

用固体膜净化含苯废气的研究*

姚 恕 郑连英 刘荣娥

(浙江大学化工系)

气体的膜分离过程是利用被分离组分对膜的渗透性能的差异而实现的,它已在原子能工业中分离铀²³⁵和铀²³⁸及从合成氨释放气中回收氢气等方面获得应用^[1]。但是,用此种技术用于含苯废气的治理,国内外尚未见报道。

工业上含苯类废气多见于汽车、火车车辆、机器零件、自行车等喷漆尾气,这些废气通常气量大而含有的苯类有害气体的浓度都比较低,迄今未能找到满意的处理方法^[2]。

气体膜分离技术中,首要一个问题是膜的选择,即筛选出对于被分离组分有较大的渗透速率而又有较大分离因子的固体膜。本试验以甲苯和二甲苯这二种常用的调漆溶剂为对象,测定了它们在各种膜中的渗透率和对比于空气的分离因子,取得了满意的结果。

一、气体膜分离的基本原理

气体渗透通过膜是一个比较复杂的传递过程。根据膜的材料、气体的性质等不同,传递机理亦异。迄今比较公认的是按膜的性质分成二个大类:

1. 多孔膜 (porous membranes)

气体通过多孔膜的渗透机理是根据在微孔介质中分子扩散的 Knudsen flow 理论为基础的(见图 1)。当膜两侧(见图 2)的组分 A、B 的摩尔分数分别为 y_A 和 y_B ,总压为 P_1 和 P_2 时,组分 A 和 B 流过膜的通量为 N_A 、 N_B 且^[3]

$$N_A = \frac{a(p_1 y_{1A} - p_2 y_{2A})}{\sqrt{M_A T}} \quad (1)$$

$$N_B = \frac{a(p_1 y_{1B} - p_2 y_{2B})}{\sqrt{M_B T}} \quad (2)$$

式中, T 为绝对温度; M_A 、 M_B 为组分 A 和组分 B 的分子量; a 为与膜材料有关的常数。

$$p_1 = 1.0093 \times 10^5 p_a, p_2 = 2.067 \times 10^4 p_a$$

在稳定状态下,膜下游(低压侧),组分 A 和 B 的摩尔分数应与 N_A 、 N_B 成正比,即

$$\frac{y_{2A}}{y_{2B}} = \frac{N_A}{N_B} \quad (3)$$

令

$$\alpha = \frac{y_{1A}/y_{1B}}{y_{2A}/y_{2B}} = \frac{y_{1A}y_{2B}}{y_{1B}y_{2A}} \quad (4)$$

此处 α 称为分离因子 (separation factor),它是分离效果的度量。

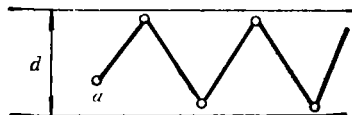


图 1 Knudsen 流模型

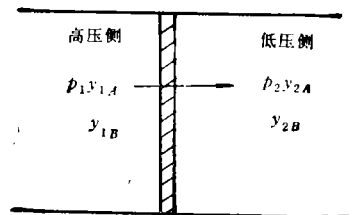


图 2 气体通过膜的渗透

* 国家自然科学基金资助项目

对于膜分离过程,通常 $p_2 \ll p_1$, 这时把式(1)、(2)代入式(4)化简得:

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \quad (5)$$

以甲苯和空气的多孔膜分离为例,

$$M_{\text{甲苯}} = 95, \quad M_{\text{空气}} = 29$$

则
$$\alpha = \sqrt{\frac{95}{29}} = 1.8$$

由此看出,用多孔膜净化含苯废气,其分离效果是不理想的。

2. 非多孔膜 (non-porous membranes)

主要是指用高分子聚合物材料制成的各种薄膜。气体在此种膜中的渗透过程,一般都以溶解-扩散模型来解释^[4]。按此模型,气体渗透通过膜的机理可分为四个步骤(见图3): (1) 气体与膜接触; (2) 气体被膜表面吸附和溶解; (3) 溶解气体向膜另一侧扩散; (4) 气体从膜下游脱附并扩散出去。

单位时间、单位膜面积气体的扩散速率按 Fick's 第一定律表示为:

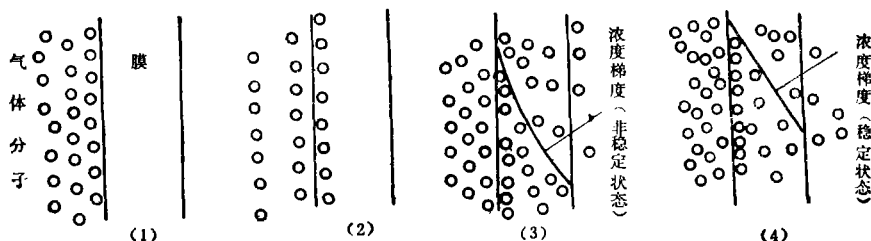


图3 气体渗透过非多孔膜的机理

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6)$$

式中, D 为扩散系数; x 为扩散距离。

通常假定膜面 A 、 B 组分浓度与分压 P_A 、 P_B 成直线关系(见图4), 即:

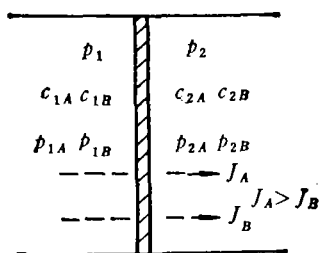


图4 膜的选择性渗透

$$C_A = s p_A \quad (7)$$

对 A 组分, 代入(6)式, 并对 x 从 0 到 δ (δ 为膜厚)积分后得:

$$J_A = \frac{1}{\delta} \int_{p_{1A}}^{p_{2A}} D S d p_A \quad (8)$$

通常 D 和 S 可视为常数, 而有

$$J_A = \frac{1}{\delta} S D (p_{1A} - p_{2A}) \quad (9)$$

同理有

$$J_B = \frac{1}{\delta} S D (p_{1B} - p_{2B}) \quad (10)$$

此处 S 称为溶解度参数, 它与溶解扩散气体及膜的性质有关。与多孔膜的气体渗透类似:

$$\frac{y_{2A}}{y_{2B}} = \frac{J_A}{J_B} \quad (11)$$

分离因子为:

$$\alpha = \frac{y_{2A} y_{1B}}{y_{2B} y_{1A}} \quad (12)$$

对于理想气体, 当 $p_{1A} \gg p_{2A}$, $p_{1B} \gg p_{2B}$ 时则从式(12)可得到

$$\alpha = \frac{S_A D_A}{S_B D_B} \quad (13)$$

溶解度系数 S 和扩散系数 D 的乘积 $S \cdot D$ 称为渗透系数, 是气体分离膜渗透能力的主要标志。 α 为膜的选择性指标。

二、实验部分

1. 本实验选用硅橡胶、醋酸纤维、三醋酸乙烯和聚砜等四种聚合膜为对象,以甲苯和二甲苯为净化组分,并把空气作为一个组分来处理,测定了甲苯-空气二元体系和甲苯-二甲苯-空气三元体系中的各组分通过不同膜的渗透速率和分离因子。

混合气中甲苯、二甲苯的含量以 102G 型气相色谱热导检测器检测,测量结果由色谱微处理机输出。

2. 试验装置及流程

试验装置为一有机玻璃制造的平板型膜分离池(见图 5)。每次所用膜面积均为 141.02cm^2 。原料气进口侧(高压侧)的压力为 $1.5 \times 10^5\text{Pa}$ 左右,低压侧压力为 1000—3000Pa 的绝对压力。

实验装置的流程图见图 6。

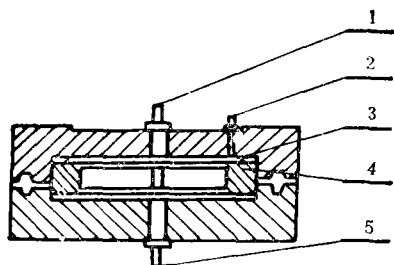


图 5 超滤池剖面图

1. 原料气进口 2. 处理后气体出口 3. 各种材料的固体膜 4. 橡皮垫圈 5. 低压侧出气接口

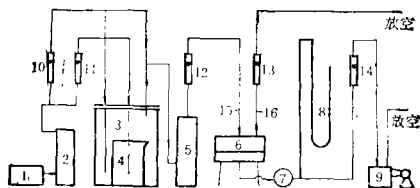


图 6 试验流程示意图

1. 无油压缩机 2. 干燥瓶 3. 配气罐 4. 苯类液罐 5. 缓冲罐 6. 超滤池 7. 安全瓶 8. 水银压差计 9. 真空泵 10—14. 流量计 15、16. 取样口

3. 试验方案与条件确定

本试验采用的是一种流动型的测定渗透

速率与分离因子的方法。为了减少实验的相对误差,对各种膜应采用尽量相近的气体流速和进口浓度。

为了保证 $p_2 \ll p_1$ 的条件,低压侧抽真空至 1000—3000Pa,但因此而使得真空侧出口取样与检测均带来困难。为此,我们采取准确测定膜上游进出口流量和浓度的方法,通过物料衡算求得渗透过膜的通量。

