

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 肖笃苾

(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

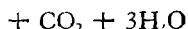
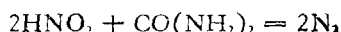
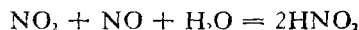
同浓度的表面活性剂对 NO_x 吸收率的影响。经过筛选, 以自行复配的 A-912 混合型表面活性剂, 溶于尿素溶液中, 置于鼓泡塔底部 (见图 3), 通入含 NO_x 的空气, 形成一定高度的泡沫床层, 进行吸收试验。结果表明, 在本文提出的无泵循环鼓泡吸收新体系中, 当空速为 $0.1\text{m}/\text{s}$ 、气体的压力损失为 2793Pa 、泡沫床层高度为 $700\text{—}800\text{mm}$ 时, 吸收率可达 94%。在相同的操作条件下, 与纯尿素溶

液相比,吸收率提高一倍以上,效果显著。

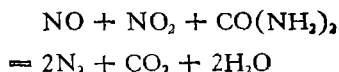
原 理

1. 吸收液的选择

由于尿素分子的酰胺结构,能与 HNO_3 反应直接生成 N_2 、 CO_2 和 H_2O ^[5,6]。利用这一原理来治理 NO_x 废气,可以避免二次污染。 NO_x 在尿素溶液中的化学反应为:



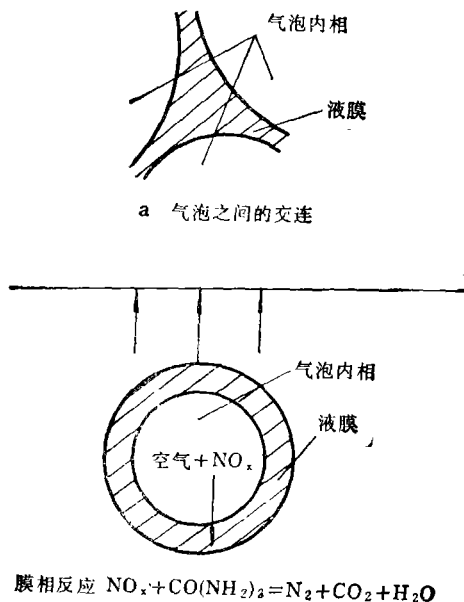
总反应为:



实验中发现,当向塔内通入棕红色含 NO_x 的空气后,在塔的下部迅速产生大量极细的气泡,塔内泡沫床层迅速上升,证明有大量气体生成。塔顶尾气无色。

2. 泡沫体系的形成及其传质机理

在气体的湿法吸收中,气液两相的接触面积及其湍动程度是影响传质速率的一个关



b 泡沫除 NO_x 机理

图1 泡沫法除 NO_x 原理示意图

键因素。近年来,新开发的各种新型吸收设备及新型填料,亦多是围绕这一目的研制的。

本文提出的泡沫吸收体系,是通过表面活性剂的作用,降低溶液的表面张力,使含 NO_x 的空气在吸收液中形成直径为 0.1—0.5cm 的大小不等的气泡,分散于连续相吸收液中,形成一定高度的、湍动的泡沫床层。此泡沫床层实际上也就是包裹了小气泡的液膜体系。气泡内相中的 NO_x 极易通过特定的表面活性剂液膜,在液膜相中与溶质尿素进行化学反应(见图1)。由于形成的泡沫床层极大地提高了气体在液相中的分散度和湍动程度,增大了传质面积,强化了传质过程,是传质的理想场所。

实 验 部 分

1. 实验装置及流程

NO_x 气源由浓硝酸与紫铜屑作用产生, NO_x 的发生浓度由滴液漏斗中浓 HNO_3 的滴加速度控制。空气经稳压罐、转子流量计进入三口瓶底部,与 NO_x 气体混合后进入鼓泡塔底部,在含有表面活性剂的吸收液中,分散成直径为 0.1—0.5cm 大小不等的气泡,形成一定高度的湍动的泡沫床层。由于气体和液体的密度相差很大,净化后的空气连同在泡沫床层中进行化学吸收所产生的 N_2 、 CO_2

