

水溶性离子液体对甲苯的吸收效果及影响因素

张乐^{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与广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州 510640
2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 选择 3 种水溶性离子液体(十二烷基咪唑氯盐(DDMIM Cl)、十二烷基咪唑硝酸盐(DDMIM NO₃)、十二烷基咪唑双氰胺盐(DDMIM DCA))作为研究对象,对模拟甲苯废气进行吸收实验,研究了吸收液的吸收性能、甲苯浓度、吸收液浓度、进气气速以及盐度等因素对吸收效果的影响以及加热蒸馏法对吸收液的再生与甲苯回收的可行性。结果表明:不同的离子液体对甲苯的吸收率不同,DDMIM DCA 的吸收效果最好,在质量分数为 5% 时,初始吸收率达到 98%,饱和吸收量为 53.39 mg · L⁻¹,而 DDMIM Cl、DDMIM NO₃ 对甲苯的初始吸收率在 92% 左右,饱和吸收量分别为 33.60、37.01 mg · L⁻¹;甲苯饱和吸收量与吸收液浓度、甲苯进气浓度呈正相关,与进气气速、含盐度呈负相关;传质系数与甲苯进气浓度、进气气速以及含盐度呈正相关,与吸收液浓度呈负相关;采用加热蒸馏法进行甲苯回收及吸收液再利用时,甲苯的回收效率达到 85%~90%,且甲苯的饱和吸收量随着重复利用次数的增加而基本保持不变。因此利用离子液体溶液处理甲苯废气理论上是可行的。

关键词 离子液体; 甲苯废气; 蒸馏; 再生; 回收

中图分类号 X701 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)03-4683-08 DOI 10.12030/j.cjee.201511034

Toluene absorption performance and influence factors for soluble ionic liquids

ZHANG Le^{1,2}, XIAO Xiao^{1,2}, YAN Bo^{1,*}, XIAO Xianming¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry and 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 A series of absorption experiments was conducted to analyze the gaseous toluene absorption capacity of three water-soluble absorbents: 1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride (DDMIM Cl), DDMIM nitrate (DDMIM NO₃) and DDMIM dicyanamide (DDMIM DCA). The influence of such factors as the toluene concentration, absorbent content, gas flow rate and mineral salt presence on the performances of these absorbents was assessed. The heating distillation method was used to investigate the possibility of toluene recovery and reuse of the absorbent solution. The experimental results showed that each ionic liquid has a different toluene absorption efficiency. At a toluene concentration of 5%, DDMIM DCA outperformed the other absorbents, with an initial absorption rate of 98% and a saturated absorption capacity of 53.39 mg · L⁻¹. In comparison, DDMIM Cl and DDMIM NO₃ had initial toluene absorption rates of approximately 92% and saturated absorption capacities of 33.60 and 37.01 mg · L⁻¹, respectively. The saturated absorption capacity was positively correlated with the absorbent concentration and toluene concentration of the inlet gas but negatively correlated with the inlet gas flow rate and mineral salt content. The mass transfer coefficient was positively correlated with the toluene concentration, inlet gas flow rate and mineral salt content but negatively correlated with the absorbent concentration. The recovery efficiency of toluene from the absorbent solution using the heating distillation method reached from 85% to 90%, and the saturated absorption capacity remained fairly consistent during regeneration. In conclusion, ionic liquids show potential for recovering toluene from waste gas.

Key words ionic liquids; toluene waste gas; distillation; regenerate; recovery

基金项目: 广东省科技计划项目(2014B090901040, 2014B030301060); 广东省省级环保专项资金项目(粤财工 2014-476 号)

收稿日期: 2015-11-04; 录用日期: 2015-12-01

第一作者: 张乐(1984—) 男, 博士研究生, 研究方向: 室内空气净化。E-mail: zhangle_5@126.com

* 通信作者, E-mail: yanbo2007@gig.ac.cn

“三苯”(苯、甲苯以及二甲苯)废气不仅直接参与大气二次气溶胶的形成,对大气环境造成严重的污染^[1],还对石油化工、皮革、家具、涂料等行业从业人员的健康造成不同程度的损害^[2]。吸收法是采用相似相溶原理,使用液体为吸收剂,溶解废气中的目标污染物,达到净化废气的目的,具有适用广泛、设备简便、对处理大风量、常温、低浓度废气比较有效等优点^[3-5]。但是吸收法的缺点也很明显,比如油类吸收剂易燃易爆、易挥发;高沸点有机溶剂与被吸收的污染物难分离,再生成本高;麦戈等^[6]发现,TW80(吐温80)类表面活性剂在甲苯回收与吸收液再生的过程中,存在甲苯回收率低、吸收液的吸收能力随着重复利用次数的增加而下降等缺点。

