

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

毒性空氣污染物多環芳香烴化合物控制技術之研究—非離子性 界面活性劑增溶效應之應用

Control Technology for Toxic Air Pollutants Polycyclic Aromatic Hydrocarbons—Enhancement Effects of Solubilization by Nonionic Surfactants

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-097

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

計畫主持人：李慧梅 國立台灣大學環境工程學研究所

一、中文摘要

本研究主要目的在探討添加不同種類之非離子性界面活性劑去除毒性空氣污染物多環芳香烴化合物之可行性，並以 naphthalene 代表 PAHs 為實驗物種。本實驗選用三種聚氧乙烯系非離子型界面活性劑(C₁₀E₄、C₁₀E₈ 和 C₁₄E₈)以及利用一反應槽進行批次氣體吸收實驗，並且利用 SPME 和 GC-PID 來分析 naphthalene。研究結果顯示，各類界面活性劑濃度在 CMC 之前，界面活性劑單體皆略有增溶 PAHs 的效果；而在濃度大於 CMC 時，PAHs 溶解度隨活性劑濃度之增加成線性比例增加。PAHs 之總質傳係數皆隨界面活性劑濃度之上升而下降，這是由於界面阻力、液相黏度增加以及形成大粒徑微胞後之擴散係數降低所致。由於形成微胞造成之溶化效應大於質傳效應，導致 PAHs 吸收速率反而隨界面活性劑濃度之增加而增加。

本研究所使用的三種非離子性界面活性劑對 PAHs 之增溶能力大小順序為 C₁₀E₄ > C₁₄E₈ > C₁₀E₈。界面活性劑之 PAHs 增溶能力與界面活性劑之化學性質 HLB 值成正相關。PAHs 在界面活性劑溶液中之增溶效應可用一增溶因子(Enrichment Factor, EF)來表示。結果顯示，C₁₀E₄、C₁₄E₈ 和 C₁₀E₈ 在 0.01M(600 rpm)之 EF 為 6.09~14.2，綜合以上得知，於水溶液中添加非離子型界面活性劑能夠大幅提昇氣相疏水性多環芳香烴化合物的去除率。

關鍵詞：多環芳香烴化合物，界面活性劑，
臨界微胞濃度，溶化效應，增溶因子

Abstract

The objective of this study is to examine the removal feasibility of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using various nonionic surfactants. Naphthalene was chosen to represent PAH compounds and nonionic polyoxyethylene surfactants (C₁₀E₄, C₁₀E₈ and C₁₄E₈) were employed. A series of batch experiments in an absorption cell were performed at 50 °C and surfactant concentration both lower and higher than the critical micelle concentration (CMC). Naphthalene was analyzed by solid-phase microextraction equipment (SPME) and gas chromatograph (GC) with a photon ionization detector (PID). Experimental results show that the apparent solubility of PAHs was slightly higher than those of pure water when surfactant concentration lower than CMC. However, higher than CMC, equilibrium PAHs apparent solubility increased linearly in proportion to the surfactant concentrations. The $k_L a'$ values of naphthalene decreased with the increase of surfactant concentration. The decrease in $k_L a'$ of PAHs could be due to the increase of interfacial resistance, a highly viscous, and the formation of large spherical micelles. The magnitude of the micelle solubilization effect, which increased the PAHs

concentration gradient driving force, is greater than the reduced mass transfer effect, and created the total gas absorption rate increase. The extent of solubilization capability of four surfactants is $C_{10}E_4 > C_{14}E_8 > C_{10}E_8$ in this study. The solubilization capability is correlated to HLB value of surfactant. The degree of increase in the solubility of vapor phase PAHs by adding a surfactant can be expressed as the enrichment factor (EF). The experimental results indicate that the EF values are 6.09 to 14.2 at the $C_{10}E_4$, $C_{10}E_8$ and $C_{14}E_8$ surfactant concentration of 0.01 M. This study confirms that adding surfactants can dramatically increase the removal efficiency of hydrophobic PAHs.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Surfactant, Critical Micelle Concentration, Solubilization Effect, Enrichment Factor

