



移动扫码阅读

张海杰, 寿登, 成卓韦, 等. *N,N*-二甲基酰胺水溶液吸收气态甲苯实验研究 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(2): 182-191.

ZHANG Haijie, SHOU Deng, CHENG Zhuowei, et al. Adsorption of Gaseous Toluene by an Aqueous *N,N*-Dimethylformamide Solution: An Experimental Study [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(2): 182-191.

N,N-二甲基酰胺水溶液吸收气态甲苯实验研究

张海杰¹, 寿登², 成卓韦^{2,*}, 宋万康²

(1. 浙江环耀环境建设有限公司, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 湖州 313200)

摘要: 合成革行业排放的有机废气主要成分为 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 并伴有少量甲苯、丁酮和乙酸乙酯等化合物。传统处理方法通常依赖水吸收工艺, 该工艺会产生富含 DMF 的水性吸收液。系统探讨了 DMF 水溶液作为吸收剂, 利用填料塔对疏水性甲苯的吸收性能。研究表明, 添加 DMF 显著增强了甲苯与吸收剂基质之间的相互作用。基于密度梯度理论(DGT)的分析显示, 甲苯与水或甲苯与 DMF 之间的相互作用较弱, 而 DMF 与水之间存在强氢键。因此, 添加 DMF 可有效增强甲苯与吸收剂分子间的相互作用, 从而实现甲苯的高效吸收和资源回收。在动态吸收实验中, 40% DMF 吸收剂的吸收效率达到 32.0% 时, 去离子水仅为 12.7%, 40% DMF 吸收剂的吸收效率比去离子水提高了 2.5 倍。停留时间和液气比对 DMF 水溶液的甲苯吸收效率有显著影响。停留时间从 10 s 增加到 25 s, 在 30 min 的操作时间内, 吸收效率从 10.0% 提升至 24.0%。系统在液气比为 15 L/m³ 时达到峰值吸收性能, 最大效率为 24.3%。此外, 30% DMF 水溶液对甲苯的饱和吸收量为 14 mg/L, 其准亨利定律常数远小于水中的对应值, 进一步验证了 DMF 在甲苯吸收中的增强作用。通过加热蒸馏, 甲苯可从 DMF 吸收剂溶液中高效回收, 并且吸收剂再生后几乎保持初始的甲苯吸收能力。在 50 °C 的解吸温度下, 甲苯的解吸效率达到 91.2%。经过 8 次连续的吸附-解吸循环, DMF 溶液对甲苯的吸收饱和容量仍然稳定。这些发现证实了利用 DMF 水溶液有效吸收低浓度甲苯废气的可行性, 并揭示了该技术在处理难水溶性挥发性有机物的实际应用潜力。

关键词: 合成革; 有机废气; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF); 水吸收; 甲苯吸收剂; 挥发性有机化合物(VOCs)

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)02-0182-10

Adsorption of Gaseous Toluene by an Aqueous *N,N*-Dimethylformamide Solution: An Experimental Study

ZHANG Haijie¹, SHOU Deng², CHENG Zhuowei^{2,*}, SONG Wankang²

(1. Zhejiang Huanyao Environmental Construction Co., Ltd., Hangzhou 310014, China;

2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Huzhou 313200, China)

Abstract: The synthetic leather industry emits organic waste gases predominantly composed of *N,N*-dimethylformamide (DMF), with trace amounts of toluene, butanone, and ethyl acetate as secondary components. Conventional treatment methods rely on water absorption processes, which generate aqueous absorbent solutions enriched with DMF. This study systematically investigates the absorption

收稿日期: 2024-01-25

修回日期: 2024-03-02

接受日期: 2024-03-05

DOI: 10.20078/j.ep.20240405

基金项目: 浙江省科技计划资助项目(2022C03073); 浙江省生态环境科研和成果推广资助项目(2021HT0009)

第一作者: 张海杰(1980—), 男, 浙江杭州人, 高级工程师, 主要研究方向为大气污染控制。E-mail: 20214725@qq.com

*通讯作者: 成卓韦(1982—), 男, 浙江杭州人, 教授, 主要研究方向为大气污染控制。E-mail: zwcheng@zjut.edu.cn

efficiency of hydrophobic toluene in DMF aqueous solutions using a spray-packed column, focusing on the characteristics of exhaust gas components. Through molecular interaction analysis (DMF-toluene-water ternary system) and experimental validation, we demonstrate that DMF addition significantly enhances intermolecular interactions between toluene and the absorbent matrix. Analysis based on density gradient theory (DGT) reveals that only weak interactions exist between toluene and water molecules or between toluene and DMF molecules, whereas strong hydrogen bonding is present between DMF and water molecules. Therefore, the addition of DMF to an aqueous solution enhances the intermolecular interactions between toluene and the absorbent, enabling efficient absorption and resource recovery of toluene. Experimental results indicate that DMF enhances the interaction force between toluene and the absorbent. In dynamic absorption experiments, the absorption efficiencies of 40% DMF absorbent and deionized water were 32.0% and 12.7%, respectively, representing a 2.5-fold increase in absorption efficiency. Residence time and liquid-to-gas ratio significantly influenced the toluene absorption efficiency of the DMF aqueous solution. Increasing the residence time from 10 s to 25 s improved the absorption efficiency from 10.0% to 24.0% over a 30-minute operational period. Additionally, the system achieved peak absorption performance at a liquid-to-gas ratio of 15 L/m³, with a maximum efficiency of 24.3%. The saturated absorption capacity of toluene in the 30% DMF aqueous solution was 14 mg/L. The quasi-Henry's law constant of toluene in the 30% DMF aqueous solution was significantly lower than that in water, further confirming the enhancement effect of DMF on toluene absorption. Heating distillation at 50 °C efficiently recovered toluene from the DMF absorbent solution, and the regenerated absorbent retained nearly the same initial toluene absorption capacity. At a desorption temperature of 50 °C, the desorption efficiency of toluene reached 91.2%. Remarkably, the absorption saturation capacity of the DMF aqueous solution for toluene remained stable without significant degradation even after 8 consecutive adsorption-desorption cycles. These findings systematically demonstrate the feasibility of utilizing DMF aqueous solutions for the effective absorption of low-concentration toluene emissions, supported by comprehensive theoretical analysis and extensive experimental investigations. Moreover, they highlight the significant potential of this approach for practical applications in treating low-water-solubility volatile organic compounds (VOCs).

