

麦戈,肖潇,晏波,等.水溶性吸收剂对甲苯废气的吸收性能[J].环境科学研究,2015,28(10):1602-1609.

MAI Ge, XIAO Xiao, YAN Bo *et al.* Toluene absorption performance of typical water soluble absorbents [J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28 (10): 1602-1609.

水溶性吸收剂对甲苯废气的吸收性能

麦戈^{1,2},肖潇^{1,2},晏波¹,肖贤明^{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,广东省环境资源利用与保护重点实验室,广东 广州 510640

2. 中国科学院大学,北京 100049

摘要: 液体吸收法应用于处理工业有机废气涉及到 2 个关键因素,即吸收剂的选择与吸收液的再生处理. 选择 8 种水溶性吸收剂——2 种氟碳表面活性剂(FSO100 和 FSN100)、2 种非离子表面活性剂(TW80(吐温 80)和 SP20(斯盘 20))、2 种阴离子表面活性剂(脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)和脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸钠(AEC))及 2 种类表面活性剂(β -CD(β -环糊精)和 SA(乙酸钠)),对模拟甲苯废气进行了动力学吸收试验,研究吸收性能和加热蒸馏法对甲苯回收与吸收剂溶液再生的可行性. 结果表明:吸收剂类型是影响甲苯吸收能力的最主要因素. 2 种氟碳表面活性剂吸收液的甲苯吸收能力最强,其次是 SP20 与 AES,而其他 4 种吸收剂溶液对甲苯的吸收能力很弱. 上述 3 类吸收剂对甲苯的初始去除率分别为 80%~90%、75%左右与 60%~70%,甲苯饱和和吸收浓度(以 *w* 计)分别为 0.58~3.45、0.38~1.44 与 0.14~1.01 mg/g. 除 TW80 吸收液热稳定性差、不宜采用加热蒸馏方法再生外,其他吸收剂溶液经 5 次重复使用,甲苯回收率可达 70%~85%,并能保持其原有吸收性能. 甲苯分配系数计算结果表明,FSO100 和 FSN100 分别为 0.41、0.62,SP20 和 AES 分别为 0.76、0.95,其他 4 种吸收剂溶液在 1.12~3.54 之间;甲苯分配系数与饱和吸收浓度呈负相关、与体积传质系数呈正相关. 因此 2 种氟碳表面活性剂吸收液对甲苯的吸收能力强,加热蒸馏法回收甲苯与再生吸收液具有经济性,用于处理甲苯废气具有广泛的应用前景.

关键词: 甲苯废气;表面活性剂;吸收效果;蒸馏回收;循环使用

中图分类号: X511 文章编号: 1001-6929(2015)10-1602-08

文献标志码: A DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2015.10.15

Toluene Absorption Performance of Typical Water Soluble Absorbents

MAI Ge^{1,2}, XIAO Xiao^{1,2}, YAN Bo¹, XIAO Xianming^{1*}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The liquid absorption method applied to treat industrial organic waste gases includes two key aspects: absorbent choice and its regeneration. Eight water-soluble absorbents were selected, including two fluorosurfactants: FSO100 and FSN100; two non-ionic surfactants: Tween 80 (TW80) and Span 20 (SP20); two cationic surfactants: fatty alcohol polyoxyethylene ether sodium sulfate (AES) and fatty alcohol polyoxyethylene ether carboxylate (AEC); and two pseudo-surfactants: cyclodextrin (β -CD) and sodium acetate (SA). A dynamic absorption experiment and the heating distillation method were used to investigate their absorption capabilities to gaseous toluene, and the possibility to recover toluene from the absorbent solutions and regenerate them. The result showed that the property of the absorbent is greatly important to the toluene absorption efficiency. Among the eight absorbent solutions, the two fluorosurfactants presented

the best performance, SP20 and AES were secondary, and the other four absorbent solutions had an obviously lower absorption capacity. The initial removal rates of toluene were 80%~90%, about 75% and 60%~70% respectively, and toluene saturation absorption concentrations were 0.58-3.45, 0.38-1.44 and 0.14-1.01 mg/g respectively. Except for TW 80, which has a weak thermal stability and is unsuitable to be regenerated by distillation, the other absorbent solutions could keep their initial

收稿日期: 2015-03-15 修订日期: 2015-06-28

基金项目: 广东省自然科学基金杰出青年基金项目(S2013050014122);广东省环境资源利用与保护重点实验室开放运行项目(2014B030301060)

作者简介: 麦戈(1970-)女,广东广州人,副教授,主要从事环境工程研究,gdzmg@163.com.

* 责任作者,肖贤明(1962-)男,湖南常德人,研究员,博导,主要从事地球化学研究,xmxiao@gig.ac.cn

toluene absorption capacities during reuse, with a toluene recovery rate as high as 70%–85%. The partition coefficients of the eight absorbent solutions (calculated at an inlet toluene concentration of 3.0 g/m^3) were quite different: 0.41 and 0.62 for FSN100 and FSO100 respectively, 0.76 and 0.95 for SP20 and AES respectively, and between 1.12–3.54 for the other four absorbent solutions. The partition coefficient presented a negative correlation with the saturation absorption concentration, but a positive correlation with the volume mass transfer coefficient. In conclusion, the two fluorosurfactants have a practical potential to be applied to treat waste gas loaded with toluene, since they have a greater toluene absorption capacity, and heating distillation method is economical for the regeneration and toluene recovery.

