

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.007

# 典型液体危化品吸附材料性能\*

宁伟婷<sup>1</sup>, 邹云飞<sup>1</sup>, 张德文<sup>2</sup>, 张攀攀<sup>1</sup>

(1. 水科运达交通科技开发(北京)有限公司, 北京 100088; 2. 交通运输部水运科学研究院, 北京 100088)

**摘要:** 目前用于典型液体危化品吸附的材料类型主要有树脂型和有机高聚物超细纤维型, 两种类型中分别选取甲基丙烯酸酯吸油树脂和聚丙烯纤维吸附材料, 对此两种吸附材料的吸附相关特性进行了对比实验研究, 包括吸附倍率与时间的关系、吸附选择性以及循环吸附/解吸特性等。结果表明, 两种吸附材料吸附甲苯的吸附平衡时间均为4 s左右, 其中聚丙烯纤维吸附材料的平衡吸附倍率为17.82 g/g, 为甲基丙烯酸酯吸油树脂的2.2倍; 两种吸附材料都具有较好的吸附选择性; 聚丙烯纤维吸附材料在吸附甲苯后能够通过挤压方式解吸附实现循环使用, 平均解吸率在80%以上; 甲基丙烯酸酯吸油树脂在吸附甲苯后无法通过挤压方式进行解吸附。实验结果将为基于吸附材料的水面液体危化品回收设备的研发奠定基础。

**关键词:** 吸附材料; 液体危化品; 吸附倍率; 吸附选择性; 吸附/解吸

**中图分类号:** TQ325.3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-3539(2017)12-0034-05

## Performance of Typical Liquid Hazardous Chemicals Adsorbents

Ning Weiting<sup>1</sup>, Zou Yunfei<sup>1</sup>, Zhang Dewen<sup>2</sup>, Zhang Panpan<sup>1</sup>

(1. Shuikeyunda Transportation Technology Development Co Ltd, Beijing, 100088, China;

2. China Waterborne Transportation Research Institute, Beijing, 100088, China)

**Abstract:** The main types of adsorbents used for typical liquid hazardous materials are resin and organic polymer superfine fiber at present. Methacrylate resin adsorbent and polypropylene fiber adsorbent were selected for the two types respectively. The adsorption performances of the two adsorbents were studied, including the relationship between adsorption ratio and time, adsorption selectivity and adsorption/desorption performance. The results show that the adsorption equilibrium time of toluene adsorbed by two adsorbents is about 4 s, and the equilibrium adsorption ratio of the polypropylene fiber adsorbent is 17.82 g/g, which is 2.2 times of that of the methacrylate resin adsorbent. Both of the adsorbents have good adsorption selectivity. The polypropylene fiber adsorbent can be recycled by extrusion after adsorption of toluene, and the average desorption rate is above 80%. The methacrylate resin adsorbent after the adsorption of toluene can't be desorbed by extrusion. The experimental results will lay a foundation for the development of liquid hazardous materials recovery equipment based on adsorbent.

**Keywords:** adsorbent; liquid hazardous chemical; adsorption ratio; adsorption selectivity; adsorption/desorption

随着液体危化品水上运输量的迅速增长, 船载液体危化品污染事故时有发生<sup>[1]</sup>。危化品泄漏事故会造成无可挽回的生态和环境灾难以及巨大的经济损失<sup>[2]</sup>。如2005年吉林石化公司双苯厂爆炸事故导致100 t苯类污染物流入松花江, 受污染的松花江水流过的江面总长度超过1 000 km, 使哈尔滨、佳木斯、俄罗斯的哈巴罗夫斯克等城市面临严重的生态危机<sup>[3]</sup>, 经过长达5年的治理, 松花江面的水质才基本达标。我国目前正面临愈加严峻的化学品污染事故风险, 中国水域可能是未来船舶危化品泄漏事故的多发区和重灾区<sup>[4]</sup>。相关调研发现, 危化品船事故已成为我国长江黄金水道面临的十大安全风险之首, 迫切需要展开对危化品水上泄漏后的应急处