Keywords: Synthetic leather; Organic waste gas; *N, N*-dimethylformamide (DMF); Water absorption; Toluene absorbent; VOCs

0 引 言

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是指在常温(293.15 K)和常压(101.325 kPa)下 Reid 蒸汽压超过 10.3 Pa 的有机化合物。VOCs 的人为来源主要是工业来源,如化学工业、造纸工业、石油加工以及金属冶炼等^[1-2]。现代工业的快速发展使得工业 VOCs 排放量不断增加。VOCs 的治理已成为研究者关注的热点。聚氨酯是生产合成革的重要原料。聚氨酯合成革生产过程中,大量含有 VOCs 的废气被排放到环境中,主要是 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),以及甲苯、丁酮、乙酸乙酯等^[3-4]。

源头控制和末端治理是控制和减少 VOCs 的 2 个主要方向。末端治理方法主要包括吸收、吸附、低温冷凝、催化氧化以及生物处理等。吸收法工艺简单、投资少、运行成本低,被认为是去除 VOCs 的主流技术之一。吸收法通常在常温常压下操作,因此是一种低碳处理技术,与碳达峰、碳中和目标一致。其中水是主要的亲水性 VOCs 吸收剂,VOCs 可以快速从气相转移到液相。吸收剂与污染气体之间的相互作用力是决定吸收效果的最关键因素。为了获得更高的吸收效率,在工业废气处理中经常使用具有较大接触表面积填料塔和塔盘。此外,对于疏水性 VOCs 吸收的研究中,众多学者对有机溶剂吸收疏水性 VOCs 的性

能进行了相关研究^[5]。几种常见的有机溶剂已被用于疏水性 VOCs 的吸收研究中,如硅油、植物油、润滑油、柴油、*N,N*-二乙基羟胺(DEHA)、邻苯二甲酸烷基酯和己二酸烷基酯^[6]。田臣夕等^[6]研究了硅油类物质对苯基有机物的吸收,研究结果显示其对于苯和甲苯均有较好的吸收效果。其中苯甲基硅油对苯和甲苯的饱和吸收量分别达到 517.00 mg/L 和 488.00 mg/L。LI 等^[7]报道了 *N,N*-二甲基环己胺作为亲水性溶剂对甲苯的吸收性能可达到 90% 以上;BIARD 等^[8]研究了 PDMS 50 (一种硅油)和 DEHA 作为异丙醇、丙醇和甲苯重溶剂的吸收性和去除效率,其中甲苯去除效率高达 90%。研究表明,加入亲水性有机物可以提高吸收系统中疏水性 VOCs 的吸收效率。有机吸收剂需要具备以下特性:(1)低黏度、高扩散系数和高沸点;(2)低蒸气压,减少吸收剂的汽提损失;(3)对吸收质的吸收容量大;(4)低成本;(5)无毒性或爆炸风险^[9-10]。然而,上述一些比水重的有机溶剂吸收剂不能同时满足这些要求。因此,需要开发具有高吸收效率、低成本、几乎无污染、使用简单、易于回收的新型吸收剂。

聚氨酯合成革行业的废气中含有较高浓度的 DMF,通常采用水吸收法处理这类废气,由此产生了含 DMF 的水性吸收剂。本研究考察了 DMF/水体系吸收甲苯的可行性,主要内容如下:(1)利用量子化学软件模拟了甲苯在 DMF/水吸收体系中分子间作用力的类型和大小;(2)考察了 DMF 体积分数、液气比、停留时间对甲苯吸收效率的影响,并基于双膜理论和亨利定律,利用零级动力学

模型进行了动力学模拟;(3)对比了甲苯在 DMF 水溶液和水中的饱和吸收及吸收剂再生。本研究采用实验和数值分析相结合,旨在对 DMF/水吸收体系吸收甲苯性能进行全面探究,进而揭示增强吸收的机制。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验试剂:甲苯(C_7H_8 ,分析纯 AR)、DMF(C_3H_7NO ,分析纯 AR)均购买于上海凌峰化学试剂有限公司。

实验仪器:气相色谱仪(6890N,Agilent Technologies)、顶空气相色谱仪(7890B,Agilent Technologies)、质量流量控制(D07,北京七星华创电子股份)、流量显示器(D08-3F,北京七星华创电子股份)、空气采样器(TMP-1500,常州亿通分析仪器制造有限公司)。

1.2 实验装置

本实验采用的吸收装置如图 1 所示,主要包括气体分配系统、吸收系统和分析系统 3 部分。气体经空气压缩泵、质量流量计进入装有分析纯甲苯溶液的储罐进行甲苯汽提。生成的甲苯气流进入混气罐,与通过混气罐内另一管道的空气以不同的比例充分混合,产生不同浓度的含甲苯模拟废气。浓缩后的甲苯废气进入喷淋填料塔。填料选用波纹金属丝网,比表面积 $500\sim 700\text{ m}^2/\text{m}^3$ 。进风口位于喷淋填料塔的底部,喷淋口位于喷淋填料的上部,气流与喷淋液反向接触,水泵控制喷淋流量。

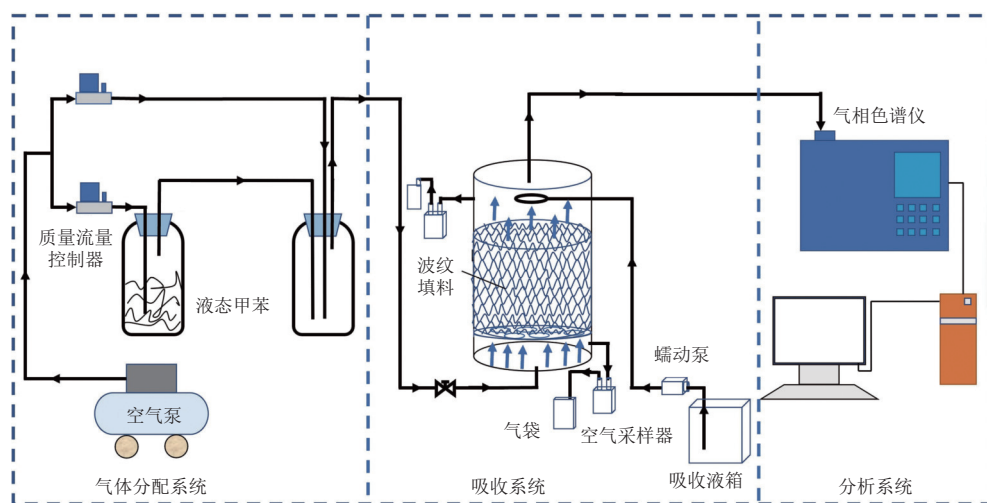


图 1 喷淋吸收系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of spray absorption system

