

吸收法处理玉米深加工过程异味气体的实验研究

王利超, 马堂文, 赵玉明

(南京大学环境学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210023)

摘要: 为解决玉米深加工过程中产生的异味气体造成的环境污染问题, 采用吸收法对玉米深加工的废气中VOCs进行了处理实验, 分别测定了不同吸收剂(清水、3%碱液、1.25%硫酸、森林之源除臭剂、烷基苯磺酸钠溶液、非离子型相转移试剂X溶液)对VOCs的去除效果, 并和生物洗涤法进行比较分析, 其中, 0.03%非离子型相转移试剂X溶液对玉米深加工废气中VOCs可以达到95%以上的去除效果, 吸收液可送废水处理设施处理。

关键词: 玉米深加工; 异味气体; 吸收法

中图分类号: X512

文献标志码: A

Experimental Study of VOCs Treatment by Absorption during Corn Processing

Wang Lichao, Ma Tangwen, Zhao Yuming

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: To solve the problem of environmental pollution caused by malodorous gases generated during corn processing, experiments in VOCs treatment by absorption were conducted. The removal efficiencies of VOCs by different absorbents (fresh water, 3%NaOH, 1.25% H_2SO_4 , forest source NEW BIO-C deodorant, sodium dodecyl-benzene sulfonate, 0.03% nonionic phase transfer reagent X solution) were measured respectively and compared with that by bio-scrubber method. It was found that the removal efficiency of VOCs by 0.03% nonionic phase transfer reagent X solution exceeded 95% and the absorption liquid could be sent to wastewater treatment facilities for disposal.

Keywords: Corn Processing; VOCs; Absorption

CLC number: X512

玉米深加工是以玉米为原料, 采用物理、化学方法和发酵工程等工艺技术对玉米进行深度的加工。目前, 玉米深加工产品主要以淀粉及淀粉糖、酒精、赖氨酸、谷氨酸、柠檬酸等为主, 其产品食品、医药、造纸、纺织等相关行业都得到了广泛的应用。据近10年来, 我国的玉米深加工行业得到了快速发展, 据文献[1]统计, 2009年, 我国玉米加工年消耗量已超过4 000万t, 在世界上仅次于美国居第2位。

然而, 随着玉米深加工的发展, 其生产过程中产生的异味气体所造成的空气污染问题日益突出。本文通过对江苏某大型玉米深加工企业在工艺过程中的异味气体排放源进行调查分析, 针对

玉米深加工中异味气体的组分和工艺特性进行了系统的处理实验研究。

1 异味气体污染源及处理方法分析

1.1 异味气体污染源

玉米的基本化学组成是淀粉、蛋白质和脂肪等, 其中含水分12%~16%、淀粉70%~72%、蛋白质8%~11%、脂肪4%~6%、纤维5%~7%^[2]。玉米深加工企业的异味气体主要为皮粉车间的工艺废气, 在玉米浆、皮粉等中间产品含有的蛋白质、纤维等, 在高温作用下, 其中的有机物挥发并发生了一系列的化学反应, 主要有管束干燥尾气、皮粉气力输送尾气等, 其皮粉车间的废气监

收稿日期: 2014-02-23

作者简介: 王利超(1988-), 男, 硕士研究生。研究方向: 清洁生产。E-mail: wanglichao1024@126.com。

通信作者: 赵玉明(1954-), 男, 教授级高级工程师。E-mail: zym409@sina.com

测数据见表1。

表1 皮粉车间排气筒监测结果

采样点位	臭气浓度(无量纲)
皮粉包装1#废气排口	314
皮粉包装2#废气排口	423
皮粉车间废气总排口	314

1.2 异味气体组成及处理方法分析

根据江苏某大型玉米深加工企业提供的实验分析数据,结合王红等^[2]的色谱-质谱联机分析结果,可知皮粉车间干燥尾气的主要污染物成份有醛、酯、酸、醇、萘、烷烃等6类、200多种有机物,在干燥时随大量的水蒸汽外排^[3]。

对于恶臭气体的处理方法有微生物降解法、等离子除臭法、活性炭吸附法、催化燃烧法、化学吸收法等^[4-5]。通过现场调查发现,管束干燥机排气筒外壁发现明显的焦黄色低聚物流淌痕迹,即管束干燥尾气中含有低聚物,容易导致催化剂失效,且尾气中含有大量的水蒸气,采用燃烧法耗能大。综合经济、技术等方面考虑,选用吸收法处理该异味气体,并和微生物降解法进行对比。

