

科研与开发

不同助表面活性剂对有机废气吸收效果研究

肖 潇^{1,2} 晏 波^{1*} 傅家谟¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 挑选 4 种具有潜在形成微乳液体系能力的助表面活性剂(1,2-丙二醇、己二醇、二甲基乙酰胺和 *N*-甲基吡咯烷酮)作为废气吸收液,在设定的实验条件下对吹脱产生的 2 种模拟废气(甲苯、二甲苯)进行吸收研究。实验结果表明 4 种吸收液中 *N*-甲基吡咯烷酮对甲苯和二甲苯废气吸收效果最好,最高吸收率可达 95% 以上,并且 2 种 VOC 废气中二甲苯比甲苯吸收效果更好。

关键词: 助表面活性剂; 有机废气; 吸收效果; 亨利常数; 扩散系数

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)09-0058-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.013

Effect of different co-surfactants on the absorption of organic waste gas

XIAO Xiao^{1,2}, YAN Bo^{1*}, FU Jia-mo¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Four kinds of co-surfactants which have the potential to form the microemulsion system are selected as absorption liquid, including 1,2-propylene glycol, hexanediol, dimethyl acetamide and *N*-methyl pyrrolidone. The absorption of 2 simulated waste gas (toluene and xylene) generated from air stripping under setting experimental conditions is performed. The results indicate that *N*-methyl pyrrolidone has the best absorption of toluene and xylene waste gas. The absorptivity can be above 95%. And the absorption of xylene is better than toluene. It can provide theoretical reference for the selection of co-surfactant in microemulsion absorption liquid.

Key words: co-surfactant; organic waste gas; absorption effect; Henry's constant; diffusion coefficient

近年来,随着我国工业化的迅猛发展,各主要城市大气环境中 VOCs(挥发性有机污染物)的浓度呈直线上升的趋势,特别是在各 VOCs 废气排放源头的周边环境中的污染尤为明显^[1-6]。目前 VOCs 净化方法分为消除法和回收法 2 大类^[7-12]。回收法中的液体吸收法是利用 VOCs 与吸收液之间的“相似相溶”原理实现污染物净化,具有应用范围广,处理工艺与设备简便,吸收液后处理方法灵活等优点,被认为是一种发展潜力巨大的 VOCs 治理方法^[13-18]。但是高效吸收液的研发又直接限制了液体吸收法的应用与治理效果,目前吸收液包括有机溶剂和表面活性剂 2 大类,前者虽然有不错的治理效果,但是使用安全性和经济性欠佳;后者虽然大大增强了水体对 VOCs 的溶解能力,但还是与实际要求相差甚远。

目前,应用微乳液治理 VOCs 已成为一种新兴的发展方向^[19-20]。微乳液是由 2 种或 2 种以上互不相溶的液体在一定条件下自发形成的热力学稳定态,其兼备了 2 大类吸收液的优点(溶解量大、安全、经济),应用前景广阔。将 VOCs 作为微乳液中的油相,通过研究微乳液中其他组分的成分及比例,即可配制多种不同的吸收液。在现有的研究中,使用的助表面活性剂主要分为 3 大类:短分子链的醇、酸、胺^[20]。这些助表面活性剂存在沸点较低、挥发性较大等缺陷,影响了微乳液体系的应用。因此,笔者以评价微乳液体系中的助表面活性剂为目标,选取了 4 种新型的助表面活性剂(1,2-丙二醇、己二醇、二甲基乙酰胺和 *N*-甲基吡咯烷酮)作为吸收液,自行模拟 2 种有机废气(甲苯、二甲苯)作为模拟废气源,在设定的实验条件下进行模拟废气的吸

收稿日期: 2015-03-22

作者简介: 肖潇(1987-),男,博士生, squarexiao@gig.ac.cn; 晏波(1980-),男,博士,副研究员,研究方向为环境治理与修复,通讯联系人, 020-85290176, yanbo2007@gig.ac.cn。

收实验,测试不同助表面活性剂的效果,为微乳液体系中助表面活性剂的选择提供理论参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂

甲苯、二甲苯、1,2-丙二醇(PG)、己二醇(HG)、二甲基乙酰胺(DMAC)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)均为分析纯试剂,国药集团化学试剂有限公司生产。

2种VOC的物化性质如表1所示,4种吸收液的物化性质如表2所示^[21]。

表1 2种VOC物化性质

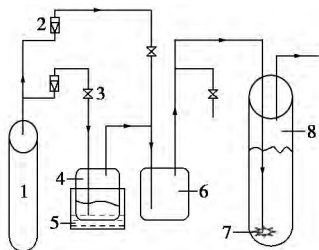
名称	相对分子质量	密度/(g·cm ⁻³)	沸点/°C	蒸汽压/kPa
甲苯	92.14	0.866	110.6	3.803
二甲苯	106.17	0.86	140	1.33