1.3 实验方法和理论计算

1.3.1 实验方法

在 25 L 水槽中配制 6 L 不同体积分数(10%、20%、30%、40%)的 DMF 溶液, 甲苯废气入口流量为 0.5 m³/h, 喷淋量为 125 mL/min。采用气体采样器采集气囊内反应器进出口气体, 采样时间均为 5 min, 采样流速为 500 mL/min, 采样频率为 6 次, 总采样时间为 30 min。

将取样气袋中的甲苯浓度记录为反应器入口和出口处的甲苯浓度。吸收剂(DMF 水溶液和水)中甲苯的吸收率(η)计算如式(1):

$$\eta = (C_{\text{inlet}} - C_{\text{outlet}}) / C_{\text{inlet}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为甲苯的吸收率, %; C_{inlet} 为甲苯进口浓度, mg/m³; C_{outlet} 为甲苯出口浓度, mg/m³。

本研究采用气相色谱法分析气相甲苯浓度。采用 Agilent 6890N 型气相色谱仪(Agilent, USA), 配置 HP-INNOWAX 型毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.5 μ m), 其余色谱条件设置: 进样口温度为 200 $^{\circ}$ C; 色谱柱的温度为 150 $^{\circ}$ C; 分流比为 10 : 1; 载气为 N₂, 恒定压力模式, 气体流量为 4 mL/min; 氢离子火焰检测器(FID)的温度为 250 $^{\circ}$ C, H₂ 流量为 30 mL/min, 空气流量 250 mL/min, 尾吹 N₂ 流量为 30 mL/min; 进样模式为手动进样, 气体进样量为 0.8 mL。

采用顶空气相色谱法分析液相甲苯浓度。采用 Agilent 7890B 型气相色谱仪(Agilent, USA) 和 Agilent 7697A 型顶空进样器(Agilent, USA), 气相色谱仪中配置 HP-INNOWAX 型毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.5 μ m)。其他色谱条件设置: 进样口温度为 200 $^{\circ}$ C; 色谱柱的温度为 150 $^{\circ}$ C; 分流比为 10 : 1; 载气为 N₂, 恒定压力模式, 气体流量为 4 mL/min; FID 的温度为 250 $^{\circ}$ C, H₂ 流量为 30 mL/min, 空气流量 250 mL/min, 尾吹 N₂ 流量为 30 mL/min。顶空进样器参数设置为加热箱温度为 60 $^{\circ}$ C, 定量环温度为 110 $^{\circ}$ C, 传输线温度为 110 $^{\circ}$ C, 样品瓶平衡 30 min, 进样持续时间 0.5 min, 循环时间 1 min, 样品瓶采用恒定流量模式, 填充流量为 50 mL/min, 压力 103.4 kPa, 保持时间 0.25 min。

1.3.2 理论计算

约化密度梯度(Reduced Density Gradient, RDG)分析需要应用 4 个软件相互协作: GaussView 5.0、Gaussian 09、VMD 和 Multiwfn。GaussView 5.0 用于构建需要考察的分子体系, 也可以查看经 Gaussian 09 计算优化后的分子构

型。Gaussian 09 可以优化 GaussView 5.0 构建的分子体系, 同时输出 Multiwfn 计算所需的波函数文件。VMD 可以将 Multiwfn 计算得到的格点文件可视化。Multiwfn 进行主要的 RDG 分析计算, 即约化密度梯度函数的理论计算, 是由北京科音自然科学研究中心的卢天主导开发的量子化学波函数分析程序。Multiwfn 功能强大, 计算结果可靠, 超过 8 000 篇研究论文使用该软件进行量子化学计算, 其计算结果被领域内顶尖刊物认可。因此, 使用该软件进行 RDG 分析计算具有高度的可靠性。

RDG 分析的主要步骤如下: 在 GaussView 中构建 DMF-甲苯分子体系以及水-甲苯分子体系。然后在 Gaussian 中输入构建的分子体系文件进行构型优化, 为确保计算结果的可靠性, 选择使用的泛函和基组为 b3lyp/6-311+g(d), 同时加上 DFT-D3 色散校正。之后将输出的文件转换为 Multiwfn 可读的后缀为 .fchk 文件, 文件的格式转换可以利用 Gaussian 中 Utilities 菜单的 FormChk 程序实现。接着将输出的 fchk 格式的文件导入 Multiwfn 中, 在 Multiwfn 操作界面输入相关程序命令代码即可得到所需计算结果。

2 结果与讨论

2.1 分子间相互作用分析

2.1.1 弱相互作用分析

RDG- $\rho(r)$ 散点图可用于分析混合系统中的弱相互作用力。分子间相互作用与其电子密度有关。根据 RDG- $\rho(r)$ 散点图中电子密度梯度峰的位置, 判断分子之间是否发生非共价相互作用力^[11-12]。图 2(a)所示, 在甲苯-DMF 分子体系中, 右下角的点即 $\rho(r) > 0.25$ 的区域对应于 C—H 共价键。因为共价键在电子密度中有一个特征鞍点, 也称为键合临界点。此时对应 RDG 值接近 0。图 2(a)中左上角点的区域即 $\rho(r) < 0.05$ 的区域, 对应电子密度小, 密度梯度大, 称为密度梯度的指数衰减尾部。在此区域出现一个或多个尖峰说明分子间存在非共价相互作用。这是因为密度梯度的变化主要发生在 2 个单体间的低密度区域, 在分子间复合物形成时, 密度梯度将从单体中非常大的值变为接近 0。

基于上述理论, 甲苯-DMF 体系在 $\rho(r) < 0.05$ 区域出现了 2 个尖峰, 说明甲苯-DMF 间存在非共价相互作用。同样, 如图 2(b)所示, 甲苯-水体

