

不同下垫面苯系物的挥发行为研究

童玲, 郑西来*, 李梅, 胡志峰

(中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 结合石油化工区挥发性污染物泄漏控制的需要, 选取淄博地区代表性的砂土、壤土和水 3 种下垫面, 对苯系物的挥发行为进行试验研究, 得到了不同类型下垫面中苯系物单组分及其混合物的挥发动力学曲线、最优拟合公式和挥发动力学模型。结果表明, 3 种下垫面中, 苯系物组分及混合物的挥发速率大小依次为: 苯 > 甲苯 > BTEX > 二甲苯 > 乙苯基; 而苯系物在静水面上的挥发最快, 砂土中次之, 壤土中挥发最慢。另外, 3 种下垫面中苯系物的挥发速率常(系)数与蒸气压的关系均呈线性正相关, 挥发速率系数随着组分蒸气压的增大而明显增大。下垫面对苯系物挥发的影响机制主要表现为对挥发面积和介质在挥发扩散过程中可利用孔隙通量的影响。

关键词: 苯系物; 下垫面; 挥发动力学

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-2058-05

Volatilization Behavior of BTEX on Different Underlying Materials

TONG Ling, ZHENG Xi-lai, LI Mei, HU Zhi-feng

(Key Laboratory of Ocean Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Volatilization behavior of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) behaves complicatedly with different characteristics of the underlying materials. For the need to control and take precautions against volatile organic compounds (VOCs) leak and pollution, and consider the diversification of underlying materials in the area of petroleum works, the test was carried out to study the volatilization behavior of BTEX on three kinds of typical underlying materials in Zibo, Shandong, China. The studies include volatilization dynamic curves of BTEX compounds and mixture and the optimized simulation formulas for them in the base of volatilization kinetics model. The results indicated that, under the same condition, volatility speed of BTEX compounds and mixture was Benzene > Toluene > BTEX > Dimethylbenzene > Ethylbenzene, and for the three underlying materials, the order of volatility speed was water, sand and soil in sequence. The volatility coefficient linear positive correlated with the vapor pressure, the volatility coefficient remarkably increased with the vapor pressure of BTEX compounds on all the three underlying materials. The mechanism of underlying materials acted on volatilization of BTEX were mainly shown as increasing volatility area and influence the available original amount of pore in the course of volatilization and spread.

Key words: benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX); underlying materials; volatilization kinetics

挥发性有机物在土壤中的主要动态是挥发, 即污染物挥发进入大气中, 在土壤中的含量逐渐减少, 对地下水的危害和潜在危险就会大大减少, 也是土壤对挥发性污染物的自净过程^[1~3]。挥发性物质在土壤中的挥发行为除了受化合物本身的种类、性质和含量影响外, 还与受污染土壤的质地、级配、含水率、有机质含量以及温度、风速等环境因素有关^[4], 而多组分物质的挥发研究尚处于起步阶段^[5~8]。

苯系物 (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene, BTEX) 不仅是燃油的成分, 还是应用极为广泛的化工原料, 微溶于水, 易挥发, 毒性大, 难降解。这类挥发性污染物的发生、分布及其在环境中的归属得到国内外学者的关注^[9~16]。

本试验选取淄博地区 3 种典型下垫面: 静水面、砂土下垫面和壤土下垫面, 在相同试验条件下研究下垫面性质对苯系物挥发行为的影响, 以把苯系物

在土-水系统中的相间转移和自然衰减过程结合起来, 为石油化工区挥发性污染物泄漏及防范对策提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 土壤样品

试验所用土壤样品均采集于石油化工区淄博市大武水源地所在地。采集土样后, 自然风干、除杂、研碎, 并过 2 mm 筛, 储存于带标签的磨口瓶中, 其理化性质见表 1。淄河河滩沙 (以下简称砂土) 采集于无污染的淄河河岸, 为中砂, 颗粒不均匀系数 5.95, 平均粒径 d_{50} 为 0.386 mm, 粘粒含量低, 有机质含量

收稿日期: 2007-07-11; 修订日期: 2007-09-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40572142); 教育部博士点基金项目 (20040423016); 山东省水利厅专项基金项目 (2005)

作者简介: 童玲 (1979 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水土污染控制与修复技术, E-mail: telgirl@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zhxlai@ouc.edu.cn

高,主要为腐殖质.另外,在金岭镇采集可耕农田表层 40 ~ 50 cm 以下未受石油污染的土层,属微碱性壤土(以下称壤土),颗粒较均匀,平均粒径 d_{50} 为 0.034 mm,粘粒含量较高,有机质含量较低.