Keywords: toluene waste gas; surfactant; absorption capacity; recovery; reuse

工业生产排放的 VOCs(挥发性有机物)是大气环境污染的主要来源之一^[1]。据估算,我国 2010 年 VOCs 的排放总量高达 $1.2 \times 10^7 \text{ t}$ ^[2]。吸收法是处理工业废气 VOCs 的常用方法之一^[3–4]。在实际工程应用中,选择合适的吸收液是关键。处理 VOCs 的吸收液可分为有机溶剂类与表面活性剂等 2 类水溶液^[5–15]。根据“相似相溶”原理,有机溶剂能够更容易溶解、吸收 VOCs。然而,有机溶剂一般易燃易爆,加之与被吸收的 VOCs 难分离或者分离效率低,限制了该方法的实际应用。表面活性剂可促进气泡在液相中的分散,增加传质面积^[16],对某些难溶于水的 VOCs 具有明显的增溶能力^[17]。根据文献报道,一些非离子表面活性剂与类表面活性剂,如吐温 81^[10]、SP20(斯盘 20)^[18]、 β -CD(β -环糊精)^[11]、柠檬酸钠^[19]、SA(乙酸钠)^[20]等对 VOCs 具有一定的吸收效果。但由于试验条件不同,结果缺乏可比性,并且鲜有文献涉及从吸收液中回收 VOCs 的具体方案与效果、探讨吸收液的再生与循环使用。

作为特种表面活性剂的典型代表,氟碳表面活性剂近年来在高级清洗、石油开发、机械、电子、纺织、油墨等行业得到了广泛应用^[21],但鲜见其应用于 VOCs 废气的治理。由于氟碳表面活性剂具有很高的表面活性与热稳定性,应当适用于处理有机废气。

“三苯”(苯、甲苯及二甲苯)废气来源广泛,如石油化工、涂料、印刷、胶黏、电子产品、家具、皮革、制鞋、精细化工等行业^[22–23]。王志良等^[24]的调查报告表明,上述行业都存在“三苯”废气严重污染的现象,并对从业人员的健康造成不同程度的损害。在“三苯”废气中,甲苯最为常见,其毒性强且在水中的溶解度很低,是吸收试验中研究得最多的疏水性 VOCs,以此开发的吸收技术,对于疏水性 VOCs 废气的治理具有代表性。

为此,该研究选择上述几类水溶性吸收剂配置成的吸收液,在实验室条件下,对比研究了对模拟甲苯废气的吸收效果,并且计算了分配系数与体积传质系

数,对应用蒸馏法回收吸收液中的甲苯、再生吸收液的可行性进行了研究,以期能为吸收剂的选择及实际工程应用提供理论指导。

1 材料与试验方法

1.1 材料

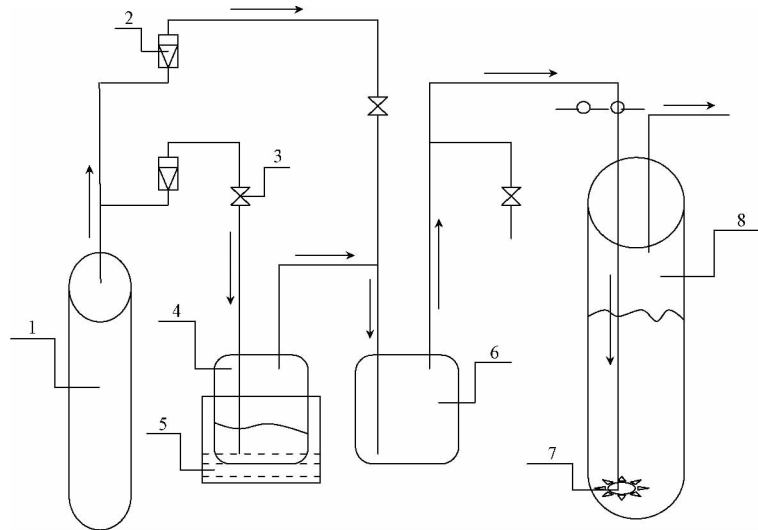
选择的 8 种水溶性吸收剂包括 4 类:①2 种非离子表面活性剂,包括 TW80(吐温 80)与 SP20;②2 种阴离子表面活性剂,包括 AES(脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠)和 AEC(脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸钠);③2 种类表面活性剂,包括 β -CD 与 SA;④2 种氟碳表面活性剂——FSO100 和 FSN100,均为乙氧基类氟碳表面活性剂。前 6 种购于绿森化工有限公司,后 2 种为美国杜邦公司产品,有效浓度 >99%。试验中使用的甲苯为分析纯试剂,水为蒸馏水。

1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示。空气瓶提供一定气压的洁净空气,气流分成 2 路,气量分别由 2 个气体流量计控制;其中一路气流进入装有甲苯液体的甲苯容器,形成含甲苯的气流,并与另一路洁净空气在混合瓶中混合,形成模拟甲苯废气,然后依靠气压进入装有一定数量吸收液的长形玻璃管,并利用安装在玻璃底部的气体分散器将通入吸收液的含甲苯废气有效分散,形成均一的气泡;甲苯废气通过吸收液后从玻璃管上部的排气口排出。在试验过程中,可通过调节 2 个气体流量计来控制模拟废气中 ρ (甲苯)以及进气流量,应用水浴恒温槽控制温度。废气中 ρ (甲苯)的在线检测采用美国 Mini RAE 3000 型 VOC 检测仪测定。在 ρ (甲苯)为 $0.5 \sim 10.0 \text{ g/m}^3$ 的范围内,相对误差不到 5%。

