

复配表面活性剂水溶液处理甲苯气体的研究

何璐红,刘华彦,卢晗锋,张泽凯,陈银飞* (浙江工业大学化学工程与材料科学学院,催化反应工程研究所,浙江杭州 310014)

摘要: 以非离子表面活性剂吐温-20(Tween-20)为主表面活性剂,添加助表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)以及助剂氯化钠,形成复配水溶液吸收剂处理 VOCs 废气,以甲苯为 VOCs 的典型代表,研究了 Tween-20, Tween-20/SDBS 和 Tween-20/SDBS/氯化钠 3 种水溶液吸收剂的临界胶束浓度(CMC)及其对甲苯去除率的影响.结果表明,当表面活性剂浓度达到 CMC 时,水溶液对甲苯的吸收效果开始明显增强,加入助表面活性剂 SDBS 和助剂氯化钠有利于甲苯的去除,同时可降低溶液的 CMC,减少表面活性剂的用量,降低水溶液吸收法处理 VOCs 成本.当空气流量 G 为 300 mL/min、液体喷淋量 L 为 75 mL/min、进口甲苯浓度 800 mg/m³、温度 T 为 30℃ 时,分别以 Tween-20、Tween-20/SDBS(摩尔比 1/4)和 Tween-20/SDBS/氯化钠(摩尔比 1/4/0.1)的水溶液为吸收剂,且浓度均为 1CMC 时,甲苯去除率分别为 56%、70% 和 77%,三元复配表面活性剂水溶液的吸收效果最佳.

关键词: 表面活性剂水溶液; 复配表面活性剂; 临界胶束浓度; 吸收; 甲苯; 表面张力

中图分类号: X701;O647

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2013)07-1231-06

Removal of toluene by mixed surfactant aqueous solutions. HE Lu-hong, LIU Hua-yan, LU Han-feng, ZHANG Ze-kai, CHEN Yin-fei* (Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2013,33(7): 1231~1236

Abstract: The improvements of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and sodium chloride to aqueous solution of Tween-20 were studied, which were used to absorb toluene, a representative of volatile organic compounds (VOCs) from the industrial plants. The toluene removal efficiency and critical micelle concentration (CMC) were measured for the aqueous solutions of Tween-20, Tween-20/SDBS and Tween-20/SDBS/sodium chloride, respectively. The toluene removal efficiency was improved significantly when the surfactant concentration reached above CMC. With the addition of SDBS and sodium chloride into the Tween-20 aqueous solution, the CMC was reduced, but the toluene removal efficiency increased. Under the air flow of 300 mL/min, the spray flow rate of 75 mL/min, the inlet toluene concentration of 800 mg/m³, the operation temperature of 30 °C and the surfactant concentration of 1CMC, the toluene removal efficiencies were 56%, 70% and 77% with Tween-20, Tween-20/SDBS (1/4) and Tween-20/SDBS /sodium chloride (1/4/0.1) aqueous solution as absorbent, respectively. The ternary combined surfactant aqueous solution exhibited the optimum absorption effect which could reduce the dosage of surfactant and save the operation cost of the VOC removal process.

Key words: aqueous surfactant solution; mixed surfactants; critical micelle concentration; absorption; toluene; surface tension

挥发性有机化合物(VOCs)的排放已经对人类的生存环境和生态造成严重的影响^[1-2].吸收法是一种高效的处理方法,其关键是吸收剂的选择.常用的吸收剂包括微乳液、表面活性剂的水溶液和油类^[3-16].黄小林等^[17]曾用以柴油为主的吸收剂去除 VOCs,去除率可达 60%,但是油类吸收剂易燃,易挥发造成二次污染,在实际应用中受

到限制.合理的微乳液体系可有效提高其对 VOCs 的去除效率,但制备方法较复杂,且微乳液体系不稳定,受压力、温度和吸收剂种类等因素影响较大^[3].水是一种廉价易得的吸收剂^[18],大部分 VOCs 极性较弱,水溶性差,在水中加入表面活

收稿日期: 2012-11-16

* 责任作者, 教授, yfchen@zjut.edu.cn

性剂,利用表面活性剂同时亲水亲油特性,可以提高 VOCs 的去除率^[11].以表面活性剂水溶液为吸收剂处理 VOCs 气体时,采用单一表面活性剂则用量大,成本高,实际应用中大都将表面活性剂进行复配,目的是产生协同效应.而经过复配后可以有效减少表面活性剂用量,降低成本^[19,19].在进行表面活性剂复配时,表面活性剂之间的比例对吸收效果影响很大,所以选择合适的复配比十分重要^[12,20].

