

## 关于 Freundlich 吸附等温式在废水处理应用中几个问题的探讨

孙 兆 通

(山东省化学研究所)

利用活性炭或其他吸附剂处理工业废水和生活污水是常见的方法之一。通常的实验方法<sup>[1,3]</sup>,是在一定体积( $V$ )的废水中,分别加入不同的吸附剂量( $m$ ),测定水中有机物的平衡浓度( $C$ )。从而得到 Freundlich 吸附等温式。

$$\frac{x}{m} = KC^n \quad (1)$$

$K$ 、 $n$  为常数,是吸附特性值。

然后,通过对吸附等温线的分析,得到吸附剂的吸附容量近似值。粗略的估计处理单位体积的废水所需的吸附剂量及可能达到的处理水平,从而初步选择适宜的吸附剂、吸附装置的型式和工艺方法。

由于(1)式应用简便,对一般的浓度范围是适宜的,所以在废水处理实验中也广泛采用。但是,工业废水和生活污水的污染成分通常是复杂的。测定所有组成是困难的,甚至是不可能的。在研究废水处理时,常采用环境指标(化学耗氧量 COD 或总有机碳 TOC)来衡量处理的效果和污染的程度。然而,在有些情况下,用环境指标得到的 Freundlich 式去估计吸附剂用量和处理水平会产生很大的偏差。因而导致其结论不准确。我们在乙苯丙烯共氧化废水处理实验中,发现了类似现象。现将几种情况对吸附特性值  $K$ 、 $n$  的影响讨论如下:

### 一、假定在实验过程中吸附剂( $M$ )不在水中解析还原物质,废水中只含被吸附成分( $A$ )

若以  $x_A$  [毫克 COD] 和  $x_{A'}$  [毫克  $A$ ] 表示被吸附成分( $A$ )的量;以  $C_A$  [毫克 COD/升]和  $C_{A'}$  [毫克  $A$ /升]表示废水浓度; $N$  为物质( $A$ )的 COD 当量[毫克 COD/毫克物质( $A$ )]。那末,实验中采用这两种单位得到的吸附等温线分析如下:

由(1)式知下式成立

$$\frac{x_{A'}}{m} = K_{A'} C_{A'}^{n_{A'}} \quad (2)$$

$$\frac{x_A}{m} = K_A C_A^{n_A} \quad (3)$$

$$x_A = N x_{A'} \quad (4)$$

$$C_A = N C_{A'} \quad (5)$$

由(2)–(5)式得

$$N K_{A'} C_{A'}^{n_{A'}} = K_A C_A^{n_A} = K_A (N C_{A'})^{n_A} \quad (6)$$

令  $C_{A'} = 1$  (由实验值外推)则

$$K_{A'} = N^{1-n_A} K_A \quad (7)$$

将(7)代入(6)式得  $C_{A'}^{n_{A'}} = C_A^{n_A}$

$$\text{所以 } n_{A'} = n_A \quad (8)$$

由式(7)、(8)和图 1 可知:废水中只含有被吸附成分( $A$ )时,采用 Freundlich 经验公式估算的吸附剂用量和处理水质的水平,无论是以物质含量为指标,还是以 COD

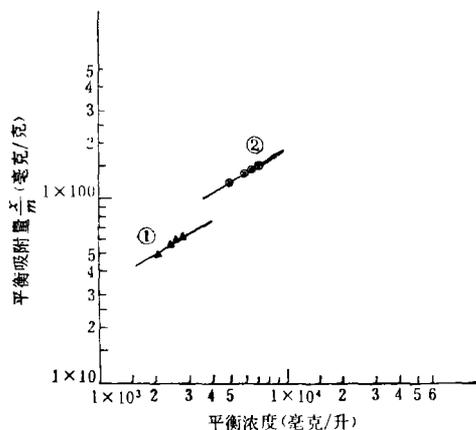


图 1  $\alpha$ -苯乙醇水溶液 (3#炭) 吸附等温线。  
① 以  $\alpha$ -苯乙醇含量为指标的吸附等温线。  
② 以 COD 含量为指标的吸附等温线。