1.3 吸收试验与参数计算

将 2 种氟碳表面活性剂——FSO100 与 FSN100 配成 w 为 0.1% 的吸收液,其他 6 种吸收剂溶液配置的 w 为 1%,基本上与文献[10,11,18–20]推荐的使用含量相当。吸收试验条件:吸收液质量 25 g,温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,进气流量 100 L/h,控制模拟 ρ (甲苯)分别为



注: 1—空气瓶; 2—转子流量计; 3—阀门; 4—有机废气发生器;
5—恒温槽; 6—有机废气稀释瓶; 7—气体分散器; 8—玻璃管。

图1 模拟甲苯废气吸收流程框图

Fig. 1 A sketch map showing absorption process of simulation toluene waste gas

0.5、1.0、3.0、6.0、8.0 及 10.0 g/m³。采用 4 项参数评价吸收剂溶液对模拟甲苯废气的吸收性能与特点。

甲苯饱和吸收浓度 (C_{LS} , mg/g) 为吸收液达到动态吸收平衡时的甲苯浓度。根据吸收曲线计算吸收液中的甲苯浓度 (C_L)^[6]:

$$C_L = Q_g \int (C_{g(in)} - C_{g,t(out)}) dt / m \quad (1)$$

甲苯去除率 (R_t , %) 表征吸收液对甲苯废气的动态吸收效果, 其计算公式:

$$R_t = (C_{g(in)} - C_{g,t(out)}) / C_{g,t(in)} \times 100\% \quad (2)$$

分配系数 (P) 为吸收平衡时气相中甲苯浓度与吸收液中甲苯浓度之比:

$$P = C_g / C_{LS} \quad (3)$$

式中: Q_g 为气体流量, m³/min; $C_{g(in)}$ 为进气 ρ (甲苯), g/m³; $C_{g,t(out)}$ 为瞬时尾气 ρ (甲苯), g/m³; m 为吸收液质量, g; C_g 为气液平衡时气相中甲苯浓度, mg/g。在式(1)中, 当 t 达到气液平衡时间, 计算所得即为吸收液的甲苯饱和吸收浓度。

体积传质系数 ($K_L\alpha$) 反映了气液传质过程的强化程度, 其计算公式:

$$K_L\alpha = d c / d t (C_{LS} - C_L) \quad (4)$$

式中 c 为液相中 w (甲苯), mg/g。

1.4 甲苯回收与吸收液的重复使用

选择蒸馏法回收吸收液中的甲苯。试验方法: 8 种吸收剂溶液统一在进气 ρ (甲苯) 为 3.0 g/m³ 条件下进行吸收试验, 当甲苯达到饱和吸收浓度后, 进行

蒸馏处理, 得到水与甲苯的混合馏分, 对其分液处理后称量甲苯质量, 计算甲苯回收率; 将分液出的水再返回至吸收液中, 重复上述吸收与蒸馏试验 5 次, 测定甲苯的饱和吸收浓度, 计算甲苯回收率。

$$RE_n = C_{RE(n)} / C_{LS(n)} \times 100\% \quad (5)$$

式中: RE_n 为吸收液循环第 n 次的甲苯回收率, %; $C_{LS(n)}$ 为吸收液循环使用第 n 次的甲苯饱和吸收浓度, mg/g; $C_{RE(n)}$ 为吸收液循环使用第 n 次蒸馏回收的甲苯质量分数, mg/g。

2 结果与讨论

2.1 甲苯去除率

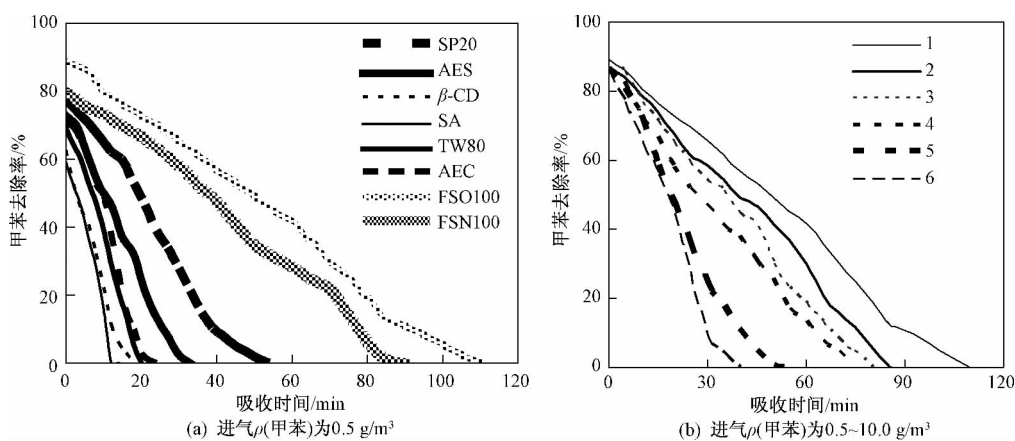
8 种吸收剂溶液对模拟甲苯废气的吸收效果差别明显。进气 ρ (甲苯) 为 0.5 g/m³ 条件下的去除效果如图 2(a) 所示。2 种氟碳表面活性剂 (FSN100 与 FSO100) 吸收液对甲苯的去除率高, 初始去除率可达 80%~90%, 二者达到饱和吸收的时间 (分别为 110、90 min) 较长; SP20 与 AES 吸收液对甲苯的初始去除率在 75% 左右, 达到饱和吸收的时间分别为 54、33 min; 其他 4 种吸收剂的吸收曲线非常相似, 对甲苯的初始去除率在 60%~70% 之间, 吸收饱和的时间较短, 在 12~22 min 之间。该研究结果与文献报道的同类水溶性吸收剂溶液对甲苯的去除率基本上可以对比, 如吐温 81 吸收液对甲苯的去除率在 90% 左右^[10], 柠檬酸钠与 SA 吸收液对甲苯的去除率分别可达 65%~85% 与 70%~75%^[16-17]。

8 种吸收剂溶液对甲苯去除率曲线的差别, 可直

观反映对甲苯吸收能力的相对强弱. 相比之下, FSO100 与 FSN100 最强, 其次是 S20 与 AES, 而其他 4 种吸收剂的吸收能力较弱.