置技术及装备研究。

使用吸附材料对水面泄漏的液体危化品进行吸附是常用的处置方法之一, 吸附材料也是国家溢油设备库重要的配置产品<sup>[5]</sup>。从20世纪60年代起人们就开始利用吸附材料进行水污染治理, 近年来, 化学合成类吸附材料由于其吸附选择性好、吸附能力突出得到了迅速发展。但目前该类吸附材料的应用形式主要是制成带状、片状等, 使用时通过人工方式进行布放和回收, 对泄漏的液体化学品的回收速

\* 国家科技支撑计划项目 (2015BAG20B03)

联系人: 宁伟婷, 副研究员, 主要从事水运行业安全、环保、工艺与装备研发工作

收稿日期: 2017-09-29

率和吸附材料的利用率均较低。

笔者所在项目组致力于开发一种基于吸附材料的水面液体危化品的连续化捕集回收设备用于水面液体危化品泄漏的应急处置。为了确定所研发设备的相关机构参数和结构形式,需要对有关吸附材料的使用性能进行相关实验研究,如吸附倍率与时间关系、吸附选择性以及解吸率等,同时通过实验选择适用的吸附材料作为水面液体危化品回收设备的载体。

## 1 吸附材料及原理

目前用于典型液体危化品吸附的材料类型主要为树脂型和有机高聚物超细纤维型。树脂型吸附材料是由亲油性单体在交联剂的交联作用下制得的高分子聚合材料,吸附树脂内部含有三维网状或微孔结构,具有良好的吸附性能。吸附树脂利用分子中存在的亲油基链段,在亲油基团的作用下与有机物等油性分子发生溶剂化作用,油性分子逐渐进入吸附树脂的网状多孔结构,吸附饱和后高分子链段开始慢慢回缩,最后达到吸附平衡<sup>[6-8]</sup>。

有机高聚物超细纤维型吸附材料是通过喷熔非织造技术或静电纺丝技术等方法将亲油疏水性的有机高聚物制成超细纤维,这些超细纤维的比表面积非常大,通过毛细吸附作用使得材料对于有机物等油性分子具有很好的吸附储存能力,同时纤维间纵横交错形成的网状结构也进一步提高了材料的吸附储存能力<sup>[9-10]</sup>。

## 2 试剂及原材料的选取

### (1) 试剂选取。

通过对 220 种常运液体危化品的水溶性分析可知,约 56% 的液体危化品不溶或微溶于水,另有 12% 仅为可溶于水。这些液体危化品中约有 60% 密度比水低,可视为漂浮型危化品<sup>[11]</sup>。从特征方面,甲苯属于漂浮型危化品;从运量方面,甲苯是基本的化工原料,也是我国液体危化品运输中运量最大的货物之一。因此典型液体危化品选取甲苯为例,其主要特征有:无色透明液体,易燃,密度 0.865 ~ 0.869 g/mL,不溶于水,能与乙醇、乙醚、三氯甲烷等有机溶剂互溶<sup>[12]</sup>。

### (2) 实验材料选取。

项目组实验所用的树脂型吸附材料选取甲基丙烯酸酯吸油树脂,以甲基丙烯酸十二酯和甲基丙烯酸己酯为基本单体,在共聚时加入功能单体、引发剂、交联剂,经悬浮聚合后形成吸油树脂,对树脂颗

粒进行熔融纺丝后再编织成海绵状树脂型吸附材料(下文中简称材料 a);有机高聚物超细纤维型吸附材料选取喷熔聚丙烯非织造布(下文中简称材料 b)。除吸附/解吸循环实验中取实验材料的规格尺寸为 100 cm × 50 cm 外,其余实验中材料的规格尺寸均为 10 cm × 10 cm。

## 3 实验部分

### 3.1 主要原材料

喷熔聚丙烯非织造布:PP-2 型,青岛华海环保工业有限公司;

甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸己酯:分析纯,深圳迈瑞尔有限公司。

### 3.2 主要设备及仪器

电子天平:KF-H2 型,中国凯丰集团;

防爆电机:YB160M1-2,11KW 型,无锡蓝海电机有限公司;

挤压辊(Ø200 mm × 1000 mm)、驱动系统、钢制水槽(1100mm × 800mm × 350mm):自制。

### 3.3 实验方法

#### a) 吸附倍率与时间关系的测定。

吸附倍率(g/g)是指吸附材料吸附液体危化品的质量与吸附材料自身质量之比。

为保证所研发的回收设备在单位时间内的回收量最大,需要根据吸附材料的吸附倍率与时间关系特性合理匹配设备上吸附带的运行速度。

试验方法:

①取 10 份实验材料,测量初始质量  $m_0$ (精确至 0.01 g),分别置于实验试剂中,在温度 23 ~ 27℃、常压(101.3 kPa)下静置  $t$  时间( $t$  分别取 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 s)后取出。

②将取出的实验材料置于滤网上,待不再有液体滴下时称重,记录实验材料重量  $m_n$ 。

③按照以上步骤,针对各实验材料在实验试剂中的吸附分别做 7 组平行实验。

结果计算:

实验材料吸附倍率  $S_n$ ,数值以 g/g 表示,按式(1)计算。

$$S_n = m_p / m_0 \quad (1)$$

式中,  $m_p$  为实验材料吸附的液体质量,数值以 g 表示,按式(2)计算:

$$m_p = m_n - m_0 \quad (2)$$

b) 吸附材料在甲苯/水混合物中的吸附比例测定。

试验方法:

①用量杯量取一定体积的实验试剂  $V_{01}$  和水  $V_{02}$ , 数值以 mL 表示, 倒入托盘中。

②在温度 23 ~ 27℃、常压 (101.3 kPa) 下将实验材料置于实验试剂与水的混合液体中充分接触后取出。

③将取出的实验材料置于滤网上, 将滤网置于托盘上方, 待不再有液体滴下时, 将托盘中的混合液体倒入量筒中, 待量筒中的混合液体静置分层后, 观察并记录量筒中的实验试剂体积  $V_{n1}$  和水体积  $V_{n2}$ 。

④按照以上步骤, 针对各实验材料在实验试剂中的吸附分别做 7 组平行实验<sup>[4]</sup>。

结果计算:

实验材料吸附实验试剂的倍率和吸附水的倍率比值  $k_n$ , 按式 (3) 计算。

$$k_n = S_1 / S_2 \quad (3)$$

式中,  $S_1$ ,  $S_2$  分别为实验材料吸附实验试剂和吸附水的倍率, 分别按式 (4)、式 (5) 计算。

$$S_1 = [(V_{01} - V_{n1}) \times \rho_1] / m_0 \quad (4)$$

$$S_2 = [(V_{02} - V_{n2}) \times \rho_2] / m_0 \quad (5)$$

式中:  $\rho_1$  和  $\rho_2$  分别为实验试剂和水的密度。

c) 吸附材料在甲苯中反复吸附 / 解吸循环测试。

试验方法:

①将甲苯试剂倒入钢制水槽中。

②取尺寸为 100 cm × 50 cm 的实验材料, 测量初始质量  $m_0$  (精确至 0.5 g), 置于钢制水槽中的实验试剂中, 在温度 23 ~ 27℃、常压 (101.3 kPa) 下静置, 与甲苯试剂充分接触后取出。

③将取出的实验材料置于滤网上, 待不再有液体滴下时称重, 记录实验材料质量  $m_{jn}$  (精确至 0.5 g)。

④将实验材料通过挤压辊挤压后称重, 记录实验材料质量  $m_{kn}$  (精确至 0.5 g)。

⑤重复步骤③和④各 40 次, 在此过程中如材料出现破损则停止实验。

⑥按照以上步骤, 针对各实验材料在实验试剂中的吸附分别做 3 组平行实验。

结果计算:

实验材料第  $n$  次吸附 / 解吸后的解吸率  $Q_n$  按式 (6) 计算。

$$Q_n = m_{qn} / m_{pn} \times 100\% \quad (6)$$

式中:  $m_{pn}$  为实验材料第  $n$  次吸附的试剂质量, 数值以 g 表示, 按式 (7) 计算。

$$m_{pn} = m_{jn} - m_0 \quad (7)$$

$m_{qn}$  为实验材料第  $n$  次解吸出的试剂质量, 数值以 g 表示, 按式 (8) 计算。

$$m_{qn} = m_{jn} - m_{kn} \quad (8)$$

## 4 结果与讨论

### 4.1 吸附甲苯倍率与时间的关系

材料 a 和材料 b 对甲苯试剂的吸附倍率与时间的关系如图 1 所示。由图 1 显示, 吸附初期, 两种吸附材料对甲苯的吸附倍率随吸附时间显著上升, 然后趋于平缓。材料 a 和材料 b 在 4 s 后基本达到吸附平衡。材料 b 的平衡吸附倍率达到 17.82 g/g, 材料 a 的平衡吸附倍率达到 7.98 g/g。结果表明, 材料 a 和材料 b 用于回收设备时, 设备运行参数以及相关结构设计使得吸附材料与水面液体危化品的接触时间约 4 s 左右可使设备的回收速率最优。