为指标都是正确的。其特性值  $n_{A'} = n_A$ ，而  $K_A = N^{1-n_A} K_{A'}$ 。

## 二、假定吸附实验中吸附剂(M)不解析还原物质,但废水中同时存在被吸附成分(A)和非吸附成分(B),此时以 COD 为指标的吸附特性值由下导出

被吸附的总 COD  $x = x_A$  [毫克 COD];  
废水的平衡 COD 浓度  $C = C_A + C_B$  (毫克 COD/升)。

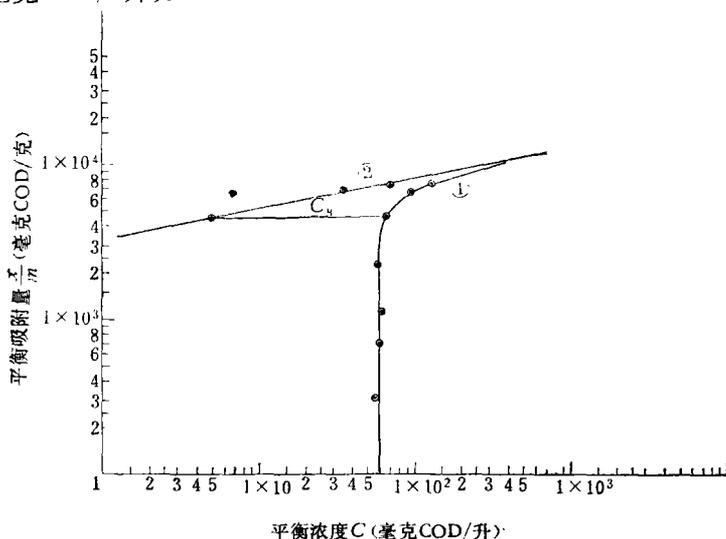


图 2 废水中被吸附成分和非吸附成分共存时的吸附等温线

若以 Freundlich 公式整理实验数据,

$$\text{则 } \frac{x}{m} = KC^n = K(C_A + C_B)^n \quad (9)$$

因为(9)式和(3)式相等

$$\text{所以 } K(C_A + C_B)^n = K_A C_A^{n_A} \quad (10)$$

对(3)式和(9)式分别取对数并微分得(12)、(14)式

$$d \log \left( \frac{x_A}{m} \right) = n_A d \log C_A \quad (11)$$

$$\text{或者 } d \left( \frac{x_A}{m} \right) / \frac{x_A}{m} = n_A \frac{dC_A}{C_A} \quad (12)$$

$$d \log \left( \frac{x}{m} \right) = n d \log (C_A + C_B) \quad (13)$$

因为  $C_B$  的浓度不变,且  $\frac{x}{m} = \frac{x_A}{m}$ 。

$$\text{所以 } \frac{d \left( \frac{x_A}{m} \right)}{\frac{x_A}{m}} = n \frac{dC_A}{C_A + C_B} \quad (14)$$

由(12)和(14)式得到:

$$n = n_A \frac{C_A + C_B}{C_A} = n_A \frac{C}{C - C_B} \quad (15)$$

由(10)和(15)式得

$$K = \frac{K_A}{\left( 1 + \frac{C_B}{C_A} \right)^{n_A} (C_A + C_B)^{n_A (C_B/C_A)}} \quad (16)$$

图 2 为废水中被吸附成分和非吸附成分共存时的吸附等温线。图 2 中①线为活性炭处理含 60 (毫克 COD/升) 非吸附成分的废水时,以总 COD 为指标的吸附等温线;②线为被吸附成分的 COD 吸附等温线。

由式(8)、(15)、(16)和图 2 可知,在双对数坐标中,被吸附成分(A)的吸附等温线为一一直线,  $n_A$  为直线的斜率,  $K_A$  为直线

的截距. 所以以总 COD 为指标的表观吸附等温线见 (9) 式, 不再为一直线. 也就是以 Freundlich 式处理实验数据时, 表观吸附特性值的  $K$ 、 $n$  不是常数. 当  $C$  趋近于  $C_B$  时,  $n$  趋近于无穷大;  $K$  趋近于无穷小. 当  $\frac{C_B}{C_A}$  趋近于 0 时,  $n \approx n_A$ ,  $K \approx K_A$ . 由此可见, 只有原水浓度 ( $C_0$ ) 近似等于原水被吸附成分的浓度 ( $C_{A0}$ ) 时, 由 (9) 式得到的平衡吸附量才近似地等于真吸附量. 当  $\frac{x}{m}$  趋近于 0 时的平衡浓度才是可能达到的处理水平. 在此情况下, 若是简单地以某范围内几个实验数据在双对数坐标上作吸附等温线, 并由此来判断吸附剂用量和处理水平, 就会产生很大偏差.