二、緣由與目的

PAHs 是指碳氫化合物不完全燃燒時的產物且屬於半揮發性溶解性極低的疏水性環狀有機物[1]。在焚化過程中所產生的 PAHs 具有相當高的比例是以氣相形式存在[2-3]。部份 PAHs 已經被證實為直接或間接的致癌物或致突變物[4]。界面活性劑係指一個分子中，同時具有親水基和疏水基的有機物。當界面活性劑濃度大於臨界微胞濃度(CMC)時，界面活性劑分子的疏水基會聚集內部且親水基會朝向外外部而形成微胞(micelle)。而疏水性有機化合物可溶於微胞內部，此為疏水性有機污染物去除之主要機制[5]。

目前有關焚化爐排放之 PAHs 控制研究較少。由於國內到現在為止仍有很多既有的焚化排放控制設備之一是採用溼式洗滌(wet scrubber)的方式。所以本計畫將在目前廣泛使用的溼式洗滌塔控制方法中，探討添加界面活性劑去除毒性空氣污染物多環芳香烴化合物之可行性。

因此本研究主要目的為：

1. 探討不同種類之非離子離子型界面活性

劑對氣相 PAHs 之吸收能力。

2. 探討不同界面活性劑濃度以及吸收時間對氣相 PAHs 之吸收能力。
3. 求出在不同界面活性劑濃度下之氣體質量傳送係數與增溶因子(EF)。

三、研究方法

實驗方法

由於溼式洗滌設備之吸收液皆處在流動或旋轉狀態，因此，本研究藉由攪拌來模擬擾動，轉速為 600 rpm，實驗系統如圖 1 所示。PAHs 標準氣體產生器和吸收裝置皆置於恆溫水槽中，溫度保持在 50 °C，實驗的方式為批式(batch)。其他條件如下：

- (1)界面活性劑：選用聚氧乙烯系非離子型界面活性劑($C_{10}E_4$ 、 $C_{10}E_8$ 和 $C_{14}E_8$)，其不受硬水鹽類的影響且毒性最低，實驗濃度為 0~0.01 M。
- (2)PAHs：考量蒸氣壓大且溶解度高的 PAHs 以利分析，因此選擇二環之 naphthalene 當作 PAHs 代表物種。
- (3)PAHs 標準氣體產生器：使用毛細擴散管產生標準 PAHs 濃度， 42.8 mg/m^3 。
- (4)濃度分析：PAHs 是採用固相微量萃取技術(SPME)以及 GC-PID 進行分析。
- (5)吸收時間：0~300 分鐘。

四、結果與討論

1. 界面活性劑種類對氣體吸收之影響

$C_{10}E_4$ 聚氧乙烯系非離子型界面活性劑於不同濃度下吸收 naphthalene 之溶解度變化如圖 2 所示。根據文獻 Chen et al.[6] 指出 $C_{10}E_4$ 於 50°C 之 CMC 值為 4.9×10^{-4} M。觀察上述圖形可以發現當界面活性劑濃度低於 CMC 時，naphthalene 溶解度皆大於純水吸收之溶解度且隨界面活性劑濃度之增加而增加。這顯示在 CMC 前，界面活性劑單體具有 naphthalene 增溶作用，增溶機制為「相似分佈」作用或者在氣液交界面之活性劑單體分子吸收所致。在當濃度超過 CMC，naphthalene 溶解度則明顯地隨界面活性劑濃度之增加而增加。此說明了

當界面活性劑分子形成微胞後，界面活性劑分子之疏水基因凡得瓦爾力作用而聚集形成的疏水性區域具有比單體分子更強的吸溶能力，因而導致 naphthalene 溶解度大幅的上升。另外兩種聚氧乙烯系非離子型界面活性劑 $C_{10}E_8$ 和 $C_{14}E_8$ 亦與 $C_{10}E_4$ 具有同樣的吸收現象。