表2 4种吸收液物化性质

名称	相对分子质量	密度/(g·cm ⁻³)	闪点/°C	沸点/°C	蒸汽压/kPa	黏度/(mPa·s)	表面张力/(mN·m ⁻¹)
PG	76.09	1.04	99	188.2	0.11	56	38
HG	118.17	0.923	93	197	0.0027	34.4	33.8
DMAC	87.12	0.937	77	166.1	0.17	0.92	25.3
NMP	99.13	1.03	95	204	0.044	1.6	33.7

1.2 实验设备

实验装置流程如图1所示。首先由干燥压缩气瓶提供一定气压的流动空气,气流分成2路并通过2个气体流量控制计,一路气流进入装有VOC液体的恒温容器,形成含VOC的气流;其与另一路洁净空气在混合瓶中混合,形成实验所需条件的模拟VOC废气^[22]。



1—压缩气瓶;2—气体流量计;3—阀门;4—VOC溶剂瓶;
5—恒温装置;6—气体混合瓶;7—导气管(附气体分散器);
8—吸收容器

图1 实验装置流程图

1.3 实验方法

在一定温度、VOC废气进气质量浓度和流量

下,采用鼓泡吸收法测定吸收液对VOC废气吸收后尾气中VOC的质量浓度和吸收液的质量变化,并通过理论计算评价各吸收液对VOC废气的吸收效果。

实验条件:温度为25°C,吸收液质量为25g,进气总流量为100L/h,控制模拟VOC废气质量浓度为4000mg/m³左右。在此控制条件下,按照如下方法测定吸收曲线:设定MiniRAE3000检测仪,记录每分钟尾气中的VOC质量浓度,直到尾气中VOC质量浓度与进气VOC质量浓度接近且保持稳定,吸收液即达到吸收饱和。

各吸收参数的计算公式为:

(1) 饱和吸收摩尔分数:

$$x(\text{VOC}) =$$

$$(m_1 - m_0) \div M_A \div [m_0 \div M_B + (m_1 - m_0) \div M_A]$$

(2) 某一时间(t)的吸收率:

$$AR(\%) = [(c_0 - c_t) \div c_0] \times 100\%$$

(3) 亨利常数:

$$H = p \div x$$

根据Heymes等^[13]推导的亨利常数与活度系数的关系式可知:

(4) 活度系数:

$$\gamma = H \div p_s$$

Heymes等^[13]利用无限稀释扩散系数Scheibel方程计算体系的扩散系数:

(5) 扩散系数:

$$D^0 = 8.2 \times 10^{-8} \times T \times [1 + (3V_B \div V_A)^{2/3}] \div \mu_B \div V_A^{1/3}$$

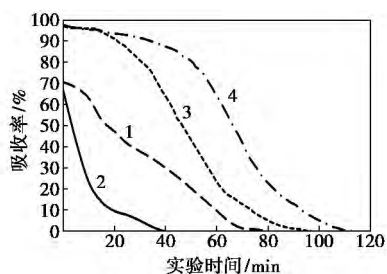
其中 m_0 、 m_1 分别为吸收液的初始质量和吸收液达到饱和吸收后的质量(g); M_A 、 M_B 分别为VOC和吸收液的分子质量(g/mol); c_0 、 c_t 分别为VOC废气的进气质量浓度和吸收时间为 t 时尾气中甲苯的质量浓度(mg/m³); p 、 p_s 分别为VOC的平衡分压和饱和蒸汽压(kPa); T 为绝对温度(K); μ_B 为吸收液的黏度(mPa·s); V_A 、 V_B 分别为VOC和吸收液的摩尔体积(cm³/mol)。

2 结果与讨论

2.1 甲苯废气的吸收效果

4种助表面活性剂分别对甲苯废气进行吸收实验,获得的4条吸收率曲线表现出不同的形态特征,如图2所示,其差别主要表现在饱和时间与吸收率变化规律。从图2可见,不同吸收液在实验相同时间的吸收率不同,其中NMP最大吸收率在95%左右,并始终保持较大的吸收率,达到饱和吸收的时间

最长(110 min 左右),吸收效果是 4 种吸收液中最好的;其次是 DMAC,在开始的 20 min 内吸收率与 NMP 基本相近,之后吸收率明显较低且饱和时间较短(95 min 左右);HG 和 PG 初始吸收率分别为 70% 和 65%,并且下降趋势较快,达到饱和的时间分别为 70 min 和 40 min。