在此情况下, 若仍采用 Freundlich 式, 则应作相应的修正. 建议改为下式:

$$\frac{x}{m} = K(C - B)^n \quad (17)$$

(17) 式中的  $K$  和  $n$  分别等于 (3) 式中的  $K_A$  和  $n_A$ ;  $B$  为非吸附成分 COD 含量 ( $B = C_B$ ). 应用此式需首先知道  $B$  的含量. 它可用下述两种方法求得:

(1) 用直线方程

$$\frac{x}{m} \cdot \frac{dc}{d\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{n}(C - B) \quad (18)$$

作图得到  $n$  和  $B$ , 然后作吸附等温线.

(2) 先由实验得到一组平衡浓度, 然后以下式求得  $B$ . 即

$$B = \lim_{\frac{1}{m} \rightarrow 0} C \left( \frac{1}{m} \right) \quad (19)$$

然后将  $B$  代入 (17), 实际上完全等于 (3) 式. 在图 2 中将表观吸附等温线①的逐点向左平移  $B$ , 即得到式 (17) 的吸附等温线.

### 三、假如废水中只含有被吸附成分 ( $A$ ), 同时实验中吸附剂 ( $M$ ) 向废水中解析部分还原物质

若原水 COD 浓度为  $C_0$  [毫克 COD/升], 平衡浓度为  $C$  [毫克 COD/升], 表观吸附量为

为  $\frac{x}{m}$  [毫克 COD/克]. 其中解析物的平衡浓度为  $C_M$  [毫克 COD/升], 解析量为  $\frac{\Delta x_M}{m}$  [毫克 COD/克]. 被吸附成分 ( $A$ ) 的平衡浓度为  $C_A$  [毫克 COD/升], 平衡吸附量为  $\frac{x_A}{m}$  [毫克 COD/升].  $V$  为废水量 [升], 它们的关系如下:

$$\text{原水浓度} \quad C_0 = C_{A0} \quad (20)$$

实验中测得平衡浓度

$$C = C_A + C_M \quad (21)$$

$$\text{表观吸附量} \quad \frac{x}{m} = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (22)$$

$$\text{并且} \quad \frac{x}{m} = \frac{x_A}{m} - \frac{\Delta x_M}{m} \quad (23)$$

如果被吸附成分 ( $A$ ) 和解析物质 ( $M$ ) 所占据的活性中心不同; 那末吸附成分 ( $A$ ) 的吸附等温线仍然符合 (3) 式.

假如用实验测得数据在双对数坐标上作图, 并以下式表示表观吸附等温式.

$$\frac{x}{m} = KC^n \quad (24)$$

由 (20) — (24) 式可得

$$\frac{x_A}{m} - \frac{\Delta x_M}{m} = K(C_A + C_M)^n \quad (25)$$

将 (3)、(25) 式微分, 分别得

$$\frac{d\left(\frac{x_A}{m}\right)}{\frac{x_A}{m}} = n_A \frac{dC_A}{C_A} \quad (26)$$

$$\frac{d\left(\frac{x_A}{m}\right) - d\left(\frac{x_M}{m}\right)}{\frac{x_A}{m} - \frac{\Delta x_M}{m}} = n \frac{dC_A + dC_M}{C_A + C_M} \quad (27)$$

再由 (26)、(27) 式得

$$n = n_A \frac{\left[1 - \frac{d\left(\frac{x_M}{m}\right)}{d\left(\frac{x_A}{m}\right)}\right] \left[1 + \frac{C_M}{C_A}\right]}{\left[1 - \frac{\Delta x_M}{m}\right] \left[1 + \frac{dC_M}{dC_A}\right]} \quad (28)$$

由(28)式可知:

(1) 因为被吸附成分(A)的吸附等温线符合 Freundlich 式, 即特性值  $K_A$ 、 $n_A$  为常数; 所以表观特性值  $n$  应符合(28)式, 也就是  $n$  不为常数。