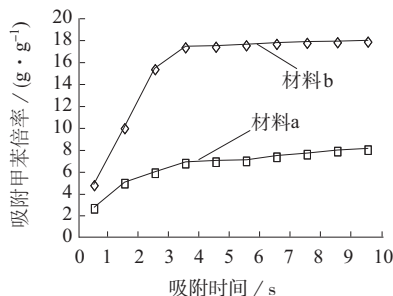


图 1 吸附甲苯倍率与吸附时间关系

### 4.2 吸附材料在甲苯 / 水混合物中的吸附比例

吸附材料 a 和吸附材料 b 在甲苯和水的混合液中的吸附比例实验记录见表 1 所示。可以看出, 材料 a 和材料 b 在 1 : 1 的甲苯与水的混合液体中, 吸附甲苯的倍率远高于吸附水的倍率, 说明两种材料都有很好的吸附选择性。其中, 材料 a 吸附甲苯的倍率为 7.61 g/g, 吸附水的倍率为 0.98 g/g; 材料 b 吸附甲苯的倍率为 16.64 g/g, 吸附水的倍率为 1.66 g/g。

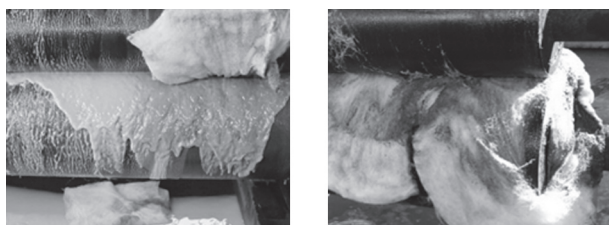
表 1 在甲苯 / 水混合液中的吸附比例

| 材料名称 | 吸附前甲苯体积 / mL | 吸附前水体积 / mL | 吸附后甲苯体积 / mL | 吸附后水体积 / mL | 材料原质量 / g | 吸附甲苯倍率 / (g·g⁻¹) | 吸附水倍率 / (g·g⁻¹) | 比例    |
|------|--------------|-------------|--------------|-------------|-----------|------------------|-----------------|-------|
| 材料 a | 200          | 200         | 126          | 192         | 8.17      | 7.61             | 0.98            | 7.77  |
| 材料 b | 200          | 200         | 57           | 188         | 7.22      | 16.64            | 1.66            | 10.01 |

### 4.3 吸附材料在甲苯中反复吸附 / 解吸循环

(1) 吸附材料 a 在甲苯中反复吸附 / 解吸循环实验。

吸附材料在甲苯试剂中的反复吸附 / 解吸循环实验中,材料 a 在实验初期就出现材料无法通过挤压辊、挤压后材料有胶状物析出,如图 2a 所示,材料变形严重等问题,如图 2b 所示。鉴于上述情况,材料 a 无法通过挤压实现解吸附,因此不适合项目组研发的回收设备使用。