1—HG; 2—PG; 3—DMAC; 4—NMP

图 2 4 种吸收液对甲苯废气的吸收率曲线

利用实验数据计算得出 4 种吸收液对甲苯废气的吸收参数如表 3 所示。由表 3 可见,不同吸收液的吸收参数也体现出一定规律。4 种吸收液的 x (甲苯)与他们吸收率曲线对应,从大到小的顺序为: NMP > DMAC > HG > PG。亨利常数 H 表示平衡状态下气液两相中甲苯量的分配情况,在相同实验条件下,由于气相中甲苯分压相同,对于吸收过程来说 H 越小吸收效果越好。

表 3 4 种吸收液对甲苯废气的吸收参数

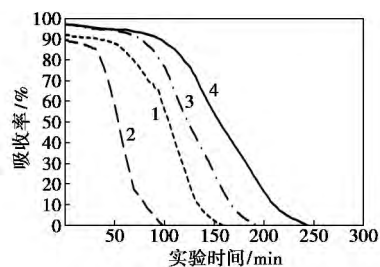
名称	x (甲苯)	H/kPa	γ
PG	0.00369	29.14	7.66
HG	0.00824	13.05	3.43
DMAC	0.0117	9.19	2.42
NMP	0.0182	5.9	1.55

活度系数 γ 反应实验体系与理想体系中甲苯与吸收液之间相互作用的差异,如果活度系数越接近 1,说明实验体系越接近理想体系的吸收动态平衡。实验中 NMP 与甲苯废气的的作用力最强,吸收平衡最接近理想体系。因此,综合各项吸收参数来看 NMP 对甲苯废气吸收效果最好。

2.2 二甲苯废气的吸收效果

根据 4 种吸收液对二甲苯废气的吸收率曲线分析吸收情况,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出 4 种吸收液对二甲苯废气都表现出了一定的吸收能力,其中 NMP 的吸收率最大(97%左右),达到饱和吸收的时间最长(240 min 左右),吸收效果最好;其次是 DMAC,在吸收的前 50 min 内其吸收率与 NMP

基本相同,随后吸收率下降速度加快,最后在 190 min 达到饱和;再依次是 HG 和 PG,吸收饱和时间为 150 min 和 100 min。



1—HG; 2—PG; 3—DMAC; 4—NMP

图 3 4 种吸收液对二甲苯废气的吸收率曲线

4 种吸收液对二甲苯废气的吸收参数分析如表 4 所示,他们的 x (二甲苯)与吸收率曲线对应,大小顺序与甲苯废气吸收实验相同。同理,亨利常数 H 和活度系数 γ 的变化规律也与甲苯废气的情况相同,说明实验中 NMP 与二甲苯废气的的作用力最强,吸收平衡最接近理想体系。

表 4 4 种吸收液对二甲苯废气的吸收参数

名称	x (二甲苯)	H/kPa	γ
PG	0.0097	9.62	7.24
HG	0.0273	3.42	2.57
DMAC	0.0277	3.37	2.53
NMP	0.0366	2.55	1.91

通过对甲苯和二甲苯 2 种同系物的废气吸收实验可知,化学结构相近的 VOCs 与吸收液的相互作用体现的规律相似,但是他们自身的物化性质还是会产生不同的吸收效果差异。

2.3 2 种 VOC 废气的吸收效果对比

通过对比 4 种吸收液对甲苯和二甲苯废气的吸收差异发现,NMP 的吸收效果最好。将数据综合如

表 5 4 种吸收液对 2 种 VOC 废气的吸收参数对比

吸收液	VOC 废气	x	H/kPa	$D^{\circ}/(10^{-5} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
PG	甲苯	0.00369	29.14	0.0241
	二甲苯	0.0097	9.62	0.0216
HG	甲苯	0.00824	13.05	0.0503
	二甲苯	0.0273	3.42	0.0447
DMAC	甲苯	0.0117	9.19	1.63
	二甲苯	0.0277	3.37	1.45
NMP	甲苯	0.0182	5.9	0.949
	二甲苯	0.0366	2.55	0.847

表5所示,具体分析2种VOC废气的吸收效果差异。

首先从废气的饱和吸收摩尔分数 x 值对比可见4种吸收液中 x (二甲苯)的值都比 x (甲苯)值大,因此这种规律反映在亨利常数 H 时,二甲苯比甲苯的 H 值更小,说明相同条件下二甲苯比甲苯更易被吸收液吸收。