(2) 如果解析物(M)是溶解的; 那末解析物浓度  $C_M$  小于其饱和溶解度时,  $\frac{\Delta x_M}{m}$  为常数, 则  $d\left(\frac{x_M}{m}\right) = 0$ 。于是(28)式变成(29)式。

$$n = n_A \frac{1 + \frac{C_M}{C_A}}{\left(1 - \frac{\frac{\Delta x_M}{m}}{\frac{x_A}{m}}\right) \left(1 + \frac{dC_M}{dC_A}\right)} \quad (29)$$

由式(29)可见: 当吸附剂用量  $m$  由  $\infty$  变到 0 时, 对应的  $\frac{x_A}{m}$  由 0 增加到原水浓度相对应的平衡吸附量  $\frac{x_{A_0}}{m}$ ;  $C_A$  由 0 增加到原水浓度  $C_B$ ; 解析物浓度  $C_M$  则由最大值变到 0;  $\frac{\Delta x_M}{m}$  不变。因而(29)式的各项变化区间为:

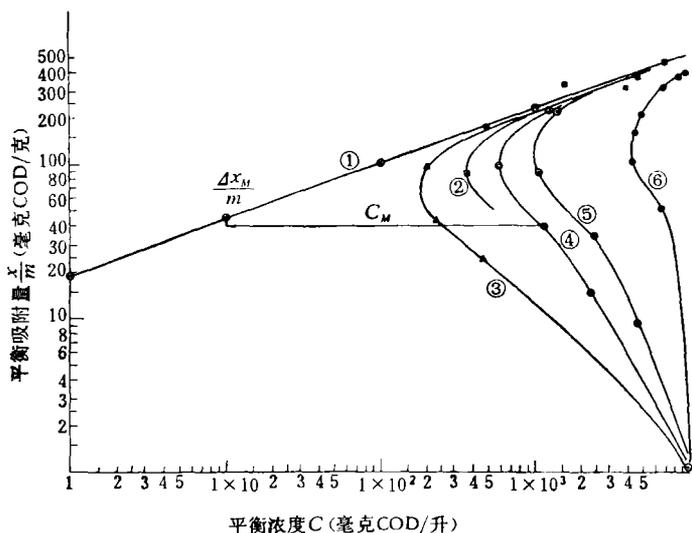


图 3 吸附剂解析还原物对吸附等温线的影响。(太原 3# 炭~苯乙酮。)

① 苯乙酮以 COD 指标表示的吸附等温线(实验值) ② 以总 COD 为指标表示的吸附等温线(实验值) ③~⑥ 为  $\Delta x_M/m$  分别为 1、5、10、100[毫克 COD/克]时的理论表观吸附等温线。

$$1 \leq \left(1 + \frac{C_M}{C_A}\right) \leq \infty$$

$$-\infty < \left(1 - \frac{\frac{\Delta x_M}{m}}{\frac{x_A}{m}}\right) \leq 1$$

$$-\infty < \left(1 + \frac{dC_M}{dC_A}\right) < \infty$$

当  $\left(1 - \frac{\frac{\Delta x_M}{m}}{\frac{x_A}{m}}\right)$  或  $\left(1 + \frac{dC_M}{dC_A}\right)$  为零时,

$n$  为无穷大。并且始终  $|n| \geq n_A$ 。上述情况的表观吸附等温线和实际吸附等温线如图 3 所示。

(3) 如果  $\frac{\Delta x_M}{m}$  受  $C_M$  的影响。式(29)中  $d\left(\frac{x_M}{m}\right)/d\left(\frac{x_A}{m}\right)$  为正值, 使  $n$  有降低的趋势。但一般情况下  $\frac{x_A}{m} \gg \frac{\Delta x_M}{m}$ ; 故  $d\left(\frac{x_M}{m}\right)/d\left(\frac{x_A}{m}\right) \approx 0$ 。当  $C_A \approx C_0$  时, 该项就会使  $n$  增大。其他各项的影响同(2)。所以总的仍然是  $|n| \geq n_A$ 。