离子液体(ionic liquids,ILs)是由有机阳离子和无机或者有机阴离子组成的低温熔融盐(小于100℃),常见的有机阳离子包括咪唑类、季铵盐类、吡啶类、季磷类四种,其中以咪唑类阳离子最为普遍^[7]。目前,离子液体由于其良好的化学与热力学稳定性、不可燃性、高电导率、较宽的化学窗口以及低挥发性等特性被广泛应用到化学反应^[8-9]、分离技术^[10-11]以及电化学等领域^[12-13]。近年来,利用离子液体低饱和蒸汽压及其对无机或有机气体具有良好吸收性能的特性,从废气中捕获CO₂^[14-15]、SO₂^[16-17]、H₂S^[18-19]、氯乙烯^[20]以及二恶英^[21]等有害成分进行了广泛的研究,但鲜见其应用于“三苯”废气的治理。BEDIA等^[22]通过利用COSMO-RS法分析272种离子液体与甲苯之间的相互作用关系,推测阳离子上取代基为长链烷烃的咪唑类离子液体对甲苯有较好的吸收效果。

本研究选择3种常见的、水溶性十二烷基咪唑类离子液体(十二烷基咪唑氯盐(DDMIM Cl)、十二烷基咪唑硝酸盐(DDMIM NO₃)、十二烷基咪唑双氰胺盐(DDMIM DCA))配置成吸收液,在实验室条件下,对比研究其对甲苯废气的吸收效果,考察了吸收液浓度、甲苯的进气浓度、气速以及盐度对吸收效果的影响,为离子液体在吸收处理“三苯”废气的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

甲苯(纯度99.8%),购自Sigma-Aldrich;离子液体购自上海成捷化学有限公司,纯度(97%~98%),使用前没有进行进一步纯化,在表1中列举了离子液体部分物理化学性质。

1.2 实验装置

实验装置如图1所示,干空气瓶提供一定气压的流动空气,气流分成2路,气量由2个气体流量计控制;一路进入装有甲苯液体的甲苯容器,该容器用水浴控制温度((30±1)℃),形成含甲苯的气流;其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质量吸收液的反应容器中,并利用气体分散器将通入吸收液的甲苯废气有效分散,形成均一的小气泡;甲苯废气经过处理后从管口排出。模拟甲苯进气浓度与出口浓度通过ppbRAE monitor(PGM 7340,RAE Systems,USA)^[23-24]分别在进气采样口以及出气采样口进行分析。该检测器每分钟记录一次数据,并定期用厂商提供的已知浓度的标准气进行校准。

1.3 分析项目及方法

1.3.1 黏度的测定

本文采用BrookfieldLVDV-II+Pro黏度计测量3种离子液体溶液在30℃时的黏度 η (mPa·s),该仪器测量范围0.0005~2 Pa·s,测量精度:测量范围±1%,重复性:±0.2%。

1.3.2 临界胶束浓度的测定

本文利用电导率法来测定离子液体水溶液的临界胶束浓度(CMC)^[25]。采用DDSJ-308A型电导率仪(上海仪电科学仪器股份有限公司)测量3种离子液体溶液在30℃,不同质量分数(0.01%~5%)时的电导率,该仪器测量范围0.000 μS·cm⁻¹~199.9 mS·cm⁻¹,精度:±0.5%(FS);仪器使用前,用一系列已

表1 离子液体的物化性质

Table 1 Physical and chemical properties of ILs

离子液体	MW/(g·mol ⁻¹)	形态	溶解性	颜色	pH
DDMIM Cl	286.88	固体	易溶于水	白色	6~7
DDMIM NO ₃	313.44	固体	易溶于水	白色	6~7
DDMIM DCA	317.47	固体	易溶于水	白色	7~8

知浓度 ($0.1 \sim 500 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的氯化钾溶液来确定电极常数 k 值。

1.3.3 吸收实验与参数计算

分别将3种一定质量的离子液体 DDMIM Cl、DDMIM NO_3 以及 DDMIM DCA 溶解到去离子水中, 配制成质量分数为5%的吸收液, 对比模拟甲苯废气的吸收效果。吸收实验条件为: 吸收液 70 mL, 进气流量 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 模拟甲苯进气浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 以 DDMIM DCA 为研究对象, 含有不同质量分数 DDMIM DCA 的吸收液 (0.01%、0.02%、0.05%、0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%、5%)、不同气流速 (60 、 100 、 150 、 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)、不同模拟甲苯进气浓度 (600 、 1000 、 1500 、 $2800 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 以及含盐量 (吸收液中 NaCl 质量分数分别为 0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、1%) 等因素对吸收效果的影响。