从实际应用考虑,试验条件为:

膜上游压力: 大气压为 $1.5 \times 10^5\text{Pa}$ 左右,以保证气流能克服流道上的阻力损失。

膜下游压力: 1000—3000Pa 的绝对压力,通常机械真空泵就可达到。

试验温度: 常温。

进口气流速: 在保证流量计计量准确度前提下,尽量采用低流速。为减少误差,对各种膜气体的流速应尽量接近。

4. 数据测定和处理

评价气体膜分离的指标主要有渗透速率和分离因数二项。

(1) 分离因数 α

从式(12)可知,对 A 与 B 的分离因数为:

$$\alpha = \frac{y_{2A}y_{1B}}{y_{1A}y_{2B}}$$

式中 A 代表甲苯或二甲苯, B 为空气。因气相色谱仪上检测出来的甲苯含量以 mg/m^3 表示,化为 y_A 时,如以 G_A 代表甲苯的含量(mg/m^3)则有:

$$y_{2A} = \frac{G_{2A} \times 22.4}{M_A \times 10^6} \quad (14)$$

式中, M_A 为甲苯或二甲苯的分子量,并且:

$$y_B = 1 - y_A$$

膜下游的 y_A , 由对 A 组分进行物料衡算求出 G_{2A} 后,按式(14)算出:

$$G_{2A} = \frac{V_1 G_{1A} - V_2 G'_{1A}}{V_1 - V_2} \quad (15)$$

式中, V_1 、 V_2 为膜上游进出口气体流量(cm^3/s); G_{1A} 、 G'_{1A} 为膜上游进出口气中 A 组分的

含量 (mg/m^3)，所以只要测得 V_1 、 V_2 、 G_{1A} 、 G'_{1A} 等值即可算出相应的 α 值。

(2) 渗透速率

对于膜厚较难确定的膜，渗透速率通常按下式求算^[4,5]：

$$Q_A = \frac{q_A}{F \Delta p_A} \quad (16)$$

式中， q_A 为渗透组分单位时间通过膜的流量 (cm^3/s)； F 为膜面积； Δp_A 为渗透组分 A 在膜两侧的分压差 (Pa)。

q_A 由安装在膜上游进、出口的转子流量计和色谱分析结果求出：

$$q_A = \frac{(V_1 G_{1A} - V'_{1A} G'_{1A}) \times 22.4 \times 10^{-6}}{M_A} \quad (17)$$

$\Delta p_A = p_1 y_{1A} - p_2 y_{1A}$ ， p_1 和 p_2 分别为膜两侧的总压。

我们测定了四种膜对甲苯和二甲苯的渗透速率以及它们对比空气的分离因子，其结果见表 1 和表 2。

表 1 分 离 因 子

膜材料 \ 渗透值		$G_{1A} + G'_{1A}$ (mg/m^3)	G_{2A} (mg/m^3)	y_{1A}	y_{1B}	y_{2A}	y_{2B}	分离因子 α
甲 苯	硅 橡 胶	4689	51920	0.000553	0.9994	0.01224	0.9974	22.49
	醋酸纤维	10437	19714	0.00127	0.9987	0.00465	0.9973	8.67
	三醋酸乙烯	10339	13839	0.002517	0.9975	0.00357	0.9966	1.34
	聚 砜	12306	10351	0.00150	0.9985	0.00244	0.9976	1.63
二 氯 苯	硅 橡 胶	1892	12581	0.0001009	0.9998	0.00265	0.9973	13.35
	醋酸纤维	2168	8615	0.000229	0.9993	0.00012	0.9997	7.96
	三醋酸乙烯	2208	4397	0.000233	0.9998	0.000029	0.9999	3.91
	聚 砜	1556	1026	0.000135	0.9998	0.000217	0.9998	1.52

表 2 渗 透 速 率*

膜材料		$V_1 \cdot G_{1A}$ ($\times 10^{-3} \text{mg}/\text{s}$)	$V'_1 \cdot G'_{1A}$ ($\times 10^{-3} \text{mg}/\text{s}$)	q_1 ($\times 10^3 \text{cm}^3/\text{s}$)	p_{1A} (Pa)	p_{2A} (Pa)	Δp_A (Pa)	Q_A ($\times 10^3 \text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)
甲 苯	硅橡胶	4.47	0.14	1.05	55.81	25.19	30.62	24.39
	醋酸纤维	6.83	3.11	0.92	128.18	9.61	118.57	5.50
	三醋酸乙烯	6.18	3.18	0.73	123.13	5.91	117.22	4.10
	聚 砜	7.39	2.41	1.21	151.56	5.04	146.42	5.86
二甲 苯	硅橡胶	1.49	0.34	0.24	20.17	5.49	14.68	11.59
	醋酸纤维	1.34	0.50	0.11	23.12	5.76	19.36	4.17
	三醋酸乙烯	1.56	0.53	0.22	23.52	1.92	21.60	7.22
	聚 砜	0.96	0.16	0.17	16.65	0.45	16.20	7.44