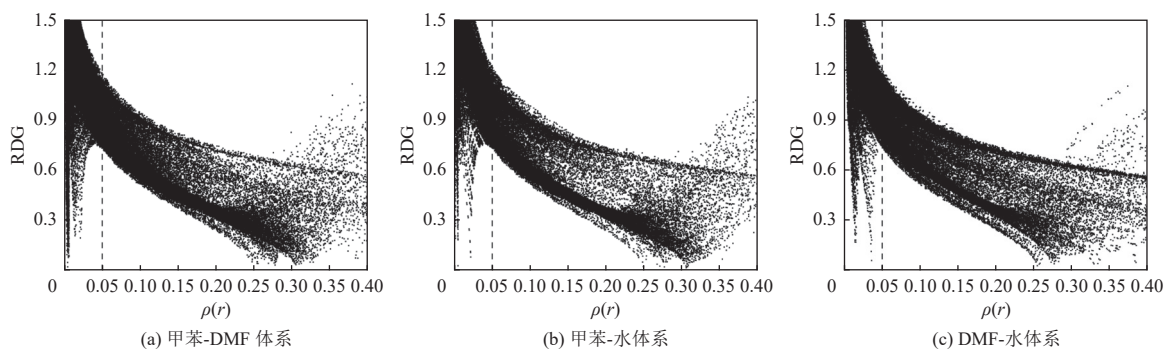


图 2 不同体系下的 RDG- $\rho(r)$ 散点图

Fig. 2 RDG- $\rho(r)$ scatter plots of different systems

系在 $\rho(r) < 0.05$ 区域出现了 2 个尖峰, 说明 DMF-水间存在非共价相互作用。如图 2(c) 所示, DMF-水体系在 $\rho(r) < 0.05$ 区域也存在尖峰, 并且可以明显看到其中一个尖峰出现在接近 $\rho(r) = 0.05$ 的位置, 说明在 DMF-水中存在强度介于共价键和非共价键之间的相互作用力。因此, 在甲苯-DMF 体系、甲苯-水体系和 DMF-水体系中都存在非共价相互作用, 其中 DMF-水体系中的非共价相互作用强度更大。非共价相互作用的类型多样, 包括范德华力、氢键、卤键和静电力等, 因此需要进一步分析各体系内非共价相互作用的类型、大小等。

2.1.2 弱相互作用力类型和强度

为深入分析非共价相互作用的类型、大小等, 对电子密度的拉普拉斯算子进行分析, 绘制 RDG- $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 散点图。因原子核处的电子密度达到了局部最大值, 此时密度二阶导矩阵的 3 个特征值 λ_1 、 λ_2 和 λ_3 都为负值, 说明在共价相互作用时, 拉普拉斯算子以负贡献占主导地位。相反, 对于弱

相互作用, 拉普拉斯算子由正贡献支配。同时通过 λ_2 的正负值可以判断键合相互作用或非键合相互作用。因此, RDG- $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 散点着色图可以直观反映弱相互作用力的性质, 定性描述相互作用力的类型和强度。如图 3(a) 所示, 在蓝色区域没有观察到尖锐的峰 ($-0.05 < \text{sign}(\lambda_2)\rho < -0.02$), 表明分子之间不存在强相互作用, 例如 DMF 和甲苯之间的氢键。绿色区域 ($-0.02 \sim 0.01$) 出现多个尖峰, 表明 DMF 和甲苯之间存在弱分子间相互作用(如范德华力)。红色区域 ($0.01 \sim 0.03$) 出现 2 个尖峰, 表明可能体系内存在较强的排斥作用, $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 大于 0.02 的红色尖峰可能是因为甲苯稳定的苯环结构, 在环中心存在较强的位阻效应, 但是位阻效应产生的是一种分子内斥力, 不影响甲苯与 DMF 分子间的相互作用。位于 $0.01 \sim 0.02$ 处的红色尖峰可能是一种弱于位阻效应的排斥力。因此, 在 DMF-甲苯体系中存在以范德华力为主的弱相互作用力, 并且体系内不存在强相互作用力。

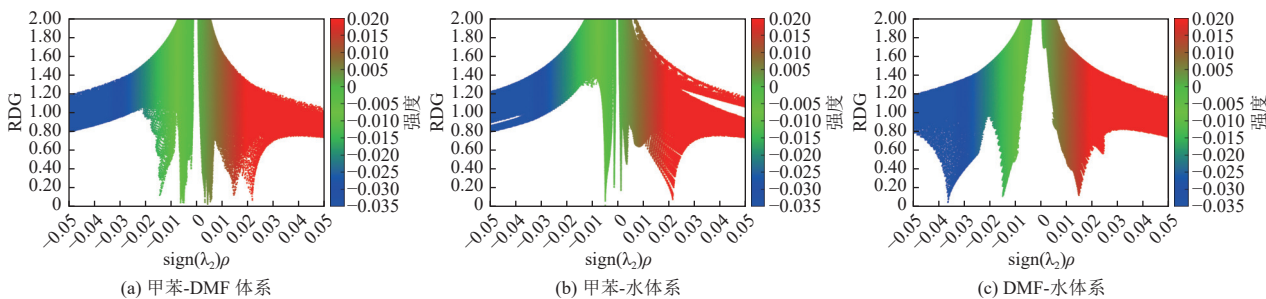


图 3 不同体系下的 RDG- $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 彩色填充散点图

Fig. 3 RDG- $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ color filling scatter plots of different systems

如图 3(b) 所示, 在甲苯-水体系中没有蓝色尖峰存在, 进一步表明甲苯与水之间不存在强相互作用。绿色区域 ($-0.02 \sim 0.01$) 出现多个尖峰, 表明 DMF 与甲苯之间的分子间相互作用较弱。在红

色区域存在一个大于 0.02 的尖峰, 因为体系中同样有甲苯存在, 这应该也是由环中心位阻效应产生的排斥力。从图 3(a) 和 3(b) 可以看出, 甲苯-DMF 体系中的弱相互作用应力大于甲苯-水体系

中的弱相互作用应力。红色区域(0.01~0.03)的峰值与甲苯-DMF 体系的情况类似。

如图 3(c)所示, DMF-水体系中存在蓝色的尖峰, 说明在 DMF 和水之间存在强相互作用力。蓝色尖峰出现在-0.04~-0.03 的位置, 根据其坐标的绝对值大小推测其强度远大于其他相互作用力。绿色区域(-0.02~0.01)出现尖峰, 表明分子间相互作用较弱。红色区域(0.01~0.03)出现尖峰, 应是一种强度弱于位阻效应的排斥力。通过比较这 3 个体系, 在甲苯存在的情况下, 红色区域(0.02~0.03)出现尖峰, 推测是苯环中心的位阻效应引起的相互排斥。当体系中存在 DMF 时, 蓝色区域(-0.02~-0.01)和红色区域(0.01~0.02)出现尖峰, 认为是 DMF 的添加造成的。在 DMF 水体系中, DMF 中的氧原子和水中的氢原子形成氢键, 这可能就是蓝色区域出现尖峰的原因。