采用5项指标评价吸收液对模拟甲苯废气的吸收效果:

甲苯饱和吸收量 ($C_s, \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为吸收液达到吸收平衡时吸收液中甲苯的浓度, 根据吸收曲线进行计算:

$$C_s = Q \int (Y_0 - Y_g) dt \quad (1)$$

式中: Q 为气体流速 $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; Y_0 、 Y_g 分别为进出口甲苯浓度 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

甲苯的吸收效率 ($A, \%$) 表征吸收液对废气中甲苯的吸收效果, 计算公式为:

$$A = \frac{Y_0 - Y_g}{Y_0} \times 100\% \quad (2)$$

分配系数 (H) 用于描述气液两相间的相平衡关系, 为吸收过程达到平衡时, 气液两相中甲苯浓度的比值:

$$H = \frac{Y_l}{Y_g} \quad (3)$$

式中: Y_l 为气液平衡时, 气相中甲苯的浓度 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

扩散系数 ($D_{AB}^0, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 表征体系中物质的扩散速率的快慢, 选用 Scheibel 方程^[4]进行计算:

$$D_{AB}^0 = 8.2 \times 10^{-8} T \left\{ \frac{1 + (3V_B/V_A)^{2/3}}{\eta_B V_A^{1/3}} \right\} \quad (4)$$

式中: T 为热力学温度, K; η_B 为吸收液的黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; V_A 、 V_B 分别为甲苯与吸收液的摩尔体积, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

传质系数 ($k_L a, \text{min}^{-1}$) 为气液传质过程方程式中的一个参数, 表征气液传质过程的强弱程度, 计算公式如下:

$$k_L a = \frac{dC}{dt(C_s - C_{S(t)})} \quad (5)$$

式中: $C_{S(t)}$ 为吸收时间 t 时刻吸收液中甲苯的浓度 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.3.4 甲苯的回收与吸收液的重复利用

利用蒸馏法回收吸收液中的甲苯。实验方法: 以5% DDMIM DCA 为研究对象, 在进气甲苯浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的条件下进行吸收实验, 当吸收液饱和时, 利用 Dean-Stark 装置进行蒸馏处理, 得到甲苯与水的混合馏分, 利用紫外分光光度计测量甲苯的含量^[26], 并计算甲苯回收率; 将分出液中的水分返至吸收液中, 重复吸收与蒸馏实验4次, 并计算甲苯的回收率:

$$R_n = \frac{C_{R(n)}}{C_{S(n)}} \times 100\% \quad (6)$$

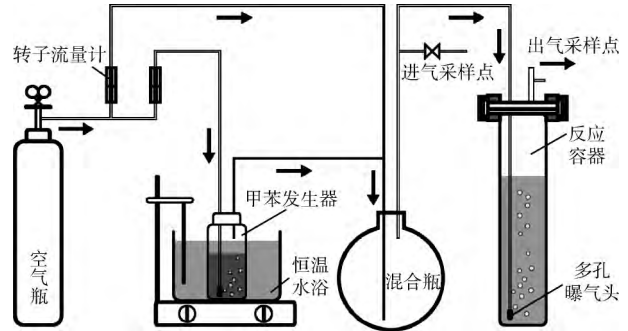


图1 实验装置流程图

Fig. 1 A sketch map showing lab-scale set-up

式中: R_n 为吸收液循环使用第 n 次时甲苯的回收率, %; $C_{S(n)}$ 为吸收液循环使用第 n 次时甲苯的吸收量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_{R(n)}$ 为吸收液循环使用第 n 次时蒸馏回收甲苯的量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同吸收液的吸收效果

图 2 为在实验条件(吸收液 70 mL; 模拟甲苯浓度为 $1\,000\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 风速 $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 离子液体浓度为 5%) 下 3 种吸收液的吸收曲线。可见 3 种吸收剂体现出相同的吸收趋势: 随着吸收时间的延长, 排放尾气中的甲苯浓度随之增大, 甲苯废气的吸收率逐渐降低。不同吸收液吸收曲线的差别主要体现在初始吸收率和达到吸收饱和时间上, DDMIM DCA 对甲苯的吸收效果最好, 初始吸收率达到 98%, 达到饱和吸收的时间为 128 min; DDMIM Cl、DDMIM NO_3 对甲苯的初始去除率在 92% 左右, 达到饱和吸收的时间分别为 86、114 min。