表 1 供试土壤的物理化学性质

土壤样品	颗粒机械组成/%			土壤质地	有机质含量 /g·kg ⁻¹	土壤 pH 值	风干土含水率 /%
	砂粒	粉粒	粘粒				
农田土壤	28.4	49.0	22.6	壤土	5.63	7.86	0.25
淄河沙土	93.1	4.8	2.0	砂土	25.32	8.12	2.68

表 2 苯系物的物理化学性质

Table 2 Physical-chemical properties of benzene compounds used in the study				
参数 ¹⁾	苯	甲苯	乙基苯	二甲苯
密度(25℃)/g·mL ⁻¹	0.878 7	0.866 9	0.867 0	0.880 1
溶解度 S/mg·L ⁻¹	1.78E3(25℃)	534.8(25℃)	152(20℃)	178(20℃)
蒸气压(25℃)P _V /kPa	10	3.8	1.26	0.43
分配系数 K _{OW}	135	620	2.2E3	—
分配系数 K _{OC}	65	300	1.1E3	—

1)S 为化合物在水中的溶解度;K_{OW}为辛醇-水分配系数;K_{OC}为沉积物-水分配系数

cm,高度 1.1 cm,表面积约 69 cm².

1.2 试验方法

由于淄博市 0 ~ 20 cm 地表常年平均地温为 14 ~ 15℃,风速较小有利于降低气体涡流的影响,试验选择室温 15℃,风速 0.3 ~ 0.5 m·s⁻¹ 为恒定条件进行挥发试验.

为了研究苯系物在水面和不同土壤下垫面中的挥发动力学过程,分别在 2 种条件下进行了苯系物组分及混合物的挥发试验,一是在蒸馏水表面直接覆油,模拟河流水体表面的苯系物挥发行为;二是在风干土表面均匀覆油,模拟土壤表面苯系物泄漏后的挥发行为.

1.2.1 苯系物在静水面的挥发试验

为研究苯系物的挥发特性,本试验分析了 5 种苯系物(苯、甲苯、乙基苯、二甲苯及 BTEX 混合物)在静水面的挥发量随时间的变化关系.在已知重量的玻璃表面皿中盛蒸馏水 10 mL,分别将适量的苯系物置于盛水的玻璃表面皿中,一定时间间隔后,用精度为0.000 1 g 的电子天平测定其质量.试验中发现,苯系物浮于水面上,阻碍了水分挥发,苯系物先于水分挥发,因此,质量差值即为挥发损失量.

1.2.2 苯系物在薄层土壤中的挥发

BTEX 纯物质及混合物在 2 种薄层砂土或壤土中的挥发试验是分别将约 50 g 风干土样置于各个已知重量的玻璃表面皿中,土层厚度约为 5 mm.然

1.1.2 苯系物

试验用苯系物单组分为苯、甲苯、乙基苯、二甲苯.苯、甲苯、乙基苯为纯物质,二甲苯为邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯 3 种同分异构体和乙基苯的混合物.其理化性质见表 2.

试验用混合苯系物 BTEX 为苯、甲苯、乙基苯、二甲苯按体积比 1.5:2.5:1:5(按汽油中 BTEX 的体积比例)混合溶解的混合物.

1.1.3 挥发玻璃皿

试验中所采用的玻璃表面皿规格为直径9.4

后分别把 10 g(约 15 mL)苯系物均匀的加入到土样中(即含油量约为 20%),每隔一定时间间隔测定其重量,由于土样为风干土,含水量很低,并不至于发生生物降解,所以所测重量与初始总重量之差为该时间段内的挥发损失量.同时以无污染土壤作为空白对照,结果显示,在苯系物挥发过程中,时间较短,土壤水分变化很小,可忽略不计.

2 结果与分析

2.1 3 种下垫面苯系物的挥发试验结果

相同环境条件(风速、温度等)下,根据苯系物单组分及其混合物在静水面、砂土下垫面和土壤下垫面中的挥发质量随时间变化规律得到其挥发动力学曲线如图 1,其挥发动力学曲线拟合结果见表 3.

由苯系物挥发动力学过程曲线可以看出,3 种不同下垫面条件中挥发损失量随时间变化规律基本相同.初始阶段苯系物的挥发速率都较大,苯的挥发速率最大,甲苯次之,乙基苯和二甲苯挥发速率较小,苯系物混合物挥发速率比甲苯小,但大于乙基苯和二甲苯;约 5 h 后挥发曲线基本趋于平衡;随着时间的延长,挥发速率逐渐趋向于 0.