2. 界面活性劑種類對氣體溶解度之影響

表 1 顯示三種非離子型界面活性劑溶液濃度在 CMC 前之吸收 naphthalene 平衡溶解度略大於純水之平衡溶解度，而後大於 CMC 時，因為微胞的溶化作用導致平衡溶解度隨界面活性劑濃度成線性比例的增加。而這三種非離子型界面活性劑之平衡溶解度的大小順序分別為 $C_{10}E_4 > C_{14}E_8 > C_{10}E_8$ ，亦即 $C_{10}E_4$ 能夠溶解較多的 naphthalene，而 $C_{10}E_8$ 所能增加溶解的 naphthalene 最低。由於使用的這三種界面活性劑是屬於聚氧乙烯系的非離子型界面活性劑，其化學結構包含非極性之碳鏈與聚乙烯氧化物(ethylene oxide, EO)的親水性鏈。因此當 EO 單元愈多時，其親水性愈強且愈容易溶於水，所以具有相同碳鏈之 $C_{10}E_4$ 和 $C_{10}E_8$ ，因為 $C_{10}E_8$ 的親水性較強，所以能溶解的疏水性 naphthalene 量就較少。同樣地， $C_{10}E_8$ 與 $C_{14}E_8$ 作比較，雖然兩者具有同樣的親水基(EO 數目一樣)，但是 $C_{14}E_8$ 含有較多的疏水碳鏈，因此能夠溶解 naphthalene 的量大於 $C_{10}E_8$ 。而 $C_{10}E_4$ 與 $C_{14}E_8$ 相比較， $C_{14}E_8$ 雖比 $C_{10}E_4$ 多四個非極性的碳鏈，但卻也比其多四個親水性的 EO 單元。因此當 $C_{14}E_8$ 界面活性劑形成微胞時，由於界面活性劑分子的疏水基彼此的凡得瓦爾作用力增強而形成一較 $C_{10}E_4$ 強的疏水性核心區域，但是由於 $C_{14}E_8$ 具有較多的親水基(EO)，且因 EO 基數目多會造成立體障礙效應，因此使得 $C_{14}E_8$ 所能溶解的非極性 naphthalene 量不及 $C_{10}E_4$ 。

此外，我們也可由界面活性劑的 HLB 值(Hydrophile-Lipophile Balance)來探討疏水性有機物的增溶效應。本研究所使用的三種非離子型界面活性劑 $C_{10}E_4$ 、 $C_{14}E_8$ 和

$C_{10}E_8$ 之 HLB 值分別為 11.56、14.47 和 13.04，其疏水性大小分別為 $C_{10}E_4 > C_{14}E_8 > C_{10}E_8$ ，因此能溶解疏水性有機化合物的能力大小也為 $C_{10}E_4 > C_{14}E_8 > C_{10}E_8$ 。此結果與上述由化學結構來解釋三種界面活性劑對疏水性 naphthalene 的增溶效果是相吻合的。

3. PAHs 總質傳係數

PAHs 總質傳係數 $k_L a'$ (sec^{-1}) 與氣體最大吸收速率如圖 3 所示。隨著界面活性劑濃度增加， $k_L a'$ 隨之下降，但最大吸收速率卻隨之上升。 $k_L a'$ 下降原因可能因為界面阻力、溶液黏度增加以及含 PAHs 球狀微胞的擴散速率遠比 PAHs 分子慢所造成。而由於微胞的增溶效應明顯地大於 $k_L a'$ 下降的效應，因此導致氣體最大吸收速率增加。

4. PAHs 吸收之增溶效應

評估 PAHs 吸收所增加的溶解程度，可以以增溶因子(EF)來表示。此時增溶因子之定義為添加界面活性劑與不加界面活性劑之純水溶液所吸收之氣體莫爾數的比值。非離子型界面活性劑溶液吸收 naphthalene 之增溶因子如表 2 所示。表中顯示對每一個非離子型界面活性劑而言，在 CMC 之前，EF 值皆略大於 1.00，亦即界面活性劑單體仍對 naphthalene 具有增溶效果。而在 CMC 後，EF 值隨界面活性劑濃度成比例增加。以本實驗使用的最高界面活性劑濃度 0.01M 來說， $C_{10}E_4$ 能夠比純水多增溶 14.20 倍的溶解度， $C_{14}E_8$ 能增加 12.86 倍， $C_{10}E_8$ 僅能增加 6.09 倍。

五、研究成果自評

本研究已完成了計畫預定之工作項目，根據研究的結果指出添加不同種類之非離子型界面活性劑，確實對於多環芳香烴化合物具有明顯增加溶解度的效果。此研究成果可以提供焚化廠在濕式去除疏水性毒性空氣污染物—多環芳香烴有機化合物作一參考。