2.1.3 可视化分析

通过对 RDG- $\rho(r)$ 和 RDG-sign(λ_2) ρ 散点图分析确定了体系内存在弱相互作用以及其类型, 但是弱相互作用与排斥力的强度、作用位置等都不能有效、直观地看出。利用 VMD 软件对输出文件进行可视化处理, 绘制各体系的 RDG 等势面图, 直观表示弱相互作用的产生位置、强度等(图 4)。对于吸收过程, 分子间的相互作用是影响吸收效果的重要因素。由于 DMF 和水之间存在很强的相互吸引力的氢键, DMF 可以与水混溶。水可以通过氢键结合 DMF, 使得 DMF 挥发减少。甲苯不溶于水, 水能够通过弱相互作用与甲苯结合, 吸收的甲苯迅速从水相中逸出。因此, 以水为吸收剂时, 甲苯的吸收效果往往较差。综合以上讨论, 水中添加 DMF 可以增加甲苯与混合溶液之间的吸引力强度, 从而增强吸收效果。因此, 预计 DMF 水溶液对难溶于水的甲苯有较好的吸收效果。

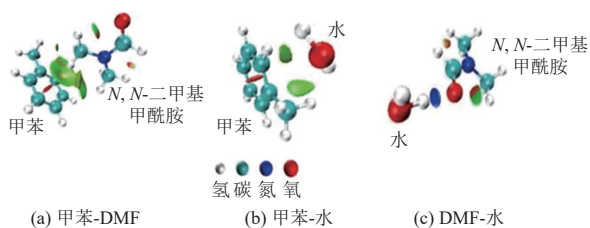


图 4 不同体系的 RDG 等势面填色图

Fig. 4 RDG equipotential surface color filling diagrams of different systems

2.2 甲苯吸收实验

上述理论分析表明 DMF 水溶液对气态甲苯具有更好的吸收效果。为验证理论分析的可靠性, 以 DMF 水溶液为吸收剂进行甲苯吸收实验, 探究工艺参数对甲苯吸收的影响, 验证 DMF 对水吸收增强作用。

2.2.1 工艺参数的影响

本实验考察吸收剂的浓度、停留时间以及液气比对于填料塔吸收甲苯的性能影响, 图 5(a)显示, 甲苯吸收效率随着溶液中 DMF 体积分数(0~40%)的增加而增加。不同体积分数的 DMF 水溶液(0、10%、20%、30% 和 40%)对甲苯的吸收效率分别为 12.7%、17.5%、20.7%、26.7% 和 32.0%。这种变化趋势表明添加 DMF 有利于甲苯在液相中吸收。此外, 通过静态顶空分析测定了 10%、20%、30% 和 40% DMF 水溶液中甲苯的准亨利定律常数(20 °C), 结果分别为 405、188、91 和 63 ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3$)/mol^[13]。此外, DMF 的使用成本比常用的吸收剂(例如硅油、变压器油)低。结合准亨利定律常数和吸收效率趋势分析, 系统吸收甲苯的阻力主要受液膜阻力的影响。气液传质过程中, 随着体系中 DMF 浓度的增加, 传质过程中液膜阻力的影响减小, 这得到了双膜理论和亨利理论的进一步支持^[14]。这些结果与 DUMONT 等^[15]研究结果一致, 他们确定了水/硅油系统中甲苯吸收效率与硅油量之间的关系。实验结果还证实, 添加有机液体降低了准亨利定律常数^[16]。较低的常数使得体积传质系数降低和吸收系统吸收效率提高。根据 2.1.2 节, DMF 与水或 DMF 与甲苯之间的弱分子间相互作用强于甲苯与水之间的分子间相互作用。因此, 在水中添加 DMF 可以增加弱分子间相互作用, 添加量越大, 相互作用越强。该理论分析与实验现象一致, 表明增加 DMF 体积分数可以增加甲苯吸收。此外, 还发现当 DMF 水溶液的体积分数从 30% 增加到 40% 时, 吸收效率增加的程度和准亨利定律常数降低的程度并不明显。因此, 基于上述结果, 本次研究中 DMF 体积分数设定为 30%。图 5(b)显示了停留时间对 30%DMF 水溶液的甲苯吸收效率的影响。系统中甲苯的吸收效率随着停留时间的增加而增加, 当停留时间从 10 s 增加到 25 s, 30 min 内甲苯的吸收效率从 10.0% 增加到 24.0%。LU 等^[17]在用硅油水乳液吸收甲苯的研究中报道, 增加停留时间将提高吸收效率。在短停留时间和高进气流速的

条件下, 气态甲苯与填料上液膜的接触机会减少, 极端状态下甲苯有可能不与吸收剂接触而被吹出反应器。液气比与吸收剂的吸收效率先呈正相关, 后呈负相关(图 5(c))。当液气比为 15 L/m³ 时, 吸收效率最高达到 26.4%。甲苯和 DMF 水溶液之间的传质是在填料上的液膜中进行。当流量一定时, 液气比由喷淋量控制。液气比越大, 喷淋量越大, 填料孔隙上液膜形成越快, 液膜更新频率越快。填料孔隙间液膜更新加快, 导致液膜中所含甲苯量减少。根据 2.1.2 节中的分子间相互作用分析, DMF 的添加可以增加较弱分子间相互作用。因此, 较大的液气比有利于甲苯的吸收。根

据双膜理论, 液膜主要控制气液传质阻力。主液相中甲苯含量降低, 气液相浓度差增大, 从而产生更大的传质驱动力。甲苯以较大的驱动力更有可能穿过液膜到达液相中。随着喷淋量的增加, 单位时间内流经填料的面积增大, 填料表面形成的液膜表面积增大。较大的表面积增加了气态甲苯与溶液中 DMF 的接触机会, 有利于吸收效率的提高。另外, DMF 水溶液的流速与甲苯和液膜的接触时间呈反比。随着 DMF 水溶液流量的增加, 甲苯与液膜的接触时间减少, 甚至可能存在 DMF 水溶液与甲苯没有发生传质过程, 导致吸收剂的吸收效率下降。

