

挥发性有机物挥发速率的影响因素

全 燮

(大连工学院化工学院环境工程研究所)

郎佩珍

(东北师范大学环境科学研究所)

摘 要

本文研究了几种与水文、气象和水质有关的因素对五种高挥发性有机物挥发速率的影响。结果表明,水温、水流流速、风速对挥发速率有较大影响。1%NaCl和0.16ppm的十六烷基苯磺酸钠对挥发速率无显著影响。

在环境水体中,挥发是有机污染物的重要迁移途径之一,尤其是对亨利常数大于 $1.0 \times 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 的高挥发性有机物。在美国环保局所列的114种优先监测有机污染物中,高挥发性有机污染物占35种^[1](见表1),这些挥发性有机物在环境水体

表1 挥发性优先监测有机污染物及其亨利常数 ($\text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Table 1 Priority VOC and their Henry's law constants

挥发性有机物	亨利常数	挥发性有机物	亨利常数	挥发性有机物	亨利常数
氯甲烷	0.04	四氯乙烯	0.0153	1,4-二氯苯	3.1×10^{-3}
二氯甲烷	2.03×10^{-3}	1,2-二氯丙烷	2.3×10^{-3}	1,2,3-三氯苯	2.27×10^{-3}
三氯甲烷	2.88×10^{-3}	1,3-二氯丙烯	1.33×10^{-3}	1,2,4-三氯苯	2.3×10^{-3}
四氯甲烷	0.023	六氯丁二烯	0.0256	甲苯	6.66×10^{-3}
氯乙烷	0.148	六氯环戊二烯	0.016	乙苯	6.6×10^{-3}
1,2-二氯乙烷	4.26×10^{-3}	溴甲烷	0.197	TCDD	2.1×10^{-3}
1,1,1-三氯乙烷	0.03	溴代二氯甲烷	2.41×10^{-3}	毒杀芬	0.21
六氯乙烷	2.49×10^{-3}	二氯二氯甲烷	2.98	亚老哥尔 ₁₂₄₂	1.98×10^{-3}
氯乙烯	8.14×10^{-2}	三氯氟甲烷	0.11	亚老哥尔 ₁₂₄₈	3.6×10^{-3}
1,1-二氯乙烯	0.190	氯苯	3.58×10^{-3}	亚老哥尔 ₁₂₅₄	2.6×10^{-3}
1,2-二氯乙烯	0.067	1,3-二氯苯	3.61×10^{-3}	亚老哥尔 ₁₂₆₀	0.74
三氯乙烯	9.1×10^{-3}	1,2-二氯苯	1.93×10^{-3}		

中的挥发,无疑将受到多种因素的影响。因此,研究并了解这些因素对挥发速率的影响是非常必要的。

水中有机污染物的挥发为一级动力学过程,挥发速率表述为:

$$-\frac{dC}{dt} = K_v^i C \quad (1)$$

式中, C 为有机物浓度, K_v^i 为有机物的挥发速率常数。 K_v^i 可通过实验测定,也可用已知的数学模式估算^[2,3],挥发速率常数与浓度无关,但受其它一些因素的影响。本文选取温度、水流速度、液面风速、盐份、表面活性剂五个因素,在实际环境因素变化范围

内,通过实验得出几种因素对挥发速率常数的影响规律。实验所得结果对研究实际环境水体中有机物的挥发具有一定的参考价值,有的可以实际应用。

实 验 部 份

1. 在蒸发瓶(150mm×180mm玻璃瓶)中,加入2500ml 蒸馏水。把该瓶置于恒温水浴中,待瓶中的水温恒定后,加入标准有机物溶液,搅拌均匀,在静止或电动搅拌下使溶质挥发。

2. 将蒸发瓶中的水移入下口瓶中,在近似密封状态下,以 30—40ml/min 的流速使水通过GDX-502柱,富集水中的有机物。

3. 用适量优级纯苯洗脱吸附柱,定容后用GC-FID分析。

用以上程序分析回收四氯乙烯、1,3-二氯苯、六氯乙烷、1,2-二氯苯、1,2,3-三氯苯、六氯丁二烯。回收率为81%—90%,相对偏差小于5.5%。

结 果 与 讨 论

1. 水温

将恒温水浴的水温从5℃调至25℃,测定不同温度时,五种高挥发性有机物的挥发速率常数。实验结果见表2。图1显示出五种挥发性有机物挥发速率常数随温度的变化。

表2 不同温度下有机物的挥发速率常数及温度系数

Table 2 Rate constants of volatilization for VOC at water temperature and temperature coefficients