表 2 列举了 3 种溶液对甲苯废气的吸收特性参数。相比较而言, DDMIM DCA 溶液具有更低的粘度、更大的饱和吸收量以及更高的扩散系数, 从而更适合作为吸收剂来处理甲苯废气。不同离子液体吸收液对甲苯废气的吸收能力的差别, 一方面与其化学结构的差异有关, KULKARNI 等^[27] 比较了咪唑类、季铵盐类以及胍盐类离子液体分离 1- β -苯并二恶烷、双酚、氧杂蒽以及薄荷醇混合废气的效果, 发现由于强碱性, $[\text{DCA}^-]$ 对有机物质有更强的吸附作用; 另一方面, DDMIM DCA 在相同质量浓度下可以形成更大的胶束浓度(根据本文研究结果, $\text{CMC}_{\text{DDMIM Cl}} = 0.36\%$, $\text{CMC}_{\text{DDMIM DCA}} = 0.14\%$, $\text{CMC}_{\text{DDMIM NO}_3} = 0.23\%$) 这可能是其具有更大甲苯吸收量的原因之一。另外, 不同吸收液的分配系数与传质系数也不同, 分配系数小的吸收液, 其传质系数也小, 这是因为按照双模理论, 吸收液对甲苯废气吸收的分配系数越小, 吸收液中甲苯的浓度就越高, 增大了气膜阻力, 从而导致传质系数的减小^[28]。

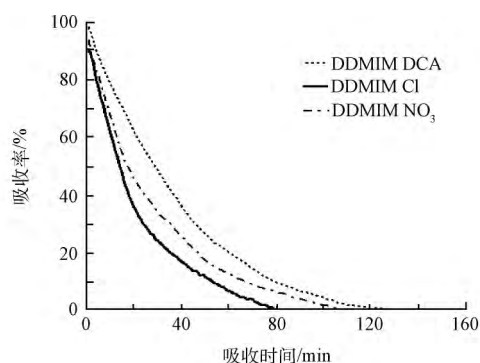


图 2 吸收剂溶液对甲苯废气的吸收率

Fig. 2 Toluene absorption rate curves of studied absorbent solutions

表 2 吸收液的吸收特性

Table 2 Properties of absorbent solution

吸收液	η	D_{AB}^0	$k_L a$	C_S	H
DDMIM DCA	3.24	8.46×10^{-10}	1.62	53.39	0.020
DDMIM Cl	3.92	5.27×10^{-10}	2.81	33.60	0.031
DDMIM NO_3	3.42	7.95×10^{-10}	2.75	37.01	0.026

2.2 吸收液浓度对吸收效果的影响

选取 DDMIM DCA 浓度为 0.01% ~ 5% 内 9 种液相浓度, 采用吸收实验(吸收液 70 mL; 模拟甲苯浓度为 $1\,000\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 风速 $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 考察吸收液浓度对吸收效果的影响。

吸收液的浓度是影响吸收效果的重要因素。从图 3 和图 4 的实验结果可见, 当吸收液浓度从 0.01% 增加到 5% 时, 初始吸收率由 49% 提高到 98%, 吸收时间由 34 min 延长至 128 min; 甲苯的饱和吸收量与 DDMIM DCA 浓度呈正相关, 由 $4.9\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $53.39\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而传质系数则呈负相关, 由 10.77 min^{-1} 降至 1.22 min^{-1} ; 当 DDMIM DCA 浓度达到 0.15% 左右时, 饱和吸收量与传质系数的曲线出现拐点。上述现象可以解释为: 1) 按照双模理论进行分析, 随着 DDMIM DCA 浓度的增加, 使液相表面形成进一步的表面张力梯度, 对气液传质产生了阻碍效应, 从而降低了传质系数^[29-30]; 2) 当 DDMIM DCA 浓度增大时, 液体的表面张力随着吸收液浓度的升高而快速降低, 达到 $\text{CMC}_{\text{DDMIM DCA}}$ 时, 溶剂分子开始形成胶团, 随着浓

度的进一步增加,胶束数量增加,并形成胶束聚集体,但表面张力基本不发生变化^[31]。

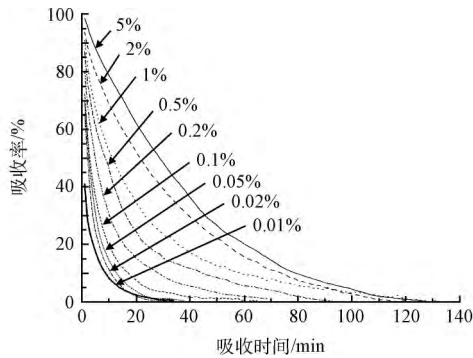


图 3 DDMIM DCA 浓度对甲苯吸收率的影响
Fig. 3 Effect of DDMIM DCA concentration on toluene absorption rate