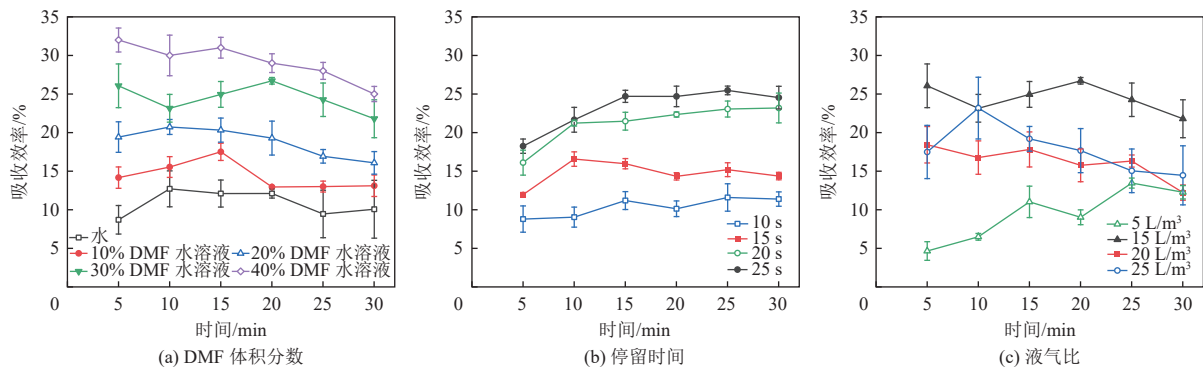


图 5 不同工艺参数下甲苯吸收效率

Fig. 5 Toluene absorption efficiency under different process parameters

2.2.2 动力学分析

为了进一步研究 DMF 水溶液参数条件对甲苯吸收效率的影响, 结合双膜理论和亨利定律建立了零级传质动力学模型。

如图 6 所示, 零级动力学模型拟合的 R² 接近 1, 这表明零级动力学模型对于动力学拟合最佳。图 6 显示了 DMF 体积分数、停留时间和液气比动力学拟合, 可以看出, 吸收效率与动力学常数在

多数情况下呈正相关关系。吸收效率与 k 呈正相关。动力学常数(k)表示单位时间内吸收剂吸收的甲苯量。从拟合结果来看, 随着 DMF 体积分数和吸收效率的增加, k 呈增加趋势。随着液气比从 15 L/m³ 增加到 20 L/m³, 甲苯吸收效率降低, k 值降低(从 0.008 4 到 0.006 3 mg·L⁻¹·min⁻¹)。然而, 当停留时间较长时, 吸收效率较高, 但 k 减小, 这可能是停留时间增加所致。虽然吸收甲苯总量

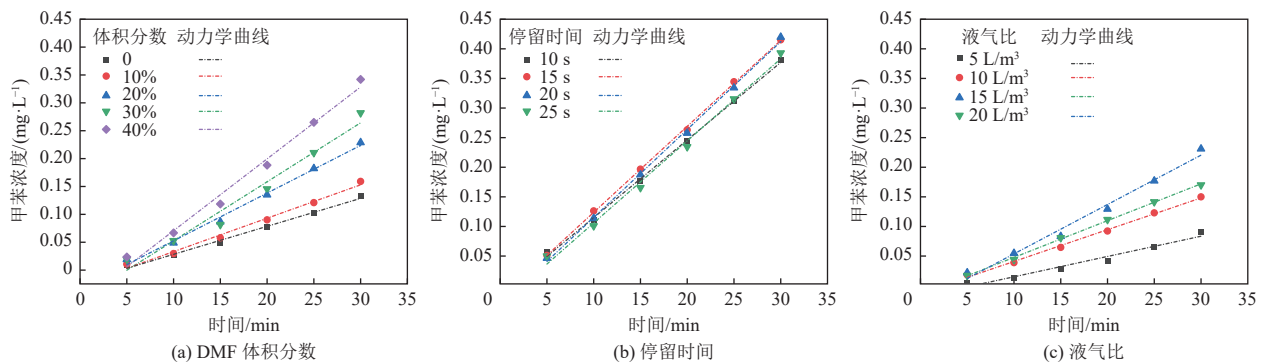


图 6 不同工艺参数的零级动力学拟合 DMF 体积分数、停留时间和液气比的零级动力学拟合

Fig. 6 Zero-order kinetic fitting of DMF volume fraction, residence time, and liquid-gas ratio for different process parameters

是增加的,但单位时间内甲苯吸收量并没有显著增加,因此拟合的 k 值没有显著变化,并且部分实验数据重叠。例如,当停留时间为 20 s 和 25 s 时,30 min 内甲苯的吸收量分别为 8.1 g 和 7.5 g; 相应的 k 分别为 $0.014\ 95\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $0.013\ 9\ 6\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.3 甲苯吸收的质量平衡

甲苯吸收的质量平衡有助于了解甲苯在气相和液相中分布的情况。

图 7(a) 为 6 L 纯水和 30%DMF 水溶液分别

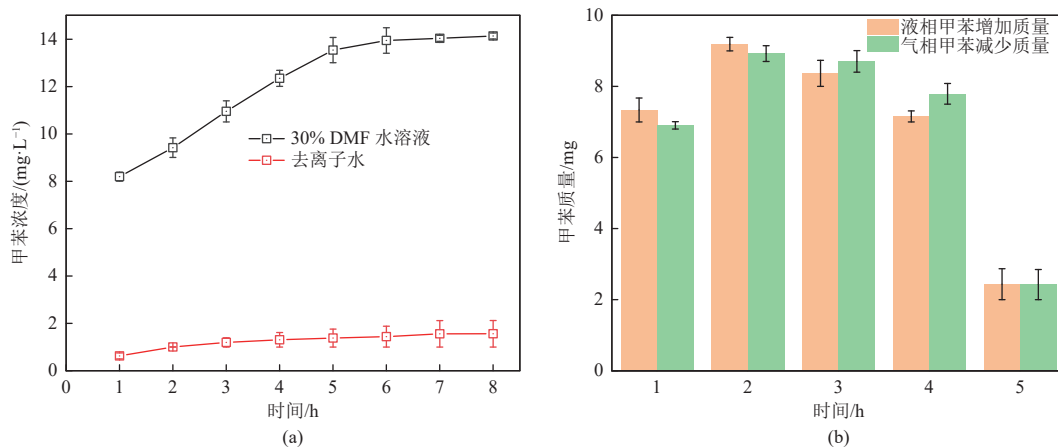


图 7 (a) 去离子水和 30%DMF 水溶液对甲苯的饱和吸收量, (b) 吸收过程中甲苯气相减少量和液相增加量

Fig. 7 (a) Saturated absorption of toluene by deionized water and 30% DMF aqueous solution. (b) Decrease of toluene in the gas phase and increase of toluene in the liquid phase through the absorption process