* $p_1 = 1.0093 \times 10^5 \text{Pa}$ $p_2 = 2.067 \times 10^4 \text{Pa}$

三、结果与讨论

1. 从试验结果看出，对于废气中甲苯、二甲苯的净化以硅橡胶膜为最佳，分离因子分别达到 20 和 13 以上比多孔膜要大 12 倍和

7 倍，通过膜分离之后，有可能使废气中的苯类蒸汽大大地富集于膜的下游，这样既大大降低了处理的气量，也为回收或燃烧处理带来很大方便。此种膜不仅分离因子大，且渗透速率比通常的值要大 1—2 个数量级，故是

一种较为理想的膜材料。

2. 从式 (13) 看出, 分离因子主要取决于分离组分在膜材料中的溶解性能与扩散性能。而从溶解性能而言, 根据热力学中高聚物和溶剂之间相互作用能的关系, 溶质的溶解度参数与膜的溶解度参数越是接近就越易被溶解并渗透通过^[6-8]。表 3 列出了甲苯、二甲苯以及各种膜的溶解度参数值。从表中可见, 属于弱氢键溶剂的甲苯、二甲苯溶解度参数 δ_1 与硅橡胶的溶解度参数 δ_2 最为接近。所以, 它们在硅橡胶中的渗透性能最为优异, 与实验结果是一致的。

表 3 各种物质的溶解度参数

物 质	硅橡胶	硝化纤维	聚 乙 烯	聚 丙 烯	第二溶剂
溶解度参数	7.9~9.5	11.1~12.5	10.0~10.5	11.5~12.0	9.33

3. 从试验结果看出, 如采用硅橡胶膜进行废气中甲苯、二甲苯的脱除, 净化率达到

90% 是可能的, 而真空抽出侧的气量不超过原气体量的 1/10, 浓度又提高 10 倍以上, 这样对于含苯量仅几百 mg/m^3 的废气经过浓缩之后其含苯量就可提高到几千 mg/m^3 , 它可回收或以催化燃烧处理, 成本将大大降低。故膜分离技术用于大气量、低浓度含苯废气的处理不失为一种经济而有效的新途径。限于篇幅, 有关这方面的试验研究情况将在另外文章中发表。

参 考 文 献

- [1] 王学松, 辽宁化工, (4), 25(1985).
- [2] 姚恕、刘美娥、郑连英, 环境污染与防治, (4), 2 (1984).
- [3] King, C. J., *Separation Processes*, p. 44, Second Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1981.
- [4] 中恒正幸著(许景文、严忠译), 膜学入门, 148 页, 上海科技文献出版社, 上海, 1984 年.
- [5] Matson, S. L., *Chem. Eng. Sci.*, 18(4), 503(1983).
- [6] 朱长乐, 浙江大学学报, 17(2), 61(1983).
- [7] Nays, E., *J. of Membrane Sci.*, 7(1), 109(1980).
- [8] Berton, A. F. M., *Chem. Rev.*, 75(6), 731(1975).

应用泡沫分离技术处理 NO_x 废气的研究

——表面活性剂在 NO_x 湿法治理中的作用

许钟琇 张瑞珍 肖笃苙

(湖南大学化学化工系)

近年来, 表面活性剂在生产中的应用日趋广泛。其中, 液膜分离技术已经成为现代分离技术中的一种新的单元操作, 应用于化工、环保等各个领域。例如, 采用各种乳状液体系的液膜工艺处理工业废水, 目前已有许多文献资料^[1-4]。应用液膜技术处理工业废气亦有报道, 但尚未见较为完整的资料。本文探索了应用泡沫分离技术处理 NO_x 废气, 对比了在指定的尿素吸收液中, 不同种类、不

同浓度的表面活性剂对 NO_x 吸收率的影响。经过筛选, 以自行复配的 A-912 混合型表面活性剂, 溶于尿素溶液中, 置于鼓泡塔底部 (见图 3), 通入含 NO_x 的空气, 形成一定高度的泡沫床层, 进行吸收试验。结果表明, 在本文提出的无泵循环鼓泡吸收新体系中, 当空速为 $0.1\text{m}/\text{s}$ 、气体的压力损失为 2793Pa 、泡沫床层高度为 $700\text{—}800\text{mm}$ 时, 吸收率可达 94%。在相同的操作条件下, 与纯尿素溶