2 实验部分

2.1 实验装置、仪器与吸收剂

实验装置和仪器有:①实验用坩埚电阻炉(含温度控制器),型号S62-1.5-10,炉膛尺寸 $\phi 100 \times 150$ mm,0~1200℃可调,功率1.5 kW,东台市双宇电炉厂;②MiniRAE2000手持式VOCs气体检测仪,型号PGM-7600,美国;③吸收瓶、缓冲瓶、负压装置、转子流量计、秒表等;实验装置示意图见图1。

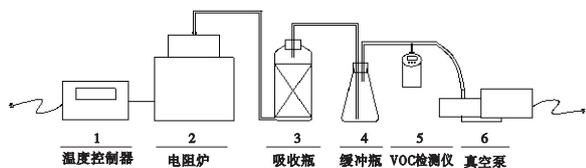


图1 实验装置示意图

实验选用的吸收剂有:清水、3%碱液、1.25%硫酸、森林之源除臭剂、烷基苯磺酸钠溶液、0.03%非离子型相转移试剂X溶液吸收剂、

某集中式污水处理厂生化污泥。

2.2 实验方法

2.2.1 玉米皮粉加热尾气VOCs浓度测定 如图1所示,连接实验装置,在电阻炉中放入玉米皮粉(来自玉米加工企业)100 g,模拟皮粉车间的干燥过程。分别在20℃(本底值)、120、160、200℃下,连续测定玉米皮粉干燥挥发气的VOCs浓度。

2.2.2 不同吸收液对玉米皮粉加热尾气VOCs浓度的处理效果 在电阻炉中放入100 g玉米皮粉并加热,以不同吸收液(清水、3%碱液、1.25%硫酸、森林之源除臭剂、烷基苯磺酸钠溶液、0.03%非离子型相转移试剂X溶液),连续测定不同吸收液对模拟皮粉干燥尾气中VOCs的去除效果。

2.2.3 生物洗涤法实验 以综合性经济开发区集中式污水处理厂生化污泥为基础培养的活性污泥,采用2种方法进行实验,①活性污泥从冰箱取出后,放于室温下缓慢升温至室温,但不曝气活化就使用;②从冰箱取出后,放于室温下,经曝气活化3 h后使用。取100 g皮粉,加热到120℃,气体流速80 L/h;

3 结果与讨论

3.1 不同加热温度时,玉米皮粉挥发的VOCs浓度在20℃(本底值)、120、160、200℃下测得的模拟皮粉干燥尾气VOCs值见图2。

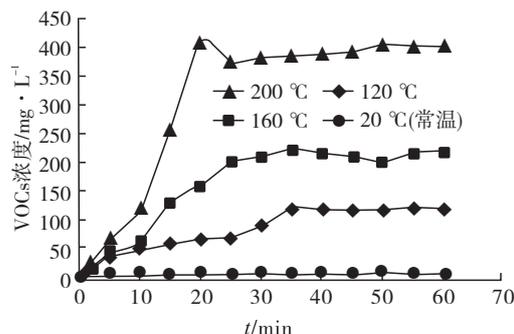


图2 不同温度下,VOCs值随时间的变化

由图2可看出,①VOCs值随加热时间增大,在一段时间后,浓度趋于稳定,曲线基本呈水平直线,保持在一稳定范围内浮动;②在常温下,VOCs的值较低,温度越高,VOCs的值越大。这

主要是因为皮粉内含有多种挥发性有机物，沸点各不相同，在不同的温度下，会有不同量的有机物挥发出来；③温度越高，达到稳定的时间越早，120℃时达到稳定需要35 min，而200℃时需要20 min。

通过对江苏某玉米深加工企业的实地调查，皮粉车间的管束干燥尾气温度为120℃左右，因此，选取120℃作为下一步吸收法的实验温度，并在35 min当VOCs值稳定时，进行吸收法实验。