DMF 水溶液作为吸收剂,前 5 h 中每小时甲苯吸收量增加相似(约 1.3~1.4 mg/L),接近饱和状态后,吸收剂的吸收性能显著降低,并且从 6~7 h 甲苯吸收量的增加仅为前 1 h 测定增加的一半。图 7(b) 表明气相和液相之间的甲苯吸收达到接近平衡状态。具体地,气相中甲苯的减少等于液体甲苯的增加。在 5 h 内甲苯的总吸附量为 34.49 mg,而气相中甲苯的减少量为 34.74 mg,二者之间的差异为 0.25 mg。

2.4 可重复使用性能和甲苯回收

吸收剂的可重复使用性对工业实际应用非常重要^[18]。为考察 DMF 水溶液加热解吸回收甲苯并重复使用的可行性,研究不同温度条件下对 DMF 水溶液中甲苯解吸的影响。在 30%DMF 水溶液中,甲苯初始浓度为 11 mg/L,在 30、40、50、60 °C 条件下解吸 30 min,结果如图 8 所示。

从图 9 可知,甲苯的解吸效率随着时间的变化而增加,但增加的幅度随着时间的变化而减少。以 50 °C 为例,5、10、15、20、25 和 30 min 甲苯的

连续监测 8 h 对于气态甲苯吸收量变化。纯水在 4 h 内达到吸收饱和,达到 1.3~1.4 mg/L。相同实验条件下,30%DMF 水溶液得到饱和甲苯吸收量约为 14 mg/L,约为去离子水 9 倍。因此,添加 DMF 增加了吸收剂对甲苯的溶解度,提高了吸收剂的饱和吸收能力,延长了使用时间。较长的吸收剂使用寿命可以减少吸收剂更换的频率,从而可以降低运营成本和减轻对环境造成的二次污染。进一步分析,当吸收剂未达到饱和值时,如图 7(a) 所示,吸收剂的吸收性能没有明显下降。

解吸率分别为 25.4%、46.4%、65.5%、80.0%、87.3% 和 91.2%。随着解吸时间的增加,单位时间内解吸增加量越来越小,这是因为溶解的甲苯量越来越少,使得解吸出的甲苯量减少。解吸温度为 30~60 °C 时,30 min 时液相中甲苯浓度分别为

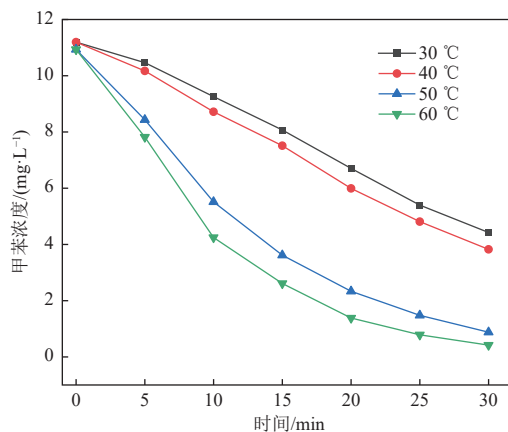


图 8 不同解吸温度下液相中甲苯浓度曲线

Fig. 8 Curve of toluene concentration in liquid phase under different desorption temperature

4.42、3.82、0.87 和 0.42 mg/L, 解吸效率分别为 60.5%、65.8%、91.2% 和 96.2%。相比之下, 吸收剂中 DMF 的体积仅减少了 2.4%、2.6%、2.9% 和 3.1%。与甲苯减少相比, DMF 的减少可以忽略不计。由于甲苯和 DMF 的饱和蒸气压以及与水的弱分子间相互作用不同(见 2.1 节), 甲苯易通过加热在短时间内从吸收剂中蒸发。加热温度对甲苯从 DMF 溶液中解吸最重要。当加热时间相同时, 温度越高, 解吸量越大, 且甲苯与水之间较弱的分子间相互作用强于甲苯与 DMF 之间的分子间相互作用。较高的加热温度可以更容易地破坏弱的分子间相互作用(例如范德华力), 促使甲苯更容易从吸收剂中解吸。但是, 更高的温度可能会消耗更多的电能。在额定加热功率 600 W、60 °C 条

件下, 甲苯解吸效率没有明显提高(仅提高了 5.0%), 但能耗却增加至 155.9 W/g(50 °C 下能耗 149.5 W/g)。此外, 当温度从 50 °C 升高到 60 °C 时, 解吸量增加仅为 0.045 mg, 而从 40 °C 升高到 50 °C 时解吸量增加了 0.295 mg。因此, 在 50 °C 下回收甲苯更为经济。与甲苯减少量相比, DMF 的减少量可以忽略不计, 实验结果证明 DMF 水溶液解吸后可再次作为吸收液使用。

在最佳条件下进行了一系列吸收回收实验, 包括饱和吸收和完全解吸。从最佳条件下的 8 次吸收和解吸循环的结果来看, DMF 溶液的甲苯饱和量并没有随着重复使用次数的增加而减少, 并且甲苯解吸量相似。因此, 50 °C 是回收甲苯和实现吸收剂再利用的最佳温度。

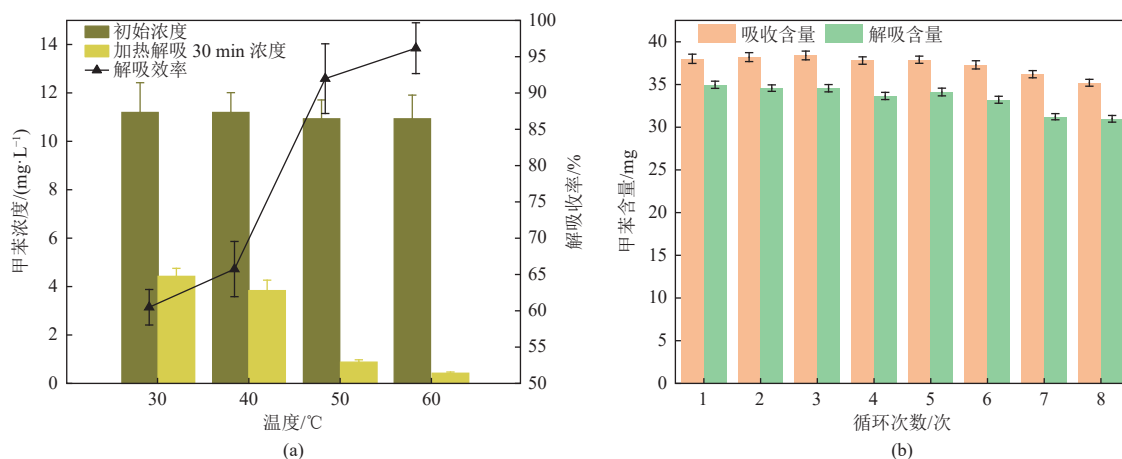


图9 (a)温度对甲苯从系统中解吸的影响, (b)反应器中的回收数对系统中甲苯解吸的影响

Fig. 9 (a) Effect of the temperature on the desorption of toluene from the system. (b) Effect of recovery number in reactor on toluene desorption in the system