由式(3)和(25)得:

$$K = \frac{K_A C_A^{n_A} - \frac{\Delta x_M}{m}}{(C_A + C_M)^n} \quad (30)$$

由(30)式可见: 解析物  $C_M$  的产生, 使得表观特性值  $K$  减小, 并且  $K \ll K_A$ 。

总而言之, 由于吸附剂解析还原物质, 使得  $K$  值降低,  $n$  值增加, 并且  $K$ 、 $n$  为变值, 它不是真正的吸附等温线的特性值。在这种情况下, 由此得到的吸附剂用量和可能达到的处理水平是假象。又由于实验者取值范围的不同, 就是同一实验条件, 同用 Freundlich 式, 所得结果也不相同。

在此情况下, 建议采用下

述修正的 Freundlich 式处理实验数据.

$$\frac{x}{m} + \frac{\Delta x_M}{m} = K(C - C_M)^n \quad (31)$$

实际上 (31) 式与 (3) 式并无根本区别, 但采用传统的静态吸附实验的方法<sup>[1,3]</sup>, 难以得到此吸附等温式中的各个量. 为了运用 (31) 式, 实验方法建议改为将定量的吸附剂 ( $M$ ) 分别加入等体积 ( $V$ ) 而不同稀释倍数 ( $r$ ) 的试样中, 测定吸附平衡浓度  $C$ . 然后求出吸附等温线的方法. 将 (31) 式改为:

$$\frac{V}{m} \left[ \left( \frac{1}{r} C_0 - C \right) + C_M \right] = K(C - C_M)^n \quad (32)$$

$$C_M = \lim_{\frac{1}{r} \rightarrow 0} C \left( \frac{1}{r} \right) \quad (33)$$

由 (33) 式求得一组  $C_M$  后, 代入 (32) 式就可得到真实的吸附等温线 (31) 或 (32) 式. 在图 3 中, 将表观吸附等温线, 逐点向左平移  $C_M$ , 再向上移  $\frac{\Delta x_M}{m}$  就得真实吸附等温线. 它的特性值  $K = K_A$ ;  $n = n_A$ . 同时也可求得解析物质的等温线  $\frac{\Delta x_M}{m} = f(C_M)$ .

#### 四、假若在废水中被吸附成分 ( $A$ ) 和非吸附成分 ( $B$ ) 共存; 同时实验中吸附剂解析还原物质 ( $M$ )

同理, 若以 Freundlich 式处理实验数据, 表观特性值  $K$ 、 $n$  同样有相应的变化 [见 (34) 式和图 4]

$$\frac{x}{m} = K C^n = K(C_A + C_B + C_M)^n \quad (34)$$

式中

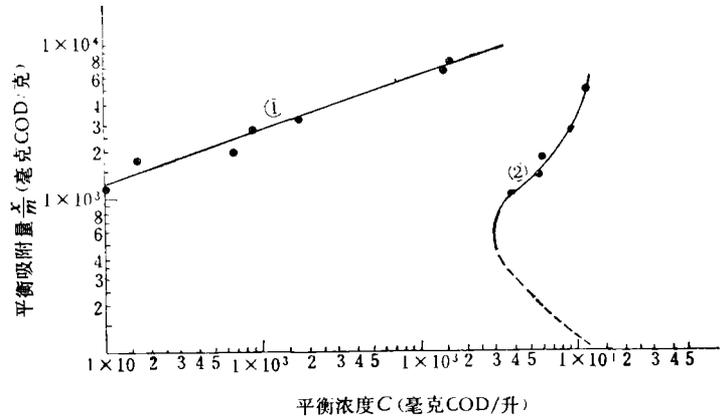


图 4 乙苯丙烯共氧化废水吸附等温线.

- ①被吸附成分 (COD) 的吸附等温线 (色谱测定值)
- ②以废水平衡时总 COD 计的吸附等温线. 实验值. (虚线为推算值延伸)

$$K = \frac{K_A C_A^{n_A} - \frac{\Delta x_M}{m}}{(C_A + C_M + C_B)^n}$$

$$n = n_A \frac{\left[ 1 - \frac{d\left(\frac{x_M}{m}\right)}{d\left(\frac{x_A}{m}\right)} \right] \left[ 1 + \frac{C_M}{C_A} + \frac{C_B}{C_A} \right]}{\left[ 1 - \frac{\Delta x_M}{m} \right] \left[ 1 + \frac{dC_M}{dC_A} \right]}$$

在此情况下, 建议采用上述实验方法和传统方法相结合, 以 (35) — (37) 式分别求得被吸附成分的真实吸附等温线和吸附剂的解析等温线, 并用以计算吸附剂用量、处理水平和正确评价该废水的处理特性.

$$\frac{x_A}{m} = \frac{x}{m} + \frac{\Delta x_M}{m} = K(C - C_M - B)^n \quad (35)$$

$$C_M = \lim_{\frac{1}{r} \rightarrow 0} C = \lim_{\frac{1}{r} \rightarrow 0} f\left(\frac{1}{r}\right) \quad (36)$$

$$B = \lim_{\frac{1}{r} \rightarrow 0} (C - C_M) \quad (37)$$

式中符号同上.