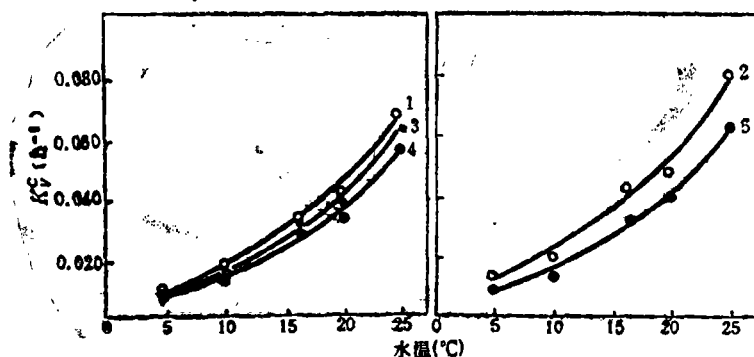
挥发性有机物	$K_V^T(k^{-1})$					θ
	5℃	10℃	16℃	20℃	25℃	
四氯乙烯	6.011	0.016	0.035	0.044	0.070	1.699
1,3-二氯苯	0.016	0.021	0.043	0.053	0.081	1.088
六氯乙烷	0.010	0.015	0.034	0.043	0.065	1.102
六氯丁二烯	0.009	0.013	0.033	0.043	0.058	1.105
1,2,3-三氯苯	0.010	0.014	0.032	0.044	0.063	1.102

实验结果符合Arrhenius公式。即,

$$K_V^T = K_V^{20} \theta^{(T_1 - T_2)} \quad (2)$$

式中, K_V^T 为温度 T 时的挥发速率常数; K_V^{20} 为20℃时的挥发速率常数; θ 为温度系数。

由实验结果可知,水温对有机物的挥发速率具有显著影响。温度从5℃变至25℃时,五种有机物的挥发速率增加5—6倍。该温度范围恰好与环境水体自平水期至丰水期温度变化范围相接近。因此,由实验结果可推测出在环境水体中有机物的挥发速率随季节的变化。即,在夏季,水中的挥发性有机污染物将快速挥发;春秋两季,挥发速率明显减慢(降低近5倍);冬季,因水温低,加之冰层的覆盖,挥发速率很小,甚至可忽

图1 K_{ow} 随水温的变化曲线

(1) 四氯乙烯, (2) 1,3-二氯苯, (3) 六氯乙烷, (4) 六氯丁二烯, (5) 1,2,3-三氯苯

Fig.1 Plot of $\ln K_{ow}$ vs. water temperature for VOC

略。实验证明, 3mm的冰层覆盖时, 五种有机物在72h内的挥发量接近零。

2. 水流流速

水中有机物是靠分子的扩散和水团的运动达到水-气界面的。因此, 有利于水团运动的因素将有利于有机物的挥发。本实验中, 用调整搅拌速率, 来达到不同的水流流速。为使实验条件与实际环境条件接近, 平均水流流速的变化范围应控制在能获得1—12cm/h的复氧系数(这是环境水体通常出现的复氧系数范围)。测得的挥发速率常数见表3。

表3 水流流速对挥发速率的影响(20℃)

Table 3 Effect of water flow rates on the rates of volatilization

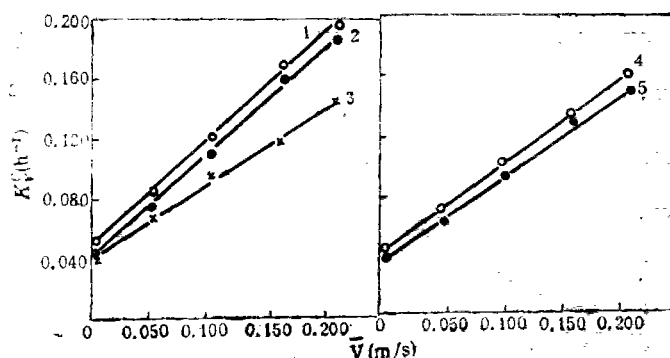
平均水流流速 (m/s)	0	0.05	0.10	0.16	0.21
化合物					
四氯乙烯	0.044	0.074	0.111	0.150	0.184
1,2-二氯苯	0.053	0.084	0.120	0.170	0.198
六氯乙烷	0.043	0.064	0.098	0.116	0.143
六氯丁二烯	0.043	0.061	0.091	0.126	0.144
1,2,3-三氯苯	0.044	0.068	0.101	0.127	0.158

由表3可知, 水流流速对挥发速率有显著影响。把表3的数据作图(见图2)得知, 五种挥发性有机物的挥发速率与水流流速之间存在着线性关系。表4列出五种有机物的线性回归方程。方程的斜率表明, 水流流速每增加0.1m/s, 五种有机物的挥发速率常数增加0.047—0.071h⁻¹。实验结果也表明, 流动的河流比静止水体的自净能力强。在流速为0.2m/s的中等河流中, 五种有机物的挥发速率将比在静止水体(如湖泊、池塘等)中增大3倍左右。

3. 风速

用风扇吹扫水面, 测定在不同表面风速下五种挥发性有机物的挥发速率常数。结果示于表5及图3。

风加快了有机物的挥发速率, 当风吹扫水面时, 可观察到水面形成波纹, 引起水团

图2 K_v^C 随水流流速的变化曲线

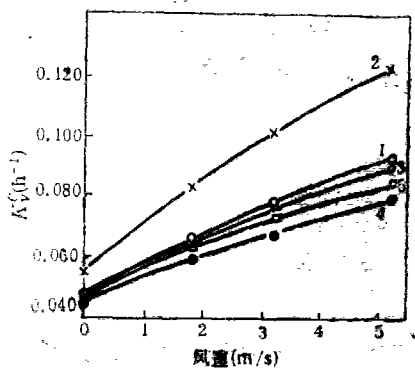
(1) 1,2-二氯苯, (2) 四氯乙烯, (3) 六氯乙烷, (4) 1,2,3-三氯苯, (5) 六氯丁二烯