VOCs 种类繁多,甲苯气体是其中一种最为常见且排放量很大的 VOCs 废气,也是弱极性 VOCs 的代表,因此,本论文选择水溶液吸收法处理含甲苯 VOCs 废气工艺研究为对象,立足于表面活性剂的复配,以 Tween-20 为主表面活性剂,复配以助表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和助剂氯化钠,研究了复配后 Tween-20、SDBS 和氯化钠的比例对 CMC 及其对甲苯去除率的影响,并试图建立表面活性剂的 CMC 与其对甲苯去除率之间的关联,为表面活性剂水溶液吸收法处理 VOCs 废气技术提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料

Tween-20(阿拉丁,CAS 号 9005-64-5);甲苯(衢州巨化试剂有限公司);十二烷基苯磺酸钠(SDBS,上海英鹏化学试剂有限公司,CR);氯化钠(上海试四赫维化工有限公司,AR);实验用水均为去离子水.

主要仪器:安捷伦 7890A 气相色谱仪;柱塞泵(杭州之江石化装备有限公司);磁力搅拌器(上海志威电器有限公司);D08 流量显示仪(北京七星华创电子股份有限公司);质量流量计(北京七星华创电子股份有限公司);自制吸收塔.

1.2 实验装置和流程

实验采用的装置和流程如图 1 所示.由空气钢瓶出来的空气经质量流量计分成 2 路气体,支路 1 气体进入装有甲苯溶液的甲苯发生器中(冰水浴控温),通过鼓泡方式夹带甲苯蒸汽后,与支路 2 气体在缓冲瓶中混合均匀后经塔底进入吸收塔中.吸收剂由柱塞泵送入塔顶,经液体分布器

布液,自上而下与含甲苯的空气逆流接触,并脱除气相中的甲苯,吸收甲苯后的液体流入储液槽中.

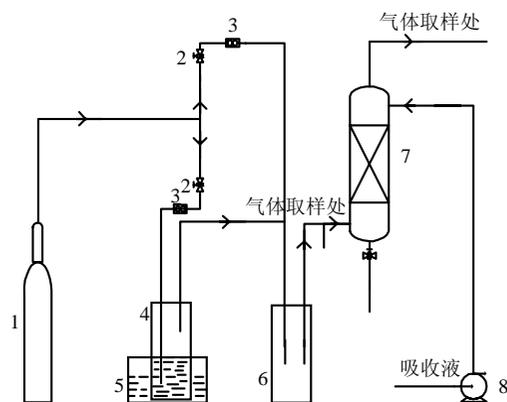


图 1 吸收实验装置示意

Fig.1 Experimental setup for removal of toluene by absorption

1.空气钢瓶;2.阀门;3.质量流量计;4.甲苯发生器;5.恒温槽;6.缓冲瓶;
7.吸收塔;8.柱塞泵

实验采用玻璃自制的 $\phi 50\text{mm} \times 1100\text{mm}$ 填料吸收塔,填料层高 700mm,填充 $\phi 5\text{mm} \times 8\text{mm}$ 拉西环填料,液体分布采用自制的莲蓬式喷洒器,上面均匀分布数个 $\phi 2\text{mm}$ 圆孔,吸收液经柱塞泵加压后通过喷洒器呈液滴状流下与甲苯气体接触,调整喷洒器位置可实现液体均匀喷淋到填料表面.