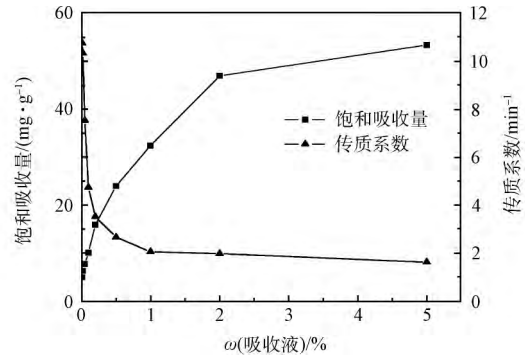


图 4 吸收液传质系数、饱和吸收量与 DDMIM DCA 浓度的关系
Fig. 4 Relationship between mass transfer coefficient, saturated concentration and DDMIM DCA concentration

2.3 进气浓度对吸收效果的影响

考察了 4 种进气甲苯浓度(600、1 000、1 500、2 800 mg · m⁻³)对吸收液吸收效果的影响,实验条件:吸收液 70 mL;进气流量 100 mL · min⁻¹;DDMIM DCA 浓度为 5%。

从图 5 可以看出,随着进气甲苯浓度的增加,初始吸收率由 99% 降低至 79%,吸收时间由 140 min 缩短至 64 min,这说明对于相同的吸收时间,进气甲苯浓度越高,排放尾气中甲苯浓度越高,吸收液对甲苯废气达到吸收饱和所需要的时间就越短。图 6 反映了进气甲苯浓度对传质系数以及饱和吸收量的影响,在进气甲苯浓度 600 ~ 2 800 mg · m⁻³ 的范围内,随着甲苯浓度的增加,两者均增大,饱和吸收量由 43.98 mg · L⁻¹ 增加至 66.62 mg · L⁻¹,提高了 52%;传质系数由 1.48 min⁻¹ 上升至 5.05 min⁻¹,提高了 241%;这是因为,一方面提高甲苯废气的进气浓度,会增大气相中甲苯的蒸汽压,同时增加了液相界面甲苯的累积浓度,而由于甲苯的液相界面浓度是远小于气液平衡时甲苯的饱和浓度,因而促进甲苯分子从气相向液相中的转移,导致液相中甲苯的浓度增大,使得吸收液能在较短时间内达到饱和;另一方面,增大进气浓度会促进甲苯从液相界面向液相主体扩散,从而提高了传质系数^[32]。因此在实际应用中,对于高浓度的甲苯废气,可以考虑采用多级吸收的工艺以提高甲苯的吸收效果。

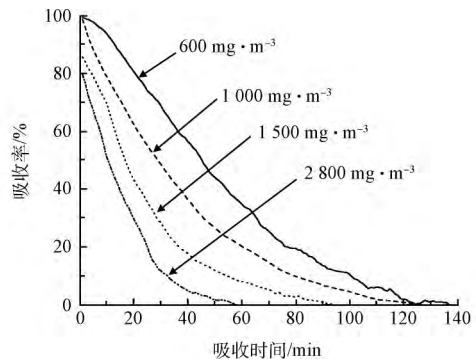


图 5 甲苯浓度对甲苯吸收率的影响
Fig. 5 Effect of toluene concentration on toluene absorption rate

2.4 不同气速对吸收效果的影响

考察了 4 种气速(60、100、150、200 mL · min⁻¹)对吸收液吸收效果的影响。采用吸收实验(吸收液 70 mL;模拟甲苯浓度为 1 000 mg · m⁻³;DDMIM DCA 浓度为 5%)进行评价。由图 7 的吸收曲线可以看出,吸收曲线的斜率随着进气甲苯气速的增加逐渐减小,说明相同吸收时间的条件下,进气甲苯的气

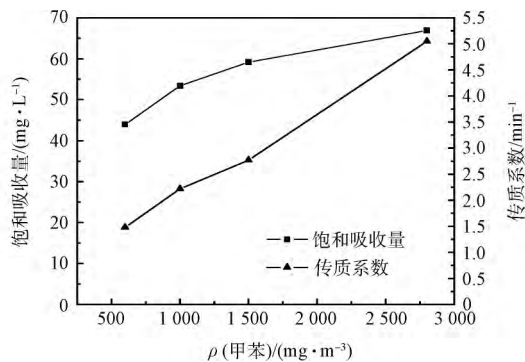


图 6 吸收液传质系数、饱和吸收量与甲苯浓度的关系
Fig. 6 Relationship between mass transfer coefficient, saturated concentration and toluene concentration of inlet gas