进气 ρ (甲苯) 虽然不能改变不同吸收剂对模拟甲苯废气吸收的相对强弱, 但可明显改变其吸收曲线形态、影响吸收参数. 以 FSO100 为例, 进气 ρ (甲苯) 越大, 其达到饱和吸收所需的时间越短, 保持在高甲

苯去除率($>80\%$)的时间也越短(见图 2(b)). 进气 ρ (甲苯)之所以能够改变吸收曲线形态, 是因为当其增大时, 气相和液相中的 ρ (甲苯) 梯度增大, 促进了甲苯分子从气相往液相体系中转移的趋势, 使得吸收剂溶液能在更短的时间内达到吸收饱和. 由于吸收剂溶液自身传质速率与扩散速率的限制, 增大进气 ρ (甲苯) 也将会导致吸收剂溶液对甲苯去除率的降低.



进气 ρ (甲苯) / (g/m^3): 1—0.5; 2—1.0; 3—3.0; 4—6.0; 5—8.0; 6—10.0.

图 2 吸收剂溶液对模拟甲苯废气的去除率

Fig. 2 Toluene removal rate curves of the studied absorbent solutions

2.2 饱和吸收浓度

不同进气 ρ (甲苯) 条件下吸收剂溶液的甲苯饱和吸收浓度如图 3 所示. 由图 3 可见, 吸收剂溶液的饱和吸收浓度随着进气 ρ (甲苯) 的增大均呈升高的趋势, 但不改变它们对甲苯吸收的相对强弱. 相比之下, 2 种氟碳表面活性剂(FSO100 与 FSN100) 吸收液

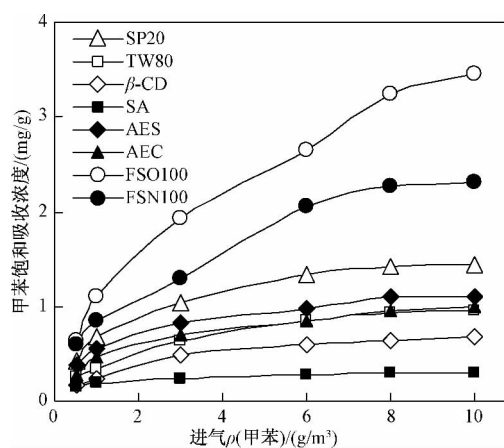


图 3 吸收剂溶液对甲苯废气的饱和吸收浓度与进气 ρ (甲苯) 的关系

Fig. 3 Relationship between saturated toluene absorption concentrations and inlet gas toluene concentrations for the studied absorbent solutions

的饱和吸收浓度最大, 增幅也最大. 在设定条件下, 其对甲苯的饱和吸收浓度分别为 $0.64 \sim 3.45$ 、 $0.58 \sim 2.32$ mg/g . SP20 与 AES 吸收液对甲苯的饱和吸收浓度分别 $0.42 \sim 1.44$ 、 $0.38 \sim 1.11$ mg/g . 其他 4 种吸收剂溶液对甲苯的饱和吸收浓度均很低, 在 $0.14 \sim 1.01$ mg/g 之间. 目前仅有少量文献报道了基于动力学吸收试验测定的几种吸收剂对甲苯的饱和吸收浓度. Blach 等^[11]研究了不同结构的环糊精对甲苯的吸收能力, 认为 β -CD 效果最好, 其甲苯饱和吸收浓度为 0.506 mg/g ($c(\beta\text{-CD})$ 为 0.01 mol/L , 进气 ρ (甲苯) 为 0.5 g/m^3 , 进气流量为 60 L/h); JIANG 等^[25]测定了 3 种阳离子表面活性剂及其微乳状体系对甲苯的吸收效果, 其中溴代十六烷基三甲胺(CTAB)及其微乳状液的效果最好, 其对甲苯的饱和吸收浓度分别为 0.093 与 0.142 mg/mL (进气 ρ (甲苯) 为 2.0 g/m^3 , 进气流量为 18 L/h); Heymes 等^[6]对比了 7 种有机溶剂的甲苯吸收容量, 认为 DEHA(二乙基羟胺)的吸收能力最强, 其在 3 种进气 ρ (甲苯) (0.38 、 1.85 、 3.7 g/m^3) 条件下对甲苯的饱和吸收浓度分别为 1.09 、 5.71 和 13.20 mg/mL . 与该研究结果对比可见 2 种氟碳表面活性剂(FSO100 与 FSN100) 吸收液对甲苯的吸收能力明显强于上述文献报道的水溶性吸收剂

溶液,但不如溶剂型吸收液(DEHA) .