实验首先利用空气-水物系测定了填料塔流体力学性能,由不同液体喷淋密度下的表观气速与填料塔压降的曲线,获得了填料塔的泛点气速.当液体流量 $L \geq 115\text{mL}/\text{min}$,气体流量 $G \geq 400\text{mL}/\text{min}$ 时发生液泛,泛点气速为 $u = 0.0026\text{m}/\text{s}$.后续吸收实验需保证在此气速以下操作.

实验中,通过质量流量计控制支路 1 和 2 的气体流量来控制塔底进口气体中甲苯浓度,吸收前后气相中的甲苯浓度用气相色谱检测,运用标准曲线法,以色谱峰面积定量甲苯浓度,色谱每隔 2.5min 自动取样,直到 3 次取样计算的甲苯浓度偏差在 1% 以内,可认为系统达到稳态,根据此时色谱峰面积可计算出甲苯去除率.甲苯去除率(η)计算公式为:

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_1 和 C_2 分别为吸收前、后气体中的甲苯质量浓度(mg/m^3).

1.3 临界胶束浓度(CMC)测定

表面活性剂在溶液中会由单体(单个分子或离子)缔合形成胶团,溶液浓度达到形成胶团时的浓度,称为临界胶束浓度.本文采用滴体积法^[21]测定吸收剂的表面张力,从而得到吸收剂的临界胶束浓度.

2 结果与讨论

2.1 Tween-20 与 SDBS 的复配对 CMC 的影响

由图 2 可见,随着 SDBS 的加入,混合溶液的 CMC 先下降后增加,当 Tween-20/SDBS 摩尔比为 3/1 时,CMC 最低,为 $5.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$.

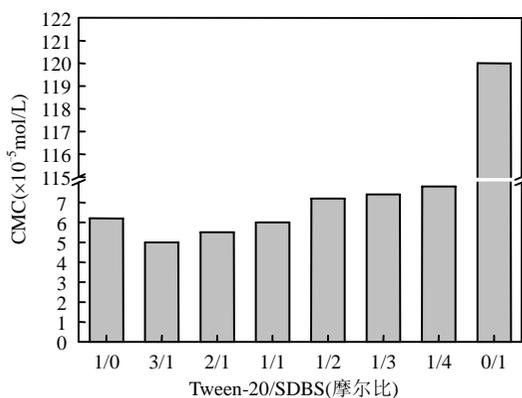


图 2 吐温-20 与 SDBS 复配吸收剂的 CMC 值

Fig.2 CMC Values of mixed surfactant solution with different Tween-20/SDBS molar ratios

临界胶束浓度是表面活性剂最重要的物性之一,表面活性剂的大量研究工作都与 CMC 的测定有关^[22-23].当溶液浓度达到 CMC 时,溶液中大量形成胶团^[24].胶团由内核和外核组成(图 3).Tween-20 和 SDBS 的水溶液中,胶团内核由碳氢链组成,但两者的外核组成不同.其中,SDBS 属于阴离子表面活性剂,其外核是带电层,为保持整个体系的电中性,外核外面还存在一个反离子层(图 3a),而 Tween-20 是聚氧乙烯型非离子表面活性剂,外核由聚氧乙烯链与醚键原子相结合的水构成(图 3b).当 SDBS 加入到 Tween-20 水溶液中时,SDBS 与 Tween-20 在溶液中形成混合胶团,

其外核由聚氧乙烯链和 SDBS 的离子头以及水化层形成,内核由两者的亲油链相互作用形成,由于两者亲油链间存在较强的相互作用,胶团更容易生成,混合溶液的 CMC 降低;但随着 SDBS 浓度的进一步增加,混合胶团大量生成,反而使表面活性高的 Tween-20 和 SDBS 的复合物增溶于胶团中,溶液中 Tween-20 的表面活性下降,混合溶液的 CMC 又逐渐变大.