六、參考文獻

- [1] USEPA, "Location and Estimating Air Emissions from Sources of Polycyclic Organic Matter (POM)", EPA-450/4-84-007(1987).
- [2] Durlak, S. K., P. Biswas, J. Shi and M. J. Bernhard, "Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Particulate and Gaseous Emissions from Polystyrene Combustion", Environ. Sci. Technol., Vol. 32, No. 15, pp. 2301-2307 (1998).
- [3] Yang, H. H., W. J. Lee, S. J. Chen and S. O. Lai, "PAH Emission from various Industrial Stacks", Journal of Hazardous Materials, Vol. 60, pp. 159-174 (1998).
- [4] Finlayson-Pitts, B. J. and N. J. Pitts, "Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques", John Wiley & Sons, Inc. (1986).
- [5] Rosen, M.J., "Surfactants and Interfacial Phenomena", John Wiley & Sons(1989).
- [6] Chen, L. J., S. Y. Lin, C. C. Huang and E. M. Chen, "Temperature Dependence of Critical Micelle Concentration of Polyoxyethylenated Non-ionic Surfactants", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 135, pp. 178-181 (1998).

表 1 PAHs 平衡溶解度

Surfactant Conc. (M)	Solubility, C_T^i ($\times 10^{-3}$ M)		
	$C_{10}E_4$	$C_{10}E_8$	$C_{14}E_8$
0	2.07	2.07	2.07
1×10^{-5}	—	—	2.45
1×10^{-5}	2.34	2.96	3.29
1×10^{-4}	2.83	3.11	3.46
1×10^{-3}	3.63	3.37	4.36
5×10^{-3}	16.77	7.88	12.91
1×10^{-2}	29.40	12.60	26.62

表 2 PAHs 增溶因子

Surfactant Conc. (M)	Enrichment Factor		
	$C_{10}E_4$	$C_{10}E_8$	$C_{14}E_8$
0	1.00	1.00	1.00
1×10^{-5}	—	—	1.18

1×10^{-5}	1.13	1.43	1.59
1×10^{-4}	1.37	1.50	1.67
1×10^{-3}	1.75	1.63	2.11
5×10^{-3}	8.10	3.81	6.24
1×10^{-2}	14.20	6.09	12.86

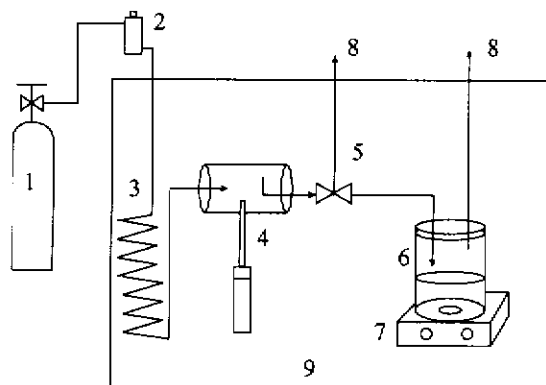


圖 1 氣體吸收裝置圖

其中：1.N₂ 氣體鋼瓶 2.電子流量計 3.熱交換器 4.Naphthalene 擴散管 5.三通閥 6.吸收槽 7.攪拌器 8.氣體出口 9.恆溫水槽

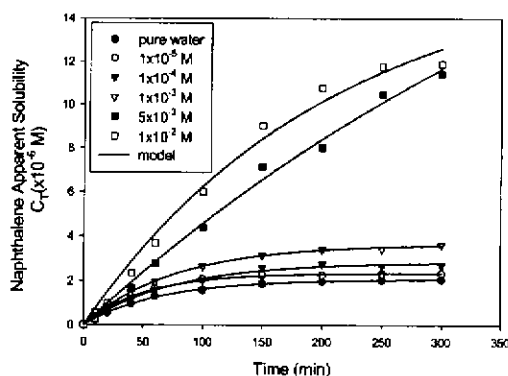


圖 2 $C_{10}E_4$ 非離子型界面活性劑吸收 naphthalene 之溶解度

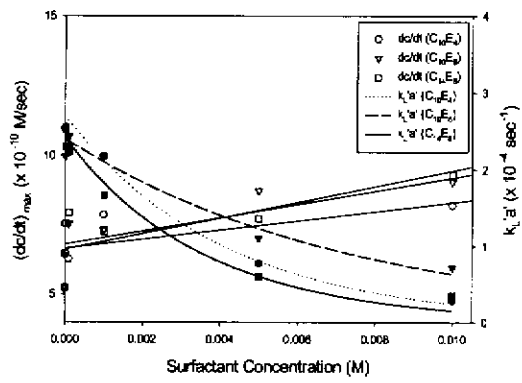


圖 3 非離子型界面活性劑吸收 naphthalene 之最大吸收速率與總質傳係數