速的进一步增加,胶束数量增加,并形成胶束聚集体,但表面张力基本不发生变化^[31]。

速越大,吸收液对甲苯吸收达到的饱和时间就越短。图 8 反映了进气速率与传质系数以及饱和吸收量的关系,随着气速的增加,饱和吸收量由 $94.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $20.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,降低了 78%;而体积传质系数则由 1.03 min^{-1} 上升至 4.72 min^{-1} 。这与 LI 等^[33]的报道是类似的,增大气速时,一方面废气与吸收液接触时间变短,气液间的物质交换程度被削弱,甲苯不易被吸收,故较快达到饱和;另一方面,气速的增大导致溶解于吸收液的甲苯所受到的吹脱力增强,使其脱离吸收液的趋势上升;同时,当气速增大时,气相阻力层变薄,导致气相分传质系数增大,因而传质系数有所增加。

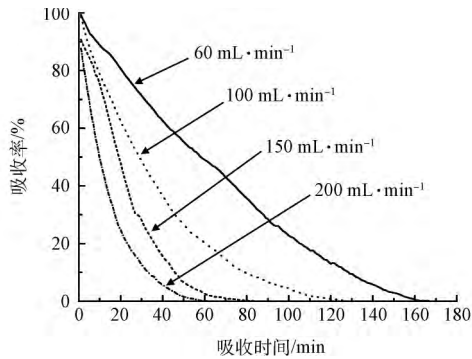


图 7 进气速率对甲苯吸收率的影响

Fig. 7 Effect of gas flow rate on toluene absorption rate

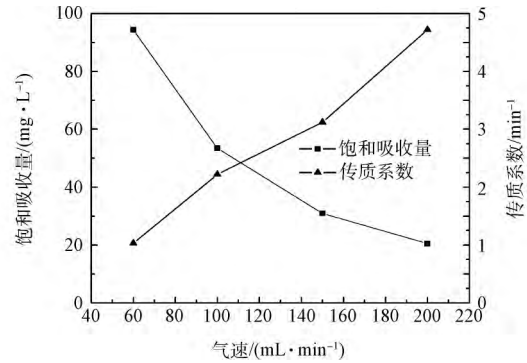


图 8 吸收液传质系数、饱和吸收量与气速的关系

Fig. 8 Relationship between mass transfer coefficient, saturated concentration and gas flow rate

2.5 盐度对吸收效果的影响

由于废气中可能含有溶于水的粉尘,会在吸收过程中改变体系的盐度。因此,有必要讨论盐度对吸收效果的影响。而钠离子和氯离子普遍存在于环境中^[34],本文采用 NaCl,设计了 4 种浓度梯度(质量分数为 0.2%、0.5%、1% 以及 2%) ,在实验条件(吸收液 70 mL;进气浓度 $1000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$;DDMIM DCA 浓度为 5%) 下进行评价。

由图 9 可见,NaCl 浓度对吸收效果有明显的影响,随着体系中盐度的增大,吸收液对甲苯废气的吸收曲线达到饱和的时间明显缩短,初始吸收率也由 98% 降至 63%;同时,甲苯的饱和吸收量与 NaCl 浓度呈负相关,由 $53.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 锐减至 $8.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;而传质系数则由 1.62 min^{-1} 提高至 8.02 min^{-1} (见图 10)。根据离子强度-活度系数方程可知,当溶液中加入电解质,溶液的离子强度和活度系数增大,溶液的极性增强,导致非极性物质排斥力增大,降低了有机物质在溶液中的溶解性;同时,由于无机电解质增大了溶液中的离子强度,影响了胶束的扩散双电层结构,使双电层厚度变薄,削弱了吸收剂分子之间的电性排斥作用,促进了胶束的形成^[35],导致了液膜阻力减小,增强了化合物在气液两相界面的扩散,传质系数增大。

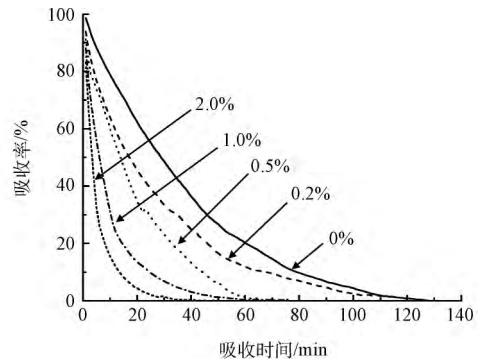


图 9 盐度对甲苯吸收率的影响

Fig. 9 Effect of salt content on toluene absorption rate

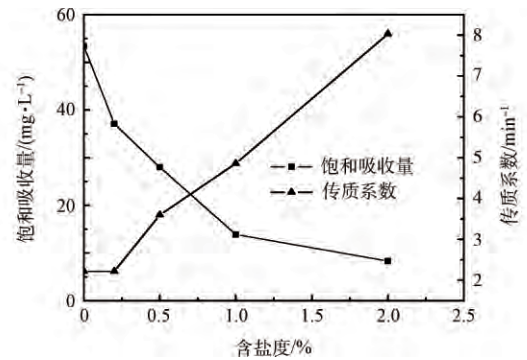


图 10 吸收液传质系数、饱和吸收量与盐度的关系

Fig. 10 Relationship between mass transfer coefficient, saturated concentration and salt content