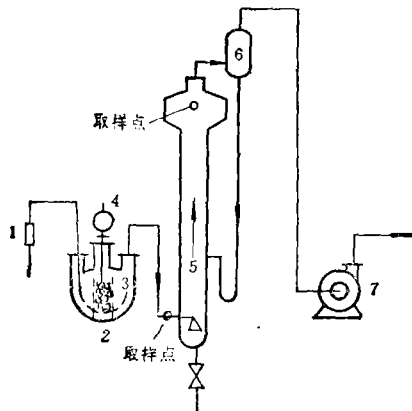


图2 实验装置流程

1. 空气转子流量计 2. 三口玻瓶 3. 铜屑及盛器
4. 滴液漏斗 5. 鼓泡塔 6. 气液分离器 7. 风机

等无毒气体仍以小气泡的形式向上扩散至塔顶自行破裂释出,由风机送至大气。气泡破裂排出的吸收液由各相应的溢流管送至下层塔板循环使用。在此,表面活性剂实际上起到了泵送液体的作用,这是实现无泵循环吸收操作的关键,具有节能的优点。全塔负压

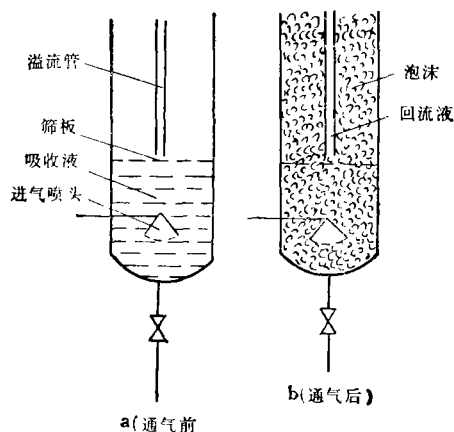


图 3 鼓泡塔操作状况

操作,塔顶真空度为 4000Pa。具体流程见图 2,鼓泡塔通气前后的状况见图 3。

2. 分析方法

采用盐酸萘乙二胺比色法^[7]测定鼓泡塔入口与出口处 NO_x 浓度,取样点见图 2。

结果与讨论

1. 表面活性剂种类对 NO_x 吸收率的影响

在空速为 0.1m/s、室温下,控制 NO_x 入口浓度在 3000—4000ppm 范围内,在相同浓度的尿素溶液中加入不同种类的表面活性剂,进行吸收试验。各种表面活性剂的加入量均以形成高度大致相同 (600—700mm) 的泡沫床层为准。表面活性剂均配制成 10% (重量) 的水溶液,加入量以毫升计。其部分实验结果见表 1。

通过观察可归纳出三种情况:

(1) 泡沫细、密,起泡快、消泡亦快,回流量大,塔底积液少。

表 1 不同种类表面活性剂对 NO_x 吸收率的影响

表面活性剂	用量 (mL)	吸收率 (%)
FAE	6	59
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$	4	68
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$	4	70
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} + \text{triton X-100}$	17	76.8
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} + \text{吐温-80}$	17	80
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} + \text{磺化蓖麻油}$	28	74.2
A-912	4	80

(2) 气泡大而稀,床层持液量少且回流量亦少,吸收液大部分积存在塔底。

(3) 泡沫细,但消泡难。回流量少,停车后很久,泡沫仍附着在塔壁上。

其中,以第一种情况最佳,泡沫床层湍动激烈,气液接触充分,吸收液在塔内循环量大,吸收率高。

2. 表面活性剂用量对吸收率的影响

在空速为 0.1m/s、室温下,在相同浓度的尿素溶液中加入不同量的浓度为 10% (重量) 的混合型表面活性剂 A-912,试验其用量对吸收率的影响,结果见表 2。