3 结 论

本研究从理论基础和实验研究 2 方面论证了 DMF 水溶液吸收低浓度甲苯废气的可行性。主要结论如下。

(1) 密度梯度函数理论分析表明, 甲苯与水或甲苯与 DMF 之间仅存在弱相互作用, 而 DMF 与水之间存在较强的氢键, 因此在水溶液中添加 DMF 可以增强甲苯与吸收剂之间分子间相互作用的强度, 实现甲苯的高效吸收和资源回收。

(2) 动态吸收实验表明甲苯的吸收效率随着 DMF 体积分数的增加而增加, 其中 40% 的 DMF 水溶液和无 DMF 水溶液的吸收效率分别为 32.0% 和 12.7%, 吸收效率提高了 2.5 倍。

(3) 停留时间和液气比同样影响了 DMF 水溶

液对甲苯的吸收效率。停留时间从 10 s 增加到 25 s, 30 min 内甲苯的吸收效率从 10.0% 增加到 24.0%; 液气比为 15 L/m³ 时, 吸收效率最高达到 26.4%。

(4) 50 °C 是回收甲苯和实现吸收剂再利用的最佳温度。在最佳解吸浓度下, 甲苯解吸率为 91.2%, 循环使用 8 次后 DMF 溶液对甲苯的吸收饱和量无减少。

参考文献 (References):

- [1] 刘建军, 刘杨, 代雪静, 等. 工业企业有组织 VOCs 排放特征及治理技术探讨——以济南为例 [J]. 能源环境保护, 2021, 35(5): 81-87.
LIU Jianjun, LIU Yang, DAI Xuejing, et al. Discussion on emission characteristics and treatment technologies of orga-

- nized VOCs in industrial enterprises: Taking Jinan as an example[J]. *Energy Environmental Protection*, 2021, 35(5): 81-87.
- [2] LIU Yafei, SONG Mengdi, LIU Xingang, et al. Characterization and sources of volatile organic compounds (VOCs) and their related changes during ozone pollution days in 2016 in Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113599.
- [3] 韩高瑞, 余子睿, 刘映帆, 等. 合成革烫印挥发性有机物的催化燃烧技术研究 [J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(8): 980-984.
- HAN Gaorui, YU Zirui, LIU Yifan, et al. Research on catalytic combustion technology for stamping volatile organic compounds of synthetic leather[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(8): 980-984.
- [4] 徐佳琦, 王浙明, 宋爽, 等. 浙江省合成革行业挥发性有机物污染特征及排放系数 [J]. *环境科学*, 2019, 40(8): 3463-3469.
- XU Jiaqi, WANG Zheming, SONG Shuang, et al. Pollution characteristics and emission coefficients for volatile organic compounds from the synthetic leather industry in Zhejiang province[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(8): 3463-3469.
- [5] LHUISSIER M, COUVERT A, AMRANE A, et al. Characterization and selection of waste oils for the absorption and biodegradation of VOC of different hydrophobicities[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2018, 138: 482-489.
- [6] 田臣夕, 姜焱龙, 陈新, 等. 苯基有机物在硅油类溶剂上的吸收传质性能实验探讨 [J]. *当代化工*, 2022, 51(5): 1108-1112+1119.
- TIAN Chenxi, JIANG Yanlong, CHEN Xin, et al. Experimental study on the absorption and mass transfer properties of phenyl organic compounds in silicone oil solvents[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2022, 51(5): 1108-1112+1119.
- [7] LI Yingjie, CHANG Haiyu, YAN Hui, et al. Reversible absorption of volatile organic compounds by switchable-hydrophilicity solvents: A case study of toluene with *N,N*-dimethylcyclohexylamine[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(1): 253-264.
- [8] BIARD P F, COUVERT A, GIRAUDET S. Volatile organic compounds absorption in packed column: Theoretical assessment of water, DEHA and PDMS 50 as absorbents[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 59: 70-78.
- [9] 王语林, 袁亮, 刘发强, 等. 吸收法处理挥发性有机物研究进展 [J]. *环境工程*, 2020, 38(1): 21-27.
- WANG Yulin, YUAN Liang, LIU Faqiang, et al. Research process in absorption method for removal of volatile organic compounds[J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(1): 21-27.
- [10] GUILLERM M, COUVERT A, AMRANE A, et al. Toluene degradation by a water/silicone oil mixture for the design of two phase partitioning bioreactors[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25: 1512-1518.
- [11] JOHNSON E R, KEINAN S, MORI SÀNCHEZ P, et al. Revealing noncovalent interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(18): 6498-6506.
- [12] LU Tian, CHEN Feiwu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [13] SANDER R, ACREE W E, VISSCHER A D, et al. Henry's law constants (IUPAC Recommendations 2021)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2022, 94: 71-85.
- [14] BRUNEEL J, WALGRAEVE C, DUMORTIER S, et al. Increasing mass transfer of volatile organic compounds in air scrubbers: A fundamental study for different gas-liquid systems[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2018, 93(5): 1468-1476.
- [15] DUMONT E, DARRACQ G, COUVERT A, et al. VOC absorption in a countercurrent packed-bed column using water/silicone oil mixtures: Influence of silicone oil volume fraction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(1): 241-248.
- [16] LHUISSIER M, COUVERT A, KANE A, et al. Volatile organic compounds absorption in a structured packing fed with waste oils: Experimental and modeling assessments[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 238: 116598.
- [17] LU Tian, CHEN Qinxue. Interaction region indicator: A simple real space function clearly revealing both chemical bonds and weak interactions[J]. *Chemistry Methods*, 2021, 1(5): 231-239.
- [18] 应天彪, 张瑞娜, 刘华彦, 等. 离子液体体系吸收分离芳香族挥发性有机化合物的研究进展 [J]. *石油化工*, 2022, 51(12): 1465-1476.
- YING Tianbiao, ZHANG Ruina, LIU Huayan, et al. Ionic liquid system for absorption and separation of aromatic volatile organic compounds[J]. *Petrochemical Technology*, 2022, 51(12): 1465-1476.