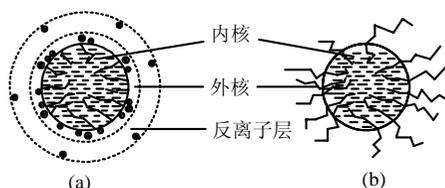


图 3 水溶液中胶团结构示意图^[25]

Fig.3 The structure of micelle in aqueous solution

(a)离子型表面活性剂胶团;(b)非离子型表面活性剂胶团

2.2 Tween-20 浓度对甲苯去除率的影响

控制空气流量 $G=300\text{mL}/\text{min}$ 、液体喷淋量 $L=75\text{mL}/\text{min}$ (经流体力学性能实验确定的适宜液气流量)、进口甲苯浓度 $800\text{mg}/\text{m}^3$ 、温度 T 为 30°C ,研究了 Tween-20 水溶液对甲苯去除率随 Tween-20 浓度的变化关系(图 4).结果表明,纯水对甲苯的去除率为 47%,当水溶液中 Tween-20 浓度达到 1CMC 时,甲苯去除率升高至 56%,而后继续增加 Tween-20 用量至 5,10,20CMC 时,甲苯去除率仅由 56% 逐渐增加至 67%.图 5 显示,随着水溶液中 Tween-20 浓度的增加,表面张力逐渐减小,到达 CMC 以后,表面张力不再变化. Carazzo 等^[26]的研究表明,添加表面活性剂的水溶液可以有效降低溶液表面张力,有利于吸收过程.Park 等^[11]研究了 Tween-81 水溶液吸收剂对甲苯的溶解度,发现随着 Tween-81 水溶液浓度的增大,甲苯的溶解度增加,去除率增大.水溶液表面张力随着 Tween-20 浓度的增加逐渐降低,在浓度达到 CMC 时,表面张力最低,有利于胶团的大量产生及甲苯进入到胶团内部,水溶液对甲苯的溶解度增加,因而对甲苯的去除率增加显著.而继续增加 Tween-20 的用量,水溶液表面张力增加平缓,其对甲苯去除率增加速率放缓,说明添

加表面活性剂有利于降低水溶液的表面张力,从而有利于甲苯的去除,而 CMC 是表面活性剂是否起作用的一个分界线,可作为水溶液吸收法处理 VOCs 废气工艺中确定表面活性剂浓度的重要依据之一。

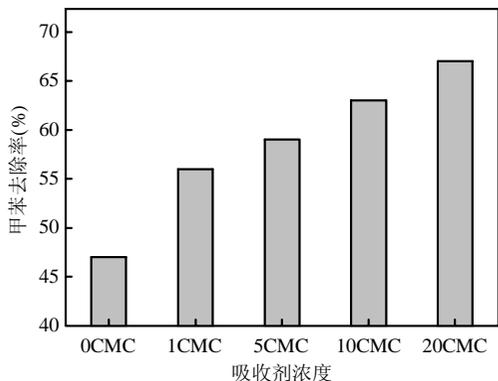


图4 Tween-20 浓度对甲苯去除率的影响

Fig.4 Effect of Tween-20 concentration on toluene removal efficiency

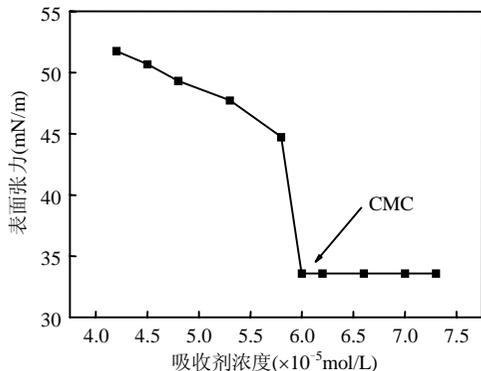


图5 不同 Tween-20 浓度的水溶液表面张力

Fig.5 Surface tension of the aqueous solution with different Tween-20 concentrations

2.3 Tween-20 与 SDBS 复配对甲苯去除率的影响

根据图 2 测得的不同摩尔比复配后吸收剂的 CMC,分别配制吸收剂浓度均为 1CMC 的 Tween-20 与 SDBS 水溶液吸收剂,实验操作条件同上,研究了表面活性剂复配的水溶液对甲苯的去除率和表面张力的影响(图 6)。