3.2 不同处理液对皮粉加热尾气VOC的处理效果

3.2.1 碱液、清水和稀酸对皮粉加热废气中VOC处理结果 碱液、清水和稀酸对皮粉加热废气中VOC进行吸收处理的实验结果见图3。

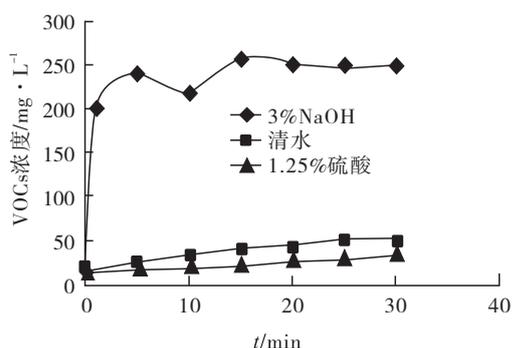


图3 3%NaOH、清水和1.25%硫酸吸收后的VOCs值

由图3可看出，清水和1.25%稀硫酸对VOCs的去除效果较好；而用稀碱液（3%NaOH）作处理剂，出口VOC浓度反而高于进口。经多次重复试验，其结果相同。这可能是因为皮粉加热挥发出来的VOC物质主要为碱性物质或可与碱反应生成挥发性更强的物质所造成。因此，稀碱液不适合作为该VOCs的吸收液，清水和1.25%硫酸对该VOCs的去除效率见表2。

表2 稀碱液和清水对皮粉加热废气中VOC处理结果

类别	VOCs 值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	吸收率/%
皮粉加热尾气 VOC	101 ~ 120	-
清水处理剂出口	25 ~ 48	52.47 ~ 79.17
1.25%硫酸处理剂出口	18 ~ 36	64.36 ~ 85.00

由表2可看出，3种吸收剂对VOCs的去除效果为：1.25%稀硫酸 > 清水 > 3%稀碱性，1.25%稀硫酸对VOCs的去除效果最好，但吸收率小于85%。

3.2.2 森林之源除臭剂的处理结果 森林之源NEW BIO-C除臭剂成分为天然缩氨酸与酵素成

分之复合体，为广谱微生物混合菌制品构成的生物触媒系统，含有10株增效革兰氏阳性芽孢杆菌，添加了生物氧化酶及Yucca Schidigera，可促进有益菌生长，将污染物质分解、乳化，并促进氧化而达脱臭。

NEW BIO-C除臭剂对皮粉加热废气中VOC进行吸收处理的实验结果见表3。

表3 NEW BIO-C除臭剂对皮粉加热废气中VOC处理结果

类别	VOCs 值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	处理率/%
皮粉加热尾气 VOC	101 ~ 120	-
NEW BIO-C 除臭剂本底	45 ~ 62	-
处理后出口	89 ~ 148	27.12 ~ 55.10

由表3可看出，森林之源NEW BIO-C除臭剂对玉米深加工加热废气中VOCs的处理率低于56%，这是因为NEW BIO-C除臭剂自身的挥发性组分过高，在吸收和分解一部分VOCs的同时，又产生了新的具有某种香味的挥发性有机物。

3.2.3 烷基苯磺酸钠溶液处理结果 烷基苯磺酸钠溶液配制：取0.4 g烷基苯磺酸钠，配制成400 mL溶液，初测空白样即烷基苯磺酸钠溶液本身的挥发性物质，浓度达60 ~ 70 mg/L，加热并鼓泡处理3 h，至不再有泡沫生成。

分别测定空瓶子VOC浓度（皮粉本底值）、烷基苯磺酸钠溶液VOC浓度（吸收液本底值）、烷基苯磺酸钠溶液处理后VOC浓度（处理后VOC值）；重复操作测定以上3个值，共4组试验，结果见表4。

表4 烷基苯磺酸钠溶液对VOCs的处理结果

组别	皮粉废气本底 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	处理后 VOC 值 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	吸收率 /%	流量 / $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$
第1	109	23	99	80
第2	96	17	96	80
第3	99	27	96	80
第4	98	61	95	80

由表4可知，烷基苯磺酸钠溶液对VOCs有较好的去除效果，这是因为烷基苯磺酸钠溶液除不仅对玉米干燥尾气中易溶于水的有机物有较好的吸收效果，而且对其中难溶于水的酯、萘、烷烃和高碳原子醇类有机物也有较好的溶解性，因此大大降低了其气相中VOCs浓度。但因其需要