2.3 分配系数

分配系数是描述气液两相间的相平衡关系参数. 在理想的限定体系中,分配系数不会随着气相中的溶质浓度的变化而改变. 但是对于非限定体系的动力学吸收试验,由于体系与外界或多或少存在物质交换,分配系数可能会随着气相中溶质浓度的不同而略

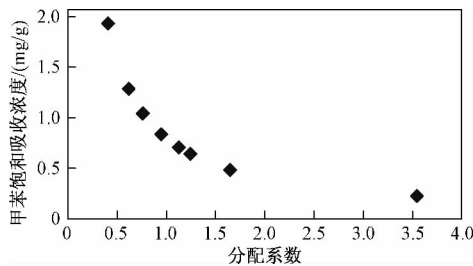
有变化. 该研究试验装置与 Heymes 等^[6]采用的吸收装置原理相似,均是通过吸收器顶端细小排气口排放尾气,不是严格意义上的限定体系,根据文献[6]的计算方法,计算了在进气 ρ (甲苯)在 3.0 g/m^3 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下不同吸收剂溶液的分配系数(见表1). 分配系数顺序为 $SA > \beta\text{-CD} > \text{TW80} > \text{AEC} > \text{AES} > \text{SP20} > \text{FSN100} > \text{FSO100}$,这也反映了吸收能力增强的顺序.

表1 不同吸收剂溶液的分配系数

Table 1 Partition coefficients of the studied absorbent solutions

吸收液	SP20	TW80	β -CD	SA	AES	AEC	FSO100	FSN100
分配系数	0.76	1.24	1.65	3.54	0.95	1.12	0.41	0.62

吸收剂溶液的分配系数与对应的甲苯饱和吸收浓度呈负相关(见图4),这与 Lalanne 等^[26]报道类似. 文献[26]研究了不同质量分数的水溶性切削油对混合 VOCs 的吸收效果,发现不同化合物的饱和吸收浓度与其亨利常数的倒量均呈正相关. 结合吸收曲线特征,可以认为,这8种吸收剂溶液对模拟甲苯废气的吸收效果为 FSO100 与 FSN100 最强,其次是 SP20 与 AES,而其他4种吸收剂溶液的吸收能力相对较弱.



注: 进气 ρ (甲苯)为 3.0 g/m^3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$.

图4 吸收剂溶液分配系数与甲苯饱和吸收浓度的关系

Fig. 4 Relationship between partition coefficients and saturated toluene concentrations of the studied absorbent solutions

2.4 体积传质系数

对于表面活性剂体系,可采用体积传质系数反映其传质特性^[27-28]. 计算了7种吸收剂溶液在不同进气浓度条件下的体积传质系数(由于SA吸收液的吸收时间短,数据点少,不能准确计算体积传质系数,因此没有参与对比). 随着进气 ρ (甲苯)的增加,这些吸收剂溶液的体积传质系数均有所增加(见图5). Peeva 等^[29]研究了2种进气流量条件下水+硅油乳化体系对萘烷的体积传质系数,发现高进气流量下的

体积传质系数明显大于低进气流量. 而该研究认为,较高的进气浓度或者较大的进气流量均可增大传质动力,从而导致这些吸收剂溶液较大的体积传质系数. 二者研究结论相似.

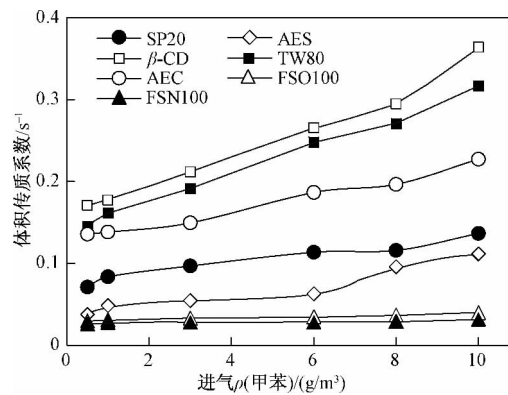


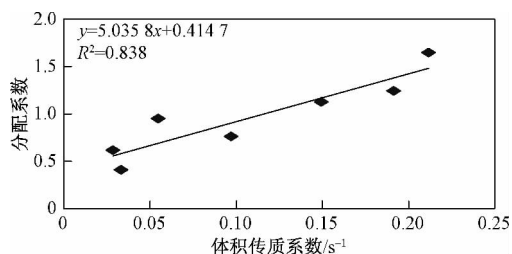
图5 吸收剂溶液体积传质系数与进气 ρ (甲苯)的关系

Fig. 5 Relationship between volumetric mass transfer coefficients of the studied absorbent solutions and increasing inlet gas toluene concentrations

值得注意的是,不同吸收剂溶液的体积传质系数明显不同(见图5). 图6为在进气 ρ (甲苯)为 3.0 g/m^3 条件下,7种吸收剂溶液的体积传质系数与分配系数呈正相关. 分配系数小的吸收液,其体积传质系数也小,这与 Dumont 等^[30]应用硅油体系获得的结论非常相似. Dumont 等^[30]认为,随着体系中硅油质量分数增加,其分配系数降低,吸收了更多的难溶 VOCs,从而增加了气膜阻力,导致了体积传质系数的减少.