结果表明,在相同条件下添加单一表面活性

剂的水溶液对甲苯去除率明显高于去离子水,而复配表面活性剂水溶液对甲苯的去除率明显又高于单一表面活性剂,表明 2 种表面活性剂之间产生了协同效应.当 Tween-20/SDBS=1/4(摩尔比)时,复配吸收剂对甲苯的去除率达到 70%.在 Tween-20 溶液中添加 SDBS,会在胶团外表面形成混合单分子吸附膜,Tween-20 中氧乙烯链中的氧原子在水溶液中通过氢键与 H₂O 及 H₃O⁺结合,使得 Tween-20 溶液带有正电性,而 SDBS 带负电性,加入 Tween-20 溶液中后两者会有较强的相互作用^[27],使表面形成的吸附膜排列更加紧密,降低溶液表面张力的能力更强^[25].如图 6 所示,随着 SDBS 的加入浓度的增加,溶液表面张力呈降低趋势,且低于 2 种单一表面活性剂,复配表面活性剂水溶液对甲苯的溶解度增大,甲苯的去除率增强。

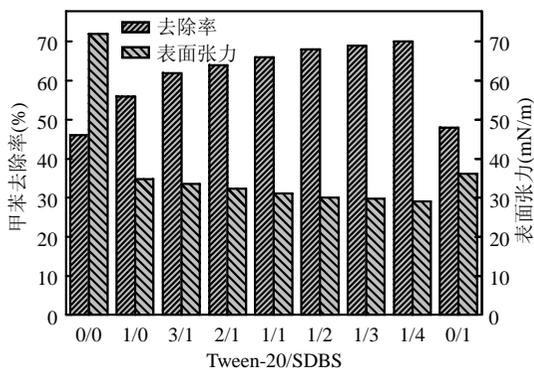


图6 Tween-20 与 SDBS 复配吸收剂对甲苯去除率和表面张力的影响

Fig.6 Effect of the Tween-20/SDBS molar ratio in the mixed surfactant solution on toluene removal efficiency and surface tension

2.4 Tween-20、SDBS 和氯化钠三者的复配对甲苯去除率的影响

实验研究了 Tween-20/SDBS=1/4(摩尔比)的水溶液中添加 0.1mol/L 氯化钠的情形,发现三元复配表面活性剂水溶液的 CMC 由 7.8×10^{-5} mol/L 降低至 6.5×10^{-5} mol/L,甲苯去除率则由 70% 增大到 77%(图 7).在离子型表面活性剂水溶液中加入无机盐可以使其表面活性增强、溶液 CMC 降低,而对于非离子表面活性剂,无机盐对

其性质影响较小^[28]。氯化钠的加入使得溶液中反离子浓度上升,促使更多的反离子与 SDBS 离子结合,减少了离子头之间的排斥作用。Rosen 等^[29]认为,在非离子-离子型复配表面活性剂水溶液中加入无机盐氯化钠,改变了溶液离子强度,使 SDBS 更容易吸附于 Tween-20 表面并形成混合胶团,胶团聚集数变多,吸附量增加,溶液表面张力减小(图 8),吸收效果明显增强。

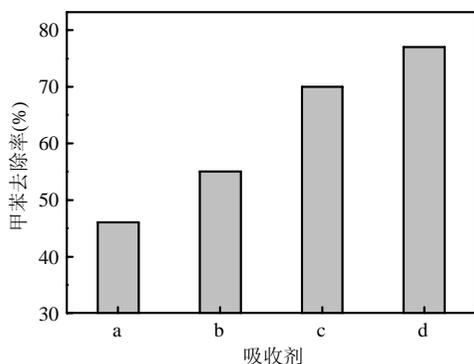


图 7 不同吸收剂对甲苯的去除率

Fig.7 Toluene removal efficiency by four types of absorbents

a. 水, b. 1CMC Tween-20, c. 1CMC Tween-20/SDBS=1/4, d. 1CMC Tween-20/SDBS/NaCl=1/4/0.1