(a) (b)  
a—胶状物析出;b—材料变形严重

图2 材料 a 在甲苯试剂中的吸附 / 解吸循环挤压实验

(2) 吸附材料 b 在甲苯中反复吸附 / 解吸循环实验。

吸附材料 b 在甲苯试剂中反复吸附 / 解吸循环后照片如图 3 所示,实验数据见图 4 和表 2。



图3 材料 b 通过挤压辊后解吸出甲苯试剂

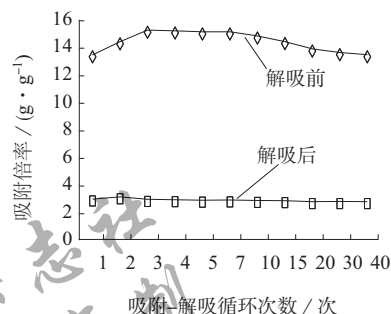


图4 材料 b 循环吸附 / 解吸甲苯试剂

表2 材料 b 在甲苯试剂中循环吸附 / 解吸实验数据

| 吸附 / 解吸循环次数 | 材料原质量 / g | 吸附后质量 / g | 解吸后质量 / g | 吸附量 / g | 解吸量 / g | 吸附倍率 / (g · g <sup>-1</sup> ) | 解吸倍率 / (g · g <sup>-1</sup> ) | 解吸率 / % |
|-------------|-----------|-----------|-----------|---------|---------|-------------------------------|-------------------------------|---------|
| 1           | 287.5     | 410.9.0   | 110.2.5   | 382.1.5 | 300.6.5 | 13.29                         | 10.46                         | 78.67   |
| 2           | 287.5     | 438.2.5   | 114.7.5   | 409.5.0 | 323.5.0 | 14.24                         | 11.25                         | 79.00   |
| 3           | 287.5     | 462.4.0   | 109.6.0   | 433.6.5 | 352.8.0 | 15.08                         | 12.27                         | 81.36   |
| 4           | 287.5     | 460.8.0   | 108.8.0   | 432.0.5 | 352.0.0 | 15.03                         | 12.24                         | 81.47   |
| 5           | 287.5     | 458.7.5   | 107.6.5   | 430.0.0 | 351.1.0 | 14.96                         | 12.21                         | 81.65   |
| 7           | 287.5     | 458.9.5   | 108.2.0   | 430.2.0 | 350.7.5 | 14.96                         | 12.20                         | 81.53   |
| 10          | 287.5     | 450.3.0   | 107.3.0   | 421.5.5 | 343.0.0 | 14.66                         | 11.93                         | 81.37   |
| 15          | 287.5     | 438.6.5   | 106.6.5   | 409.9.0 | 332.0.0 | 14.26                         | 11.55                         | 81.00   |
| 20          | 287.5     | 423.3.5   | 104.8.5   | 394.6.0 | 318.5.0 | 13.73                         | 11.08                         | 80.71   |
| 30          | 287.5     | 415.8.0   | 105.0.0   | 387.0.5 | 310.8.0 | 13.46                         | 10.81                         | 80.30   |
| 40          | 287.5     | 411.2.5   | 104.8.5   | 382.5.0 | 306.4.0 | 13.30                         | 10.66                         | 80.10   |

可以看出,材料 b 在循环使用 40 次后,吸附倍率和解吸倍率没有明显下降,吸附倍率维持在 13 倍以上,解吸倍率维持在 10 倍以上,平均解吸率在 80% 以上。因此,认为吸附材料 b 可制作成循环使用的吸附带,用于水面液体危化品连续化回收设备。

## 5 结论

(1) 材料 a 和材料 b 在吸附甲苯时都能在较短的时间内 (约 4 s) 达到吸附平衡,其中材料 b 的平衡吸附倍率为 17.82 g/g,高于材料 a 的平衡吸附倍率 7.98 g/g。

(2) 材料 a 和材料 b 在甲苯 / 水混合液体中吸附甲苯的倍率均远高于吸附水的倍率,两种材料都具有很好的吸附选择性,其中材料 b 吸附甲苯和水

的比例为 10.01 : 1,高于材料 a 吸附甲苯和水的比例 7.77 : 1。

(3) 吸附甲苯后,材料 a 无法通过挤压方式实现循环使用;材料 b 可通过挤压解吸方式实现循环使用,循环使用 40 次时,吸附倍率维持在 13 倍以上,解吸倍率维持在 10 倍以上,平均解吸率在 80% 以上。

综上所述,从吸附倍率与时间的关系、吸附选择性、反复吸附 / 解吸循环实验结果比较来看,聚丙烯纤维吸附材料 (材料 b) 在上述几方面的性能均优于甲基丙烯酸酯吸油树脂 (材料 a),因此笔者所在项目组研发的基于吸附材料的水面液体危化品回收设备拟采用聚丙烯纤维吸附材料作为设备载体。