#### 讨论和结论

1. 以上对吸附法处理废水中常见的几个

问题进行了讨论, 说明了 Freundlich 吸附等温式采用环境指标 COD 表示时, 非吸附成分和吸附剂解析物对吸附特性值  $K$ 、 $n$  的影响, 及其变化规律。从而解释了以 COD 指标表示的吸附等温线的表现性; 以此判断的吸附剂用量和处理水平容易产生偏差的原因。

2. 本文对上述几种情况下的 Freundlich 式作了相应地修正。目的是使前人已经建立的吸附公式, 在废水处理中得到正确地应用。为了利用修正的 Freundlich 式, 本文还对传统的吸附实验方法作了相应的改变, 这样并

不增加实验手续, 同时得到解析物质的量。

3. 以上讨论, 将有助于吸附法处理复杂废水实验分析研究, 可供开发廉价资源的综合利用(如用褐煤、泥煤作为废水处理的吸附剂)参考。

#### 参 考 文 献

- [1] 北川 浩, 化学装置(日), 12, 54(1977).
- [2] 安部 郁夫, 科学 & 工业, 51(3), 18(1977).
- [3] Russele L. Culp, Gordon L. Culp, 城市污水高级处理(俞浩鸣译), 中国建筑工业出版社, 241~243 页, 1975 年.

## 尿素法治理灯泡行业溶丝工艺中的氮氧化物

郑 华 张 志 杰  
(北 京 灯 泡 厂)

灯泡或荧光灯的灯丝, 系由钨丝绕于钼丝上, 在氢气气氛下, 高温定型以后, 再用混合酸(硝酸和硫酸)将钼蕊丝溶去制成。

在溶丝过程中产生氮氧化物废气。

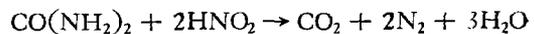
北京灯泡厂灯丝车间溶丝工序, 每天用酸约 50 公斤, 溶制灯丝七、八万条。生产操作时, 由于采用混合酸溶丝, 反应剧烈, 反应时间长, 氮氧化物排放量大, 高峰浓度达 10000 毫克/立方米以上。严重影响厂内外环境, 对周围的建筑物和其它设施危害很大。

我厂在小试和中试基础上, 自行设计、施工、改造了溶丝工序、改善了劳动条件, 并采用工艺改革和尾气净化相结合的方法治理了氮氧化物废气。经工艺改革和治理后的溶丝工序, 操作间内外及溶丝工艺尾气排放口, 基本上均可达到标准要求。用目测法看, 即使在溶丝反应高峰点, 排放烟筒口基本上看不到黄烟或其它烟雾。下面分工艺改革和尾气净化分别介绍。

### 一、改革溶丝工艺

在混合酸溶液中, 加入一种氧化剂或还原剂, 使硝酸在氧化金属后, 生成的氮氧化物和亚硝酸被氧化成硝酸或被还原生成无害气体。因而抑制了亚硝酸或氮氧化物的生成。加入的氧化剂或还原剂就叫抑制剂。氧化型的抑制剂如高锰酸盐、过氯酸盐等。还原型的抑制剂如各种无机盐的铵盐, 尿素及草酸等。

我们选用的抑制剂是尿素, 因为尿素可与硝酸在溶丝过程中产生的亚硝酸产生“放氮反应”,



同时尿素又可以把溶丝过程中生成的氮氧化物还原, 生成水、二氧化碳和氮气。

在溶丝生产操作时, 观察这一反应, 我们看到反应液面有沸腾现象, 溶丝温度迅速升高到 100°C 以上, 但是从液面上逸出的气体却不是棕色而是白色。在接近液面的地方,