2.6 吸收液的再生与甲苯的回收

蒸馏实验结果表明,达到甲苯吸收饱和的吸收液在加热温度 90 ~ 95 °C 的条件下,产生共沸,短时间内 (2 ~ 4 min) 可以将大部分甲苯蒸馏出来,延长蒸馏时间并不会使得甲苯的回收量有所增加。

从 DDMIM DCA 吸收液的 4 次再利用的结果(图 11) 可以看出,4 条吸收曲线非常相似,初始吸收率保持在 98% ~ 99% 之间,吸收时间大致相同,约 130 min; 其甲苯饱和吸收量并没有随着重复利用次数的增加而降低(图 12); 甲苯的回收效率也比较一致,保持在 85% ~ 90% 之间(图 12)。由此可以得出,离子液体具有良好的热稳定性,加热蒸馏并不会破坏离子液体的化学结构,是回收甲苯与吸收液再生行之有效的方法。

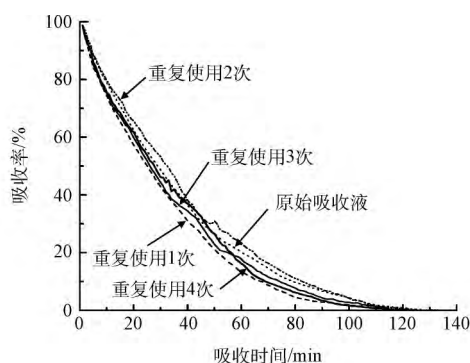


图 11 重复利用次数与吸收液吸收率的关系

Fig. 11 Relationship between reuse times and absorption rate

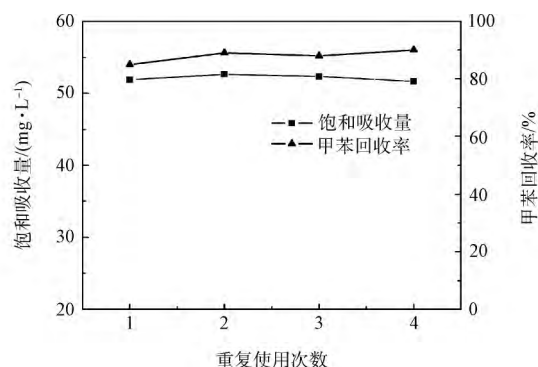


图 12 甲苯回收率、饱和吸收量与吸收液重复使用次数的关系

Fig. 12 Relationship between reuse times, toluene recovery rates and saturated concentration

3 结论

1) 利用离子液体水溶液做吸收液处理甲苯废气是可行的,不同的离子液体对甲苯的吸收率不同,DDMIM DCA 的吸收效果最好,初始吸收率达到 98%,饱和吸收量为 $53.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而 DDMIM Cl、DDMIM NO_3 对甲苯的初始吸收率在 92% 左右,饱和吸收量分别为 33.60 、 $37.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2) 甲苯饱和吸收量与吸收液浓度、甲苯浓度呈正相关,与进气气速、含盐度呈负相关;传质系数与甲苯浓度、进气气速以及含盐度呈正相关,与吸收液浓度呈负相关。

3) 利用加热蒸馏法可以从离子液体吸收液中高效回收甲苯(回收效率达到 85% ~ 90%),并使其再生,因此利用离子液体溶液处理甲苯废气理论上是可行的。

参考文献

- [1] DING Xiang, WANG Xinming, GAO Bo, et al. Tracer-based estimation of secondary organic carbon in the Pearl River Delta, south China[J]. Journal of Geophysical Research, 2012, 117(D5): D05313
- [2] 王志良,周大顺,李国平,等. 三苯类废气污染物及从业人员健康状况调查[J]. 广州化学, 2012, 37(2): 69-74
- [3] 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
- [4] 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(3): 225-231
- [5] 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
- [6] 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
- [7] WELTON T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis[J]. Chemical Reviews, 1999, 99(8): 2071-2084
- [8] LIU Zhi, CHEN Zhenchu, ZHENG Qinguo. Mild oxidation of alcohols with *O*-iodoxybenzoic acid (IBX) in ionic liquid 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride and water[J]. Organic Letters, 2003, 5(18): 3321-3323
- [9] SUN Hongjian, LI Xiaoyan, SUNDERMEYER J. Aerobic oxidation of phenol to quinone with copper chloride as catalyst in i-