从传质理论来看4种吸收液中甲苯的扩散系数 D° 比二甲苯大,说明甲苯比二甲苯的传质效果更强,更易与吸收液溶解。但从气相分析,由于甲苯具有比二甲苯更低的沸点和更大的蒸气压,导致其挥发性更大,在与吸收液相互作用时稳定性比二甲苯差,容易从吸收液中被二次吹脱,因此当吸收达到气液平衡时实际溶解在液相中的量比二甲苯小,稳定性差的因素起主导作用。

3 结论

通过4种助表面活性剂对2种VOC废气进行吸收的研究发现不同VOC废气与不同吸收液的吸收特点,所得结论如下:

(1) 不同吸收液对甲苯和二甲苯废气的吸收规律相同,效果总体规律为NMP > DMAC > HG > PG。

(2) 二甲苯比甲苯更易被吸收。从4种吸收液的吸收参数分析对比,甲苯稳定性更差使其处理难度更大。

(3) NMP对甲苯和二甲苯的废气吸收效果较好,其最大吸收率可达95%以上,为今后构建微乳液体系处理VOC废气提供理论指导。

参考文献

- [1] Zhang Y L, Wang X M, Barletta B *et al.* Source attributions of hazardous aromatic hydrocarbons in urban, suburban and rural areas in the Pearl River Delta (PRD) region [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2013, 250/251: 403–411.
- [2] Zheng J Y, Yu Y F, Mo Z W *et al.* Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment* 2013, 456/457: 127–136.
- [3] Liu Y, Shao M, Fu L L *et al.* Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. *Atmospheric Environment* 2008, 42: 6247–6260.
- [4] Yuan B, Shao M, Lu S H *et al.* Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment* 2010, 44: 1919–1926.
- [5] 张小曳, 孙俊英, 王亚强, 等. 我国雾-霾成因及其治理的思考 [J]. *科学通报* 2013, 58(13): 1178–1187.
- [6] 中国环境保护产业协会废气净化委员会. 我国有机废气治理行业2010年发展综述 [J]. *中国环保产业* 2011: (8): 8–15.
- [7] Khan F I, Ghoshal A K. Removal of volatile organic compounds from polluted air [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 2000, 13(6): 527–545.
- [8] Das D, Gaur V, Verma N. Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber [J]. *Carbon* 2004, 42(14): 2949–2962.
- [9] Yuso A M D, Izquierdo M T, Valenciano R *et al.* Toluene and *n*-hexane adsorption and recovery behavior on activated carbons derived from almond shell wastes [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 110(1): 1–7.
- [10] 张晓勇, 王振红. 浅析有机废气的治理 [J]. *环境科学与管理*, 2007, 32(11): 87–88.
- [11] 马生柏, 汪斌. 有机废气处理技术研究进展 [J]. *内蒙古环境科学* 2009, 21(2): 55–58.
- [12] Kennes C, Rene E R, Veiga M C. Bioprocesses for air pollution control [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2009, 84(10): 1419–1436.
- [13] Heymes F, Manno-Demoustier P, Charbit F *et al.* A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene [J]. *Chemical Engineering Journal* 2006, 115: 225–231.
- [14] Byungjoon Park, Geelsu Hwang, Seungjoo Haam *et al.* Absorption of a volatile organic compound by a jet loop reactor with circulation of a surfactant solution: Performance evaluation [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2008, 153: 735–741.
- [15] Blach P, Fourmentin S, Landy D *et al.* Cyclodextrins: A new efficient absorbent to treat waste gas streams [J]. *Chemosphere* 2008, 70: 374–380.
- [16] Ozturk B, Yilmaz D. Absorptive removal of volatile organic compounds from flue gas streams [J]. *Process Safety and Environmental Protection* 2006, 84(B5): 391–398.
- [17] 陈定盛, 岑超平, 方平, 等. 废机油净化甲苯废气的工艺研究 [J]. *环境工程* 2008, 26(2): 20–22.
- [18] 吴庆辉. 溶剂吸收法在鞋业“三苯”废气治理中应用 [J]. *福建环境* 1999, 16(4): 13–15.
- [19] 伍志波, 余林, 孙明. 生物柴油基吸收剂净化甲苯废气 [J]. *精细化工* 2013, 30(9): 1052–1056.
- [20] 刘恋. 非离子型表面活性剂微乳液增溶吸收治理VOCs [D]. 昆明: 昆明理工大学 2009.
- [21] 程能林. 溶剂手册(第四版) [M]. 北京: 化学工业出版社 2007.
- [22] 肖潇, 晏波, 傅家谟. 几种有机废气吸收液对甲苯吸收效果的对比 [J]. *环境工程学报* 2013, 3: 1072–1078. ■