. 1001-9677. 2012.12.012.
SONG Xin, REN Liren, WU Dan, et al. The present situation and research progress in the advanced treatment of pharmaceutical wastewater [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(12): 29-31. DOI: 10.3969/j.issn. 1001-9677. 2012.12.012.
- [4] 崔凤国, 杨鹏, 张伟军, 等. 混凝和活性炭吸附深度处理制药废水中有机物去除特征 [J]. 环境工程学报, 2015, 9(9): 4359-4364. DOI: 10.12030/j.cej. 20150942.
CUI Fengguo, YANG Peng, ZHANG Weijun, et al. Removal characteristics of organic contaminants of pharmaceutical wastewater in advanced treatment with coagulation and PAC adsorption [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(9): 4359-4364. DOI: 10.12030/j.cej. 20150942.
- [5] 汤新瑶. 制药废水处理厂中头孢类抗生素残留与去除工艺研究 [D]. 北京: 清华大学, 2014.
TANG Xinyao. Study on residues and removal technologies of cephalosporin antibiotics in pharmaceutical wastewater treatment plant [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014.
- [6] AHMARUZZAMAN M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, 143(1): 48-67. DOI: 10.1016/j.cis.2008.07.002.
- [7] ANIA C O, PARRA J B, MENENDEZ J A, et al. Microwave-assisted regeneration of activated carbons loaded with pharmaceuticals [J]. Water Research, 2007, 41(15): 3299-3306. DOI: 10.1016/j.watres.2007.05.006.
- [8] LIU X, YU G, HAN W. Granular activated carbon adsorption and microwave regeneration for the treatment of 2,4,5-trichlorobiphenyl in simulated soil-washing solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146: 746-751. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2007.01.076.
- [9] MENARD D, PY X, MAZET N. Activated carbon monolith of high thermal conductivity for adsorption processes improvement: Part B. Thermal regeneration [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2007, 46(6): 565-572. DOI: 10.1016/j.ccep.2006.07.013.
- [10] WANG L W, METCALF S J, CRITOPH R E, et al. Development of thermal conductive consolidated activated carbon for adsorption refrigeration [J]. Carbon, 2012, 50(3): 977-986. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.09.061.
- [11] WANG L W, METCALF S J, CRITOPH R E, et al. Thermal conductivity and permeability of consolidated expanded natural graphite treated with sulphuric acid [J]. Carbon, 2011, 49(14): 4812-4819. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.06.093.
- [12] 金哲权. 吸附/解吸过程中混合吸附剂传热传质性能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
JIN Zhequan. Heat and mass transfer characteristic of compound adsorbents for adsorption/desorption process [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.
- [13] 赵振国. 吸附作用应用原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 54-308.
ZHAO Zhenguo. The principle of adsorption and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 54-308.
- [14] 王军民, 薛芳渝, 刘芸. 物理化学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1993: 356-386.
WANG Junmin, XUE Fangyu, LIU Yun. Physical chemistry [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1993: 356-386.

(编辑 刘 彤)