一般认为,表面活性剂在液膜表面形成的吸附层具有一定的表面张力梯度,对气液传质产生了阻碍效应,从而减小其体积传质系数^[29]. 虽然该研究所

用的吸收剂溶液与文献 [30-31] 报道的体系不尽相同, 但同样可应用气膜与液膜阻力解释这些不同类型吸收剂溶液间体积传质系数的差别。如 2 种氟碳表面活性剂 (FSO100 与 FSN100) 吸收液的分配系数最小, 一方面可吸收更多的甲苯, 增加气膜阻力; 另一方面, 其界面张力低, 吸附层形成的表面张力梯度更大, 在这两方面的综合作用下, 这 2 种吸收剂溶液气液传质的阻碍最大, 导致其体积传质系数比其他吸收剂溶液要小得多。



注: 进气 ρ (甲苯) 为 3.0 g/m^3 。

图 6 吸收剂溶液体积传质系数与分配系数的关系

Fig. 6 Relationship between volumetric mass transfer coefficients and partition coefficients of the studied absorbent solutions

2.5 甲苯回收与吸收液再生

蒸馏试验结果表明, 8 种吸收剂溶液 (达到甲苯饱和吸收浓度) 在加热至 $85 \sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 产生共沸, 在很短时间 (90 s) 内可蒸馏出大部分甲苯, 但随着蒸馏时间的延长, 甲苯不再明显增加。据此, 设定蒸馏回收甲苯的条件为温度 $90 \sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 90 s。

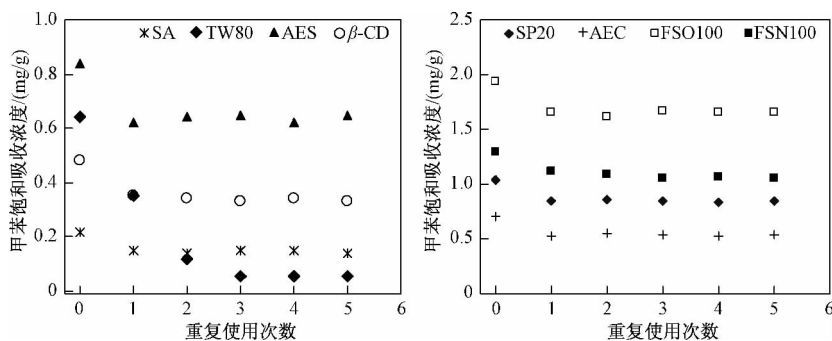
蒸馏回收甲苯结果见图 7、8。2 种氟碳表面活性剂吸收液的甲苯回收率最高, 为 $81\% \sim 86\%$; SP20 吸收液的甲苯回收率也较高, 在 80% 左右; 而 AES、

AES、 β -CD 及 SA 吸收液的甲苯回收率较低, 在 $70\% \sim 75\%$ 左右。这 7 种吸收剂溶液的甲苯饱和吸收浓度不会随着蒸馏、重复使用次数的增加而降低。甲苯回收率的小波动可能是蒸馏过程中出现的甲苯损耗或计量误差所致。因此, 加热蒸馏 ($\leq 95 \text{ }^\circ\text{C}$) 不仅不会破坏 FSO100、FSN100、SP20、AES、AEC、SA 及 β -CD 的化学结构, 而且还是回收甲苯、吸收液再生的可行方法。

TW80 吸收液经蒸馏回收甲苯后, 其对甲苯的饱和吸收浓度明显降低。在重复使用 3 次后, 基本失去了对模拟甲苯废气的吸收能力, 说明加热蒸馏破坏了 TW80 的化学结构 (见图 7)。究其原因, TW80 是在斯盘类表面活性剂的多余羟基上结合聚氧乙烯基而制得的醚类化合物, 其热稳定性比斯盘类表面活性剂差。在加热过程中, TW80 慢慢发生水解成脂肪酸, 逐渐失出表面活性, 导致随着蒸馏、重复使用次数的增加, 其对甲苯的吸收能力降低。因此, 加热蒸馏回收甲苯不适用于含 TW80 的吸收液。对于这类热稳定性差的表面活性剂配制的吸收液, 可以考虑用其他方法回收甲苯, 进行吸收液再生。

2.6 吸收剂的选择

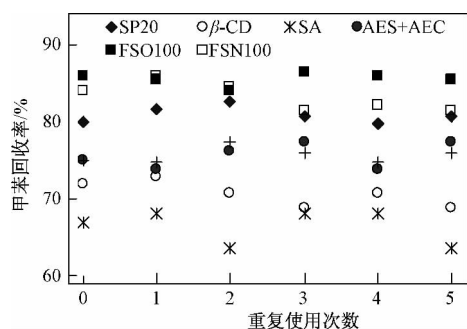
具有工业应用前景的吸收剂应具备如下条件: ①对处理的 VOCs 具有高的去除率、高的饱和吸收浓度; ②热稳定性好, 应用简单的方法处理后可循环使用; ③价格低、安全环保^[6]。对比 8 种水溶性吸收剂, 2 种氟碳表面活性剂 (FSO100 与 FSN100) 对甲苯具有较低的分配系数、较大的饱和吸收浓度以及较高去除率。目前氟碳表面活性剂价格高, FSO100 与 FSN100 的价格在 $15 \times 10^4 \text{ 元/t}$, 是其他吸收剂价格的 10 倍左右, 但其使用浓度为 0.1% , 只有其他吸收



注: 进气 ρ (甲苯) 为 3.0 g/m^3 。

图 7 吸收剂溶液重复使用次数与甲苯饱和吸收浓度的关系

Fig. 7 Relationship between saturated toluene absorption concentrations of absorbent solutions and reuses



注: 进气 ρ (甲苯)为 3.0 g/m^3 。

图8 吸收剂溶液重复使用次数与甲苯回收率的关系

Fig. 8 Relationship between toluene recovery rates of the studied absorbent solutions and reuses