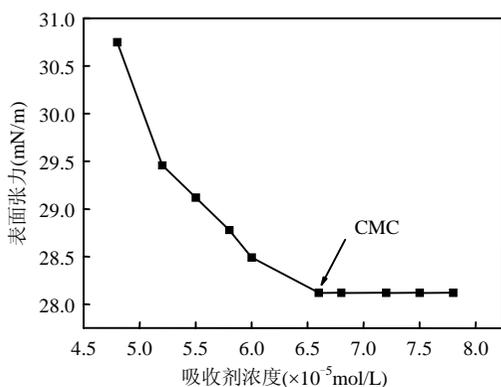


图 8 摩尔比为 1/4/0.1 的 Tween-20/SDBS/NaCl 的水溶液的表面张力

Fig.8 Surface tension of the mixed surfactant aqueous solution with Tween-20/SDBS/NaCl molar ratio of 1/4/0.1

添加表面活性剂浓度均为 1CMC 时, Tween-20/SDBS/NaCl 三元复配的水溶液吸收效果最好,

且其中添加的表面活性剂量最低,说明合理的复配可有效减少表面活性剂用量,从而降低运行成本。

以上研究结果表明,采用表面活性剂水溶液吸收法可有效处理甲苯废气,通过表面活性剂的合理复配,可进一步减少表面活性剂用量,降低成本,该工艺操作简单易行,原料易得,适用性强。而对于循环使用后的吸收残液可以通过蒸馏解吸有机物后经生化进一步处理,实现达标排放,经济环保。所以该法在广泛使用有机溶剂的涂布、镀膜等行业有较高的应用推广价值。

3 结论

3.1 向 Tween-20 水溶液中添加 SDBS 后,溶液的 CMC 随着 SDBS 加入量的增加先减小后增加,而复配表面活性剂水溶液表面张力低于单一表面活性剂,对甲苯去除率也高于单一表面活性剂,两种表面活性剂之间存在协同作用。

3.2 添加 Tween-20、SDBS 和氯化钠的复配表面活性剂水溶液对甲苯的去除率优于单一表面活性剂,三者复配的水溶液对甲苯的吸收效果最佳。当 Tween-20/SDBS/氯化钠摩尔比为 1/4/0.1,实验条件下,其水溶液对甲苯去除率为 77%,远高于单一表面活性剂(56%)。

3.3 水溶液中表面活性剂浓度达到 CMC 后,其对甲苯去除效果显著增加,继续增加表面活性剂浓度,对甲苯去除效果增加不显著。工业上采用表面活性剂水溶液吸收处理甲苯类 VOCs 工艺中,CMC 可以作为确定表面活性剂添加量的重要依据。

参考文献:

- [1] Batterman S, Jia C, Hatzivasilis G. Migration of volatile organic compounds from attached garages to residences: A major exposure source [J]. Environ. Res., 2007,104(2):224-240.
- [2] Xie Y, Berkowitz C M. The use of conditional probability functions and potential source contribution functions to identify source regions and advection pathways of hydrocarbon emissions in Houston, Texas [J]. Atmos. Environ., 2007,41:5831-5847.
- [3] Tian S L, Liu L, Ning P. Phase behavior of Tweens/toluene/water microemulsion systems for the solubilization absorption of toluene [J]. J. Solution Chem.,

2010,39:457-472.

[4] Shen S, MA Y, Liu W, et al. Mass transfer enhancement of propane absorption into dodecane-water emulsions [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010,18(2):217-222.

[5] 席劲璞,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.

[6] Salager J L, Antón R E, Sabatini D A, et al. Enhancing solubilization in microemulsions-state of the art and current trends [J]. *Journal of surfactants and detergents*, 2005,8(1):3-21.

[7] Heymes F, Manno Demoustier P, Moulin P, et al. Hydrodynamics and mass transfer in a packed column: Case of toluene absorption with a viscous absorbent [J]. *Chemical Engineering Science*, 2006,61(15):5094-5106.