- onic liquid[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 240(1/2): 119-122
- [10] SMIRNOVA S V, TOROCHESHNIKOVA I I, FORMANOVSKY A A, et al. Solvent extraction of amino acids into a room temperature ionic liquid with dicyclohexano-18-crown-6 [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 378(5): 1369-1375
- [11] YANG Qiwei, XING Huabin, CAO Yifeng, et al. Selective separation of tocopherol homologues by liquid-liquid extraction using ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(13): 6417-6422
- [12] WANG P, ZAKEERUDDIN S M, GRÄETZEL M, et al. Novel room temperature ionic liquids of hexaalkyl substituted guanidinium salts for dye-sensitized solar cells[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2004, 79(1): 73-77
- [13] PRADHAN D, REDDY R G. Electrochemical production of Ti-Al alloys using TiCl_4 - AlCl_3 -1-butyl-3-methyl imidazolium chloride (BmimCl) electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(6): 1874-1880
- [14] WANG Mei, ZHANG Liqi, GAO Linxia, et al. Improvement of the CO_2 absorption performance using ionic liquid $[\text{NH}_2\text{emim}][\text{BF}_4]$ and $[\text{emim}][\text{BF}_4]/[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ mixtures[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(1): 461-466
- [15] LUIS P, NEVES L A, AFONSO C A M, et al. Facilitated transport of CO_2 and SO_2 through supported ionic liquid membranes (SILMs) [J]. *Desalination*, 2009, 245(1/2/3): 485-493
- [16] WANG Congmin, CUI Guokai, LUO Xiaoyan, et al. Highly efficient and reversible SO_2 capture by tunable azole-based ionic liquids through multiple-site chemical absorption [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(31): 11916-11919
- [17] WU Weize, HAN Buxing, GAO Haixiang, et al. Desulfurization of flue gas: SO_2 absorption by an ionic liquid[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(19): 2415-2417
- [18] BÖSMANN A, DATSEVICH L, JESS A, et al. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids[J]. *Chemical Communications*, 2001, 23: 2494-2495
- [19] GUO Bin, DUAN Erhong, ZHONG Yongfei, et al. Absorption and oxidation of H_2S in caprolactam tetrabutyl ammonium bromide ionic liquid[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(1): 159-161
- [20] CHENG Xuepei, YANG Guanying, MU Tiancheng, et al. Absorption of vinyl chloride by room temperature ionic liquids[J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2009, 37(3): 245-248
- [21] KULKARNI P S, BRANCO L C, CRESPO J G, et al. Capture of dioxins by ionic liquids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(7): 2570-2574
- [22] BEDIA J, RUIZ E, De RIVA J, et al. Optimized ionic liquids for toluene absorption[J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(5): 1648-1656
- [23] HELMIS C G, TZOUTZAS J, FLOCAS H A, et al. Indoor air quality in a dentistry clinic[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 377(2/3): 349-365
- [24] GUO H, LEE S C, CHAN L Y. Indoor air quality in ice skating rinks in Hong Kong[J]. *Environmental Research*, 2004, 94(3): 327-335
- [25] SEOUD O A E, PIRES P A R, ABDEL-MOGHNY T, et al. Synthesis and micellar properties of surface-active ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium chlorides [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 313(1): 296-304
- [26] 刘妙丽. 水中苯和甲苯挥发速率的研究[J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 2007, 30(5): 660-662
- [27] KULKARNI P S, BRANCO L C, CRESPO J G, et al. A comparative study on absorption and selectivity of organic vapors by using ionic liquids based on imidazolium, quaternary ammonium, and guanidinium cations [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2007, 13(30): 8470-8477
- [28] DUMONT E, ANDRÉS Y, LE CLOIREC P. Effect of organic solvents on oxygen mass transfer in multiphase systems: Application to bioreactors in environmental protection[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 30(3): 245-252
- [29] 程吉, 金一中, 张浩哲. 甲苯在乳化液膜中的气液传质研究[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2011, 38(6): 667-670
- [30] LALNNE 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
- [31] AO Mingqi, KIM D. Aggregation behavior of aqueous solutions of 1-dodecyl-3-methylimidazolium salts with different halide anions [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(6): 1529-1534
- [32] 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
- [33] LI Rui, XU Jun, WANG Lianjun, et al. Reduction of VOC emissions by a membrane-based gas absorption process [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(8): 1096-1102
- [34] BAKIEROWSKA A M, TRZESZCZYŃSKI J. Dependence of the water/gas partition coefficient of volatile organic compounds on the ionic strength of sodium chloride solution [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2004, 33(4): 329-338
- [35] WANG Huiyong, FENG Qingqin, WANG Jianji, et al. Salt effect on the aggregation behavior of 1-decyl-3-methylimidazolium bromide in aqueous solutions [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(3): 1380-1387