较长时间的预处理并产生一定量的预处理污染物，在实际应用中受到限制。

3.2.4 相转移试剂X的处理结果 相转移剂X为水性产品，弱酸性，无挥发刺激性气味，不燃不爆，对包括玉米深加工尾气中的VOCs在内的各

类有机物具有良好的溶解性，亦具有较好的可生化性。采用非离子型相转移试剂X，配制成浓度为0.03%的溶液，作为处理剂；重复操作3次，测定结果见表5。

表5 相转移试剂X对皮粉加热废气中VOC处理结果

组别	皮粉废气本底值/mg · L ⁻¹	吸收液空白值/mg · L ⁻¹	处理后VOC值/mg · L ⁻¹	吸收率/%
第一	109	22	23	99.08
第二	96	13	17	95.83
第三	99	23	27	95.96

与烷基苯磺酸钠溶液相比，相转移剂X对玉米深加工尾气中的VOCs同样具有很好的吸收效果，但不需要预处理，用量更少。

3.3 生物洗涤法

生物法除臭是常用的方法，适用于成分复杂、类生化过程的恶臭气体处理^[6-7]。玉米深加工废气中VOC成分复杂，但形成的废水可生化性较好，因此，从理论上，其异味可以采用生物法净化。

(1) 先用空吸收瓶，测定VOC浓度60 min；再换用活性污泥400 mL (60 mm)，测试60 min；之后，再测定活性污泥本底值8 min (2) 更换吸收瓶为400 mL (125 mm) 的洗瓶，调节气体流量为40 L/h；(3) 再用400 mL活性污泥上清液，测VOC浓度；实验结果见表6。

表6 活性污泥对皮粉加热废气中VOC处理结果

类别	浓度/mg · L ⁻¹	处理率/%
皮粉加热尾气 VOC	60 ~ 84	-
未曝气活化活性污泥本底值	0 ~ 2	-
处理后出口 0 ~ 30 min	2 ~ 5	96.43~98.33
处理后出口 31 ~ 80 min	5 ~ 60	-
曝气活化活性污泥本底值	42 ~ 50	-
处理后出口 0 ~ 60 min	50 ~ 79	-

实验结果表明，未经曝气活化的活性污泥本身挥发物质较少，本底值接近“0”，但随处理时间延长，出口VOC浓度迅速上升。因此，其作用应主要以活性污泥对异味物质的物理吸附为主；经曝气活化的活性污泥本身挥发物质较多，但仍对进气中的VOC具有一定的处理效果，基本可将进气VOC处理至污泥本底值。

4 结论

采用相转移剂X作吸收剂的吸收法对玉米深加工过程中产生的异味气体的去除率可达到90%以上，具有很好的去除效果，产生的吸收废水可生化性好，可送企业的污水处理设施处理，并且处理成本低、工艺简单，能够有效解决玉米深加工企业产生的异味气体造成的环境污染问题；经实验验证，清水吸收法、碱液吸收法、稀酸吸收法、森林之源除臭剂、烷基苯磺酸钠溶液吸收法、生物洗涤法等方法，因其方法均存在一定的缺陷，不适合用于该类异味气体的处理。

我国在经济高速发展的同时，空气污染问题的也日益突出，玉米深加工行业产生的异味气体对环境造成的污染问题越来越受到重视。以相转移剂X为吸收剂的吸收法在该类异味气体的处理上有很好的应用前景，但其相关研究还相对较少，工业应用也相对欠缺，需要更多的实验研究工作的开展，为玉米深加工行业的异味气体治理做出贡献。

参考文献

[1] 尤新. 玉米深加工发展主要成就存在问题及今后发展方针[J]. 粮食加工, 2009, 34(4):12-16.
 [2] 林卓. 玉米深加工行业清洁生产审核减排绩效实现途径与核算方法[D]. 吉林: 吉林大学, 2012.
 [3] 王红. 玉米深加工过程中异味气体的来源及其治理措施[J]. 环境保护, 2007(7):48-50.
 [4] 李婕, 羌宁. 挥发性有机物 (VOCs) 活性炭吸附回收技术综述[J]. 四川环境, 2007, 26(6):101-105.
 [5] 蒋康颖, 黄立维. 挥发性苯类废气净化处理研究进展[J]. 广西轻工业, 2010(6):99-100.
 [6] 王丽燕, 王爱杰, 任南琪, 等. 有机废气 (VOC) 生物处理研究现状与发展趋势[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(6): 732-735.
 [7] 吕阳, 吕炳南, 刘京, 等. 生物技术在挥发性有机化合物处理中的应用研究[J]. 环境保护科学, 2008, 34(3):1-3.