[8] Heymes F, Manno D P, Moulin P, et al. A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006,115(3):225-231.

[9] Liu H, Tian P L, Ning P. Phase behavior of TXs/ toluene/water microemulsion systems for solubilization absorption of toluene [J]. *Environmental Sciences*, 2010,22(2):271-276.

[10] Belo I, García-Abuín A, Gómez-Díaz D, et al. Effect of tween80 on bubble size and mass transfer in a bubble contactor [J]. *Chemical Engineering and Technology*, 2011,34(11):1790-1796.

[11] Park B, Hwang G, Ahn I S, et al. Absorption of a volatile organic compound by a jet loop reactor with circulation of a surfactant solution: performance evaluation [J]. *Hazardous Materials*, 2008, 153(12):735-741.

[12] 黄海凤,顾勇义,殷操,等.高分子树脂与介孔分子筛吸附-脱附 VOCs 性能对比 [J]. *中国环境科学*, 2012,32(1):62-68.

[13] 何华飞,王浙明,许明珠,等.制药行业 VOCs 排放特征及控制对策研究——以浙江为例 [J]. *中国环境科学*, 2012,32(12):2271-2277.

[14] Fernández-Gálvez J, Mingorance M D. Vapour and liquid hydrophobic characteristics induced by presence of surfactants in an agricultural soil [J]. *Geoderma*, 2010,154(3/4):321-327.

[15] Pierucci S, Rosso R D, Bombardi D, et al. An innovative sustainable process for VOCs recovery from spray paint booths [J]. *Energy*, 2005,30(8):1377-1386.

[16] Armand B L, Uddholm H B, Vikstrom P T. Absorption method to clean solvent-contaminated process air [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 29(3):436-439.

[17] 黄小林,金毓荃,刘婕,等.用水-柴油吸收剂处理含苯废气 [J]. *环境保护*, 1996,6:40-43.

[18] Chen Y S, Hsu Y C, Lin C C, et al. Volatile organic compounds absorption in a cross-flow rotating packed bed [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008,42(7):2631-2636.

[19] 程丛兰,黄小林,朗爽,等.苯系物新型吸收剂的研究 [J]. *北京工业大学学报*, 2000,26(1):107-111.

[20] 张群,裴梅山,张瑾,等.十二烷基硫酸钠与两性表面

活性剂复配体系表面性能及影响因素 [J]. *日用化学工业*, 2006, 36(2):69-72.

[21] 刘恋.非离子型表面活性剂微乳液增溶吸收治理 VOC [D]. 昆明理工大学, 2009:65-68.

[22] Li Y J, Tian S L, Mo H, et al. Reversibly enhanced aqueous solubilization of volatile organic compounds using a redox-reversible surfactant [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011,23(9):1486-1490.

[23] Paria S, Yuet P K. Solubilization of naphthalene by pure and mixed surfactants [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006,45(10):3552-3558.

[24] 徐燕莉.表面活性剂的功能 [M]. 北京:化学工业出版社, 2000:48-49.

[25] 赵国玺,朱王步瑶.表面活性剂作用原理 [M]. 北京:中国轻工业出版社, 2003:227.

[26] Carazzo D, Wohlfeil A, Felix Z. Dynamic surface tension measurement of water surfactant solutions [J]. *Chemical Engineering Data*, 2009,54(11):3092-3095.

[27] Zhou Q, Rosen M J. Molecular interactions of surfactants in mixed monolayers at the air/aqueous solution interface and in mixed micelles in aqueous media: The regular solution approach [J]. *Langmuir*, 2003,19(11):4555-4562.

[28] 肖进新,赵振国.表面活性剂应用原理 [M]. 北京:化学工业出版社, 2003:422-429.

[29] Rosen M J, Zhou Q. Surfactant-surfactant interactions in mixed monolayer and mixed micelle formation [J]. *Langmuir*, 2002, 17(12):3532-3537.

作者简介: 何璐红(1986-),女,河南焦作人,浙江工业大学硕士研究生,主要从事表面活性剂水溶液吸收剂 VOCs 废气处理研究。