Fig.2 Plot of K_v^C in vs. water flow rates表4 挥发性有机物 K_v^C 与 $\bar{V}$ 的线性回归方程Table 4 Linear equations of K_v^C with $\bar{V}$ for VOC

挥发性有机物	回归方程 (20℃)	回归系数
四氯乙烯	$K_v^C = 0.0427 + 0.672 \bar{V}$	0.9997
1,2-二氯苯	$K_v^C = 0.0510 + 0.711 \bar{V}$	0.9983
六氯乙烷	$K_v^C = 0.0435 + 0.474 \bar{V}$	0.9943
六氯丁二烯	$K_v^C = 0.0405 + 0.505 \bar{V}$	0.9960
1,2,3-三氯苯	$K_v^C = 0.0434 + 0.541 \bar{V}$	0.9983

〔注〕方程式中 $\bar{V}$ 为平均水流线速表5 风速对挥发速率的影响
Table 5 Volatilization coefficients at different wind rates

有机物	风速 (m/s)			
	0	1.8	3.2	5.2
	K_v^C (h^{-1})			
四氯乙烯	0.044	0.064	0.075	0.092
1,3-二氯苯	0.053	0.082	0.100	0.121
六氯乙烷	0.043	0.064	0.076	0.090
六氯丁二烯	0.043	0.059	0.066	0.080
1,2,3-三氯苯	0.044	0.066	0.070	0.086

图3 K_v^C 随风速的变化曲线(1) 四氯乙烯, (2) 1,2-二氯苯, (3) 六氯乙烷
(4) 六氯丁二烯, (5) 1,2,3-三氯苯Fig.3 Plot of in K_v^C vs. wind rate

的湍流运动。同时,风可随时吹走从水中挥发至气相的有机物,始终保持水面上方气相中有机物的浓度远低于平衡浓度,维持了挥发动力。以上两种情况,均可加快有机物的挥发速率。实验结果表明,在低风速下,每增加1m/s的风速,五种有机物的挥发速率常数平均增加 $7.0 \times 10^{-3} - 1.3 \times 10^{-2} (h^{-1})$,显然风速的影响是显著的。我国北方风沙大,不容忽视风对环境中有机污染物挥发速率的影响。

4. 其他因素

天然水体中含有多种无机离子, 如 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- 等。在近海河口附近水中含盐量达1—2%, 受污染的水中还含有表面活性剂、油类等。我们选择了 NaCl 和洗涤剂成份十六烷基苯磺酸钠进行实验。将实验结果与相同条件下纯水中测定的结果进行了比较, 并把四次测定的结果进行了 t 检验。(选取显著性水平 $\alpha=0.05$)。结果表明(见表6), 1%的 NaCl 和0.16ppm^[注]的十六烷基苯磺酸钠对五种挥发性有机物的挥发速率无显著影响。

表6 含1% NaCl 和0.16ppm表面活性剂时 K_V^C 和 t 值Table 6 K_V^C and t value when water samples containing 1% NaCl and 0.16ppm surfactant

挥发性有机物	纯水中 $K_V^C(\text{h}^{-1})$	1% NaCl 溶液中		0.16ppm十六烷基苯磺酸钠溶液中	
		$K_V^C(\text{h}^{-1})$	t	$K_V^C(\text{h}^{-1})$	t
四氯乙烯	0.039	0.038	0.47	0.040	2.18
1,3-二氯苯	0.047	0.046	0.63	0.050	1.40
六氯乙烷	0.038	0.035	1.12	0.038	0
六氯丁二烯	0.035	0.034	0.87	0.034	0.45
1,2,3-三氯苯	0.040	0.041	0.95	0.038	0.85

注: 0.16ppm是平水期第二松花江中测出的表面活性剂的平均浓度。

参 考 文 献

- [1] 叶常明, 1985. 水污染动力学与数学模式. 环境科学丛刊, 6(4—5):148—167
- [2] James H, Smith et al., 1980. Prediction of the Volatilization Rates of High-Volatility Chemicals from Natural Water Bodies. *Environ. Sci. Technol.*, 14(11):1332—1337
- [3] 全變等, 1988. 江水中有机污染物挥发速率的预测. 环境化学, 5(4):30—34

1988年1月13日收到。

FACTORS INFLUENCING THE VOLATILIZATION RATES OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN WATER BODIES

Quan Xie

(Chemical Engineering Institute, Dalian Institute of Technology)

Lang Peizhen

(Environmental Science Institute, Northeast Normal University)

ABSTRACT

This paper reports the effects of water temperature, water flow rate, wind, and the presence of salt and surfactant on the volatilization rates of volatile organic compounds in water bodies. Results showed that the presence of either salt or surfactant has no effect on the volatility, but water temperature, water flow rate, and wind affect it. As conditions used for the experiments approximated to those of real environment, the results could be considered valuable for reference.