## 参考文献

- [1] 王志霞. 船舶运输危险化学品水上泄漏应急处理研究[J]. 中国水运, 2013, 13(7):5-6.  
Wang Zhixia. Study on emergency treatment of hazardous chemicals leakage of marine transportation[J]. China Water Transport, 2013, 13(7):5-6.
- [2] 王海潮, 庞博. 长江危化品事故应急亟待加强[J]. 中国海事, 2016(6):10-13.  
Wang Haichao, Pang Bo. It is necessary to enhance emergency response on the dangerous chemical cargo accident at Yangtze River[J]. China Maritime Safety, 2016(6):10-13.
- [3] 范维澄. 公共安全科学导论[M]. 科学出版社, 2013.  
Fan Weicheng. Introduction to public safety science[M]. Science Press, 2013.
- [4] 陈兰芳, 王卿权. 船载危险化学品应急设备配备研究[J]. 中国水运, 2016, 16(11):159-161.  
Chen Lanfang, Wang Qingquan. Study on emergency equipment for shipborne hazardous chemicals[J]. China Water Transport, 2016, 16(11):159-161.
- [5] 邹云飞, 谢琛, 张德文. 溢油应急设备库现状及发展前景综述[J]. 环境工程, 2012(s2):427-429.  
Zou Yunfei, Xie Chen, Zhang Dewen. Status and prospect of oil spill equipment depots[J]. Environmental Engineering, 2012(s2):427-429.
- [6] 贺术, 张卫英, 翁森, 等. 苯类吸收树脂的制备及其吸收与释放动力学[J]. 石油化工, 2017, 46(3):338-343.
- He Shu, Zhang Weiying, Weng Sen, et al. Preparation of benzene-containing absorbent resins and their absorption and release kinetics[J]. Petrochemical Technology, 2017, 46(3):338-343.
- [7] 杨艳丽. 高吸油性树脂的研究进展[J]. 山东化工, 2015, 44(6):60-61.  
Yang Yanli. Research on high oil-absorbing resin[J]. Shandong Chemical Industry, 2015, 44(6):60-61.
- [8] 蒋军, 王刚, 路建美, 等. 高吸油性树脂的制备及其在环境污染处置中的应用进展[J]. 石油化工, 2012, 41(7):749-753.  
Jiang Jun, Wang Gang, Lu Jianmei, et al. Progresses in high oil absorption resin preparation and its application in environmental protection[J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(7):749-753.
- [9] 王文华, 邱金泉等. 吸油材料在海洋溢油处理中的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(7):151-154.  
Wang Wenhua, Qiu Jinquan, et al. Research progress on oil spill cleanup by oil sorbent material[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(7):151-154.
- [10] Wei Q F, Mather R R, Fotheringham A F, et al. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery[J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 46(6):780-783.
- [11] 陈顺杭. 水上危险化学品泄漏应急处置决策技术研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.  
Chen Shunhang. Research for emergency treatment decision-making technology in dangerous chemicals leaking on waterway[D]. Dalian University of Technology, 2007.
- (上接第28页)
- [11] 刘彬, 李彬, 王怀栋, 等. 木塑复合材料应用现状及发展趋势[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(1):137-141.  
Liu Bin, Li Bin, Wang Huaidong, et al. Application status and development trend of wood plastic composite[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(1):137-141.
- [12] Zafar M T, Maiti S N, Ghosh A K. Effect of surface treatment of jute fibers on the interfacial adhesion in poly (lactic acid) / jute fiber biocomposites[J]. Fibers and Polymers, 2016, 17(2):266-274.
- [13] 李津, 王春红, 贺文婷, 等. 洋麻纤维的表面改性及其在聚丙烯基复合材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(2):6-10.  
Li Jin, Wang Chunhong, He Wenting, et al. Surface modification of Kenaf fiber and application of it on polypropylene composite[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(2):6-10.
- [14] 许民, 李帅, 王克奇, 等. 麦秸 / 聚丙烯复合材料的动态力学和微观性能分析[J]. 东北林业大学学报, 2006, 34(4):61-63.  
Xu Min, Li Shuai, Wang Keqi, et al. Analysis of dynamic mechanics and micro-properties of wheat straw polypropylene composite[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2006, 34(4):61-63.

## 欢迎订阅 2018 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2018 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2018 年定价 15 元 / 期, 全年 180 元。《化学分析计量》为双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版, 2018 年定价 15 元 / 期, 全年 90 元。

电话: (0531)85878223 85878057 传真: (0531)85947355