剂的1/10,并且可循环使用,因此其实际成本与普通氟碳表面活性剂相当。

能耗是影响甲苯回收与吸收液再生的关键。以吸收效果较好的FSO100为例,对其加热蒸馏方法的经济性进行初步评估。在进气 ρ (甲苯)为 6.0 g/m^3 的条件下,该吸收剂溶液的甲苯饱和吸收浓度为 2.64 mg/g ,如利用机械式蒸汽再压缩技术(MVR)蒸馏^[32]加热 1 t 吸收液到 $90\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$ 的能耗费约为 10 元/t ,甲苯回收率为 85% ,工业级的甲苯市场价格为 $9\,000\text{ 元/t}$,据此算出蒸馏回收甲苯的效益约为 10 元/t 左右。因此,采用蒸馏方法再生氟碳表面活性剂吸收液在经济上也是可行的。

由于甲苯为典型的疏水性有机物,因此氟碳表面活性剂吸收液应当同样适合处理其他疏水性有机废气。考虑到工业排放有机废气一般成分比较复杂,建议在具体应用时,在测定废气成分与浓度的基础上,开展模拟吸收试验,以便优化设计参数,获得最佳处理效果。

3 结论

a) 吸收剂类型是影响甲苯吸收能力的最主要因素。2种氟碳表面活性剂吸收液的甲苯吸收能力最强,其次是SP20与AES,而其他4种吸收剂溶液对甲苯的吸收能力很弱。上述3类吸收剂对甲苯的初始去除率分别为 $80\%\sim 90\%$ 、 75% 左右与 $60\%\sim 70\%$;不同吸收剂溶液的甲苯饱和吸收浓度差别明显,2种氟碳表面活性剂吸收液(FSO100与FSN100)具有较大的饱和吸收浓度,可达 $0.58\sim 3.45\text{ mg/g}$;其次是SP20与AES,其饱和吸收浓度为 $0.38\sim 1.44\text{ mg/g}$;而其他4种吸收剂溶液的甲苯饱和吸收浓度低,在 $0.14\sim 1.01\text{ mg/g}$ 之间。

b) FSO100与FSN1002种氟碳表面活性剂吸收液具有较小的分配系数,分别为 0.41 与 0.62 ;SP20与AES吸收液的分配系数分别为 0.76 与 0.95 ,而其他4种吸收剂溶液具有较大的分配系数,在 $1.12\sim 3.54$ 之间。

c) FSO100与FSN1002种氟碳表面活性剂吸收液对甲苯的吸收能力强,加热蒸馏法可使其高效回收甲苯并使其再生,应用于处理甲苯废气具有广泛应用前景。

参考文献(References):

- [1] 夏思佳,赵秋月,李冰,等.江苏省人为源挥发性有机物排放清单[J].环境科学研究,2014,27(2):120-126.
XIA Sijia,ZHAO Qiuyue,LI Bing,et al. Anthropogenic source VOCs emission inventory of Jiangsu Province [J]. Research of Environmental Sciences 2014,27(2):120-126.
- [2] 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.
Committee of Exhaust Gas Purification of CAEPI. China development report on prevention and control industry of organic exhaust gas in 2010 [J]. China Environmental Protection Industry, 2011(8):8-15.
- [3] 席劲瑛,武俊良,胡洪营,等.工业VOCs气体处理技术应用状况调查分析[J].中国环境科学,2012,32(11):1955-1960.
XI Jinying,WU Junliang,HU Hongying,et al. Application status of industrial VOCs gas treatment techniques [J]. China Environmental Science 2012,32(11):1955-1960.
- [4] 高宗江,李成,郑君瑜,等.工业源VOCs治理技术效果实测评估[J].环境科学研究,2015,28(6):994-1000.
GAO Zongjiang,LI Cheng,ZHENG Junyu,et al. Evaluation of industrial VOCs treatment techniques by field measurement [J]. Research of Environmental Sciences 2015,28(6):994-1000.
- [5] MAJUMDAR S,BHAUMIK D,SIRKAR K K,et al. A pilot-scale demonstration of a membrane based absorption stripping process for removal and recovery of volatile organic compounds [J]. Environmental Progress 2001,20(1):27-34.
- [6] HEYMES F,DEMOUSTIER P M,CHARBIT F,et al. A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene [J]. Chemical Engineering Journal 2006,115(3):225-231.
- [7] HEYMES F,DEMOUSTIER P M,CHARBIT F,et al. Recovery of toluene from high temperature boiling absorbent by pervaporation [J]. Journal of Membrane Science 2006,284(1/2):145-154.
- [8] WANG X,DANIELS R,BAKER R W. Recovery of VOCs from high-volume,low-VOC-concentration air streams [J]. AIChE Journal 2001,47(5):1094-1100.
- [9] 王勇,金一中,赵青宁.乳状液膜吸收有机废气的实验研究[J].环境科学研究,2008,21(3):170-174.
WANG Yong,JIN Yizhong,ZHAO Qingning. Investigation on abatement of exhaust gas loaded with VOCs by emulsion liquid membrane [J]. Research of Environmental Sciences 2008,21(3):