表 2 表面活性剂 A-912 用量与 NO_x 吸收率的关系

NO_x 浓度 (ppm)		表面活性剂用量 (mL)	泡沫床层高度 (mm)	吸收率 (%)
入口	出口			
3529	2245	0	0	30.4
3678	1229	0.5	400	66.6
3681	854	1.0	600	76.8
3380	774	1.5	700	77.1
3457	607	2.0	700	82.4
3830	701	2.5	700	81.7
3172	488	3.0	700	84.6
3749	659	4.0	700	82.4
3667	622	5.0	700	83.0
3623	501	6.0	700	86.2

实验结果表明,当表面活性剂用量在 0—1ml 范围内,塔内即能形成一定高度的稳定

的泡沫床层,吸收率亦直线上升。表面活性剂继续增加,吸收率变化不大。

3. 混合型表面活性剂 A-912 对净化 NO_x 的效果

在对不同种类表面活性剂进行筛选实验的基础上,认为以自行复配的混合型表面活性剂 A-912 用于本吸收系统,效果较为满意。

在空速为 0.1m/s、室温下,在 2000ml 尿素吸收液中加入浓度为 10% (重量)的 A-912 水溶液于图 2 装置中,通入含 NO_x 的空气。形成的床层高度为 700—800mm,全塔

表 3 含 A-912 的尿素溶液处理 NO_x 废气的部分数据

NO_x 浓度 ppm		吸 收 率 (%)
入 口	出 口	
3995	529	86.7
4406	485	92.3
4465	226	94.9
5614	578	89.7
6354	409	93.5
6593	353	94.6
7140	399	94.4
平 均 值		92.3

气体压力损失为 2800Pa。测不同的 NO_x 入口浓度对吸收率的影响,其部分实验结果如表 3。

由表 3 可见,入口气中 NO_x 浓度增加并不降低 NO_x 的吸收率。其入口浓度在 4000—7000ppm 范围内变化,平均吸收率为 92.3%。

小 结

1. 应用泡沫法处理工业废气,具有高效、

快速、专一等优点。其关键是需要寻找一个理想的表面活性剂,使其在气体吸收过程中,能得到一个起泡容易、消泡快、气泡分散度大、持液量多的泡沫床层,以增大气-液接触面积和湍动程度。理想的表面活性剂形成的气泡液膜能促进被净化组份(如 NO_x)由气泡内相向液膜的迁移,使其选择性和通量发生突跃性的提高,从而大大加快膜相化学反应的速度、提高吸收率。本文提出的 A-912 混合型表面活性剂能达到上述要求。

2. 本文提出使用尿素作为吸收液,吸收过程无有毒成份产生,生成产物均为气体,只要定期向吸收液中补充固体尿素和极少量的表面活性剂,即可维持较长时间的操作,无二次污染。

3. 本流程是利用表面活性剂降低吸收液的表面张力,在气流作用下,将吸收液抽提向上并与气体混合形成泡沫床层进行并流吸收,气泡破裂排出的吸收液利用位差自动回流。在塔内循环使用,省去了传统的吸收操作中用泵循环吸收液的工序,节省了能源、缩短了流程和设备投资。由于传质是在泡沫层内进行,对设备结构要求不高,适合于中、小型工厂及电镀车间 NO_x 的治理。

参 考 文 献

- [1] 张瑞华,液膜分离技术,342—352 页,江西人民出版社,南昌,1982 年。
- [2] 赵国玺,表面活性剂物理化学,北京大学出版社,北京,1984 年。
- [3] Fukui Suguru, C. A., 82, 47675 (1975).
- [4] 郑华,张志杰,环境科学,2(1), 58—61(1981).
- [5] 王兆熊,化工环境保护和三废治理技术,496—504 页,化学工业出版社,北京,1984 年。
- [6] 高谦礼,石油炼制, (11), 57—59(1981).
- [7] 污染源统一监测分析方法编写组,污染源统一监测分析方法(废气部分),16 页,50—52 页,技术标准出版社,北京,1983 年。