- 170-174.
- [10] PARK B, HWANG G, HAAM S, *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(1/2): 735-741.
- [11] BLACH P, FOURMENTIN S, LANDY D, *et al.* Cyclodextrins: a new efficient absorbent to treat waste gas streams [J]. *Chemosphere* 2008, 70(3): 374-380.
- [12] 刘恋, 田森林. 微乳液增溶吸收甲苯传质机理及影响因素[J]. *化学工程* 2010, 38(5): 5-8.
LIU Lian, TIAN Senlin. Mass transfer and influence factors for solubilization absorption of toluene with microemulsion [J]. *Chemical Engineering (China)* 2010, 38(5): 5-8.
- [13] 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.
- [14] PARMAR G R, RAO N N. Emerging control technologies for volatile organic compounds [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2009, 39(1): 41-78.
- [15] GUPTA V K, VERMA N. Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption [J]. *Chemical Engineering Science* 2002, 57(14): 2679-2696.
- [16] 李文秀, 毕颖, 于三三, 等. 第三相的加入对气液传质过程的影响[J]. *化学工业与工程* 2007, 24(6): 536-544.
LI Wenxiu, BI Ying, YU Sansan, *et al.* Effect of addition of the third phase on gas-liquid mass transfer [J]. *Chemical Industry and Engineering* 2007, 24(6): 536-544.
- [17] EDWARDS D A, LUTHY R G, LIU Z. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions [J]. *Environmental Science & Technology* 1991, 25(1): 127-133.
- [18] 刘恋, 田森林, 宁平. Tween-20 胶束溶液对甲苯的增溶吸收作用规律及预测[J]. *中国环境科学* 2010, 30(5): 615-618.
LIU Lian, TIAN Senlin, NING Ping. Principle and prediction for absorption of toluene by solubilization with Tween-20-containing micelle solutions [J]. *China Environmental Science* 2010, 30(5): 615-618.
- [19] 岑超平, 陈定盛, 蓝如辉, 等. 吸收法脱除甲苯废气的实验研究[J]. *环境工程* 2007, 25(6): 40-42.
CEN Chaoping, CHEN Dingsheng, LAN Ruhui, *et al.* Experimental study on treatment of waste gas containing toluene by absorption [J]. *Environment Engineering* 2007, 25(6): 40-42.
- [20] 陈定盛, 岑超平, 曾环木, 等. 乙酸钠及添加剂吸收净化甲苯废气的实验研究[J]. *环境卫生工程* 2009, 17(2): 4-6.
CHEN Dingsheng, CEN Chaoping, ZENG Huanmu, *et al.* Experiment study on absorption purification of waste gas containing toluene by sodium Acetate and additives [J]. *Environmental Sanitation Engineering* 2009, 17(2): 4-6.
- [21] KISSA E. Fluorinated surfactants, synthesis, properties, applications, surfactant science series [R]. New York: Marcel Dekker Inc., 1994.
- [22] 杨杨, 杨静, 尹沙沙, 等. 珠江三角洲印刷行业 VOCs 组分排放清单及关键活性组分[J]. *环境科学研究* 2013, 26(3): 326-333.
YANG Yang, YANG Jing, YIN Shasha, *et al.* Speciated VOCs emission inventory and key species from printing industry in the Pearl River Delta region [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(3): 326-333.
- [23] 郑伟巍, 毕晓辉, 吴建会, 等. 宁波市大气挥发性有机物污染特征及关键活性组分[J]. *环境科学研究* 2014, 27(12): 1411-1419.
ZHENG Weiwei, BI Xiaohui, WU Jianhui, *et al.* Pollution characteristics and key reactive species of ambient VOCs in Ningbo City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(12): 1411-1419.
- [24] 王志良, 周大顺, 李国平, 等. 三苯类废气污染及从业人员健康状况调查[J]. *广州化学* 2012, 37(2): 69-74.
WANG Zhiliang, ZHOU Dashun, LI Guoping, *et al.* Investigation on pollution of benzene, toluene and xylene and health situation in industry of fine chemicals corporations [J]. *Guangzhou Chemistry*, 2012, 37(2): 69-74.
- [25] JIANG Lei, TIAN Senlin, PING Mohong, *et al.* Solubilization absorption of toluene vapor by formation of oil-in water microemulsions with cation surfactants [J]. *Separation Science and Technology* 2010, 45: 508-514.
- [26] LALANNE F, MALHAUTIER L, ROUX J C, *et al.* Absorption of a mixture of volatile organic compounds (VOCs) in aqueous solutions of soluble cutting oil [J]. *Bioresource Technology* 2008, 99(6): 1699-1707.
- [27] DUMONT E, ANDRES Y, CLOIREC L P. Effect of organic solvents on oxygen mass transfer in multiphase systems: application to bioreactors in environmental protection [J]. *Biochemical Engineering Journal* 2006, 30(2): 245-252.
- [28] ZHANG Z G, XU T X, LI W X, *et al.* Mass transfer enhancement of gas absorption by adding the dispersed organic phases [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2011, 19(6): 1066-1068.
- [29] PEEVA L, YONA S B Z, MERCHUK J C. Mass transfer coefficients of decane to emulsions in a bubble column reactor [J]. *Chemical Engineering Science* 2001, 56(17): 5201-5206.
- [30] DUMONT E, DARRACQ G, COUVERT A, *et al.* Volumetric mass transfer coefficients characterising VOC absorption in water/silicone oil mixtures [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 221(4): 308-314.
- [31] KOIDE K. Gas holdup and volumetric liquid-phase mass transfer coefficient in solid-suspended bubble columns [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 1984, 17(5): 459-466.
- [32] 高丽丽, 张琳, 杜明照. MVR 蒸发与多效蒸发技术的能效对比分析研究[J]. *现代化工* 2012, 32(10): 84-86.
GAO Lili, ZHANG Lin, DU Mingzhao. Energy efficiency comparative analysis on MVR and multi-effect evaporation technology [J]. *Modern Chemical Industry* 2012, 32(10): 84-86.

(责任编辑: 孙彩萍)