另外,在 3 种不同下垫面情形下,初期静水面上的覆油挥发较快,砂土下垫面次之,壤土下垫面中苯系物挥发最慢,而后期三者挥发速率逐渐趋于相同并趋向于 0.这是因为苯系物组分很容易挥发,在水

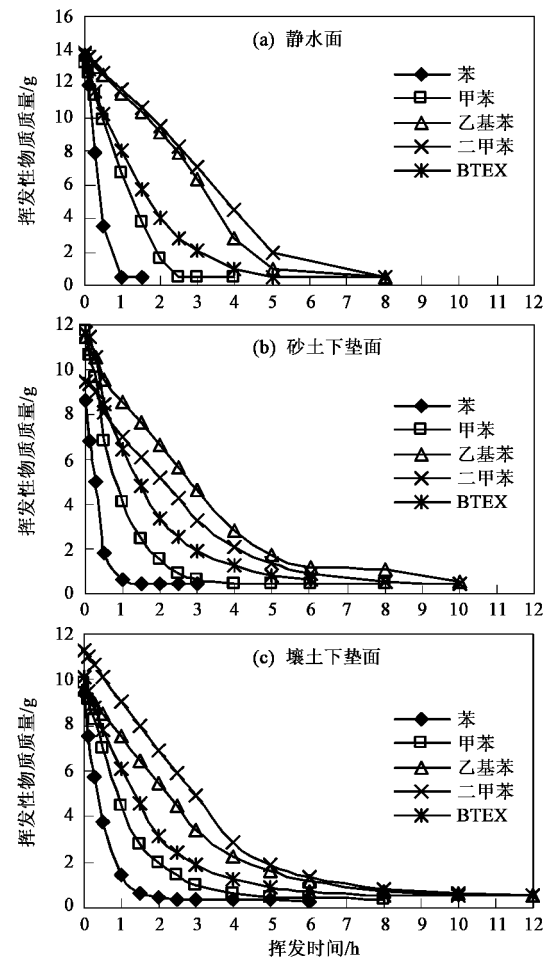


图 1 苯系物的挥发动力学曲线
Fig.1 Dynamic curve for BTEX volatilization

表 3 BTEX 组分及混合物挥发动力学曲线拟合结果
Table 3 Volatilization and fitting results of BTEX

基质	挥发物质	趋势线类型	拟合方程	拟合度 (R^2)
静水面	苯	线性	$m = -13.082t + 12.241$	0.917 1
	甲苯	线性	$m = -5.3175t + 12.633$	0.981 6
	乙基苯	线性	$m = -2.5877t + 13.879$	0.993 1
	二甲苯	线性	$m = -2.3315t + 13.876$	0.998 1
	BTEX	指数	$m = 14.334e^{-0.6640t}$	0.997 8
壤土	苯	指数	$m = 7.6793e^{-1.3951t}$	0.964 1
	甲苯	指数	$m = 8.8458e^{-0.6697t}$	0.981 1
	乙基苯	指数	$m = 8.7031e^{-0.2745t}$	0.956 3
	二甲苯	指数	$m = 10.889e^{-0.2858t}$	0.962 3
	BTEX	指数	$m = 8.3237e^{-0.4020t}$	0.950 6
砂土	苯	指数	$m = 7.3188e^{-2.0339t}$	0.942 2
	甲苯	指数	$m = 10.411e^{-0.8750t}$	0.972 7
	乙基苯	指数	$m = 11.375e^{-0.3222t}$	0.974 5
	二甲苯	指数	$m = 9.2931e^{-0.3357t}$	0.975 1
	BTEX	指数	$m = 10.705e^{-0.5103t}$	0.985 1

中仅能少量溶解,能很快在水面形成油膜增大挥发面积,且直接与大气接触,挥发行为无阻碍因素;砂

土表面粗糙,在一定程度上也能增大挥发面积,对挥发扩散阻碍影响小;干燥壤土会强烈吸附苯系物液体,所以不利于苯系物的快速扩散,而且壤土的细小颗粒间孔隙较小,对挥发扩散通道起到一定的阻滞作用.当表面的苯系物挥发殆尽后,气体扩散通道形成使得挥发得以正常进行.随着时间的延长,挥发性物质的量减少,挥发速率急剧降低,并逐渐趋于平衡.

2.2 挥发动力学模型

2.2.1 静水面上苯系物的挥发动力学

研究者通过对水的蒸发实验研究指出,纯液体蒸发的动力来自于液体的蒸气压与该液体在周围空气中的蒸气分压之差^[17].由于苯系物各组分密度均小于水,在水面形成油膜均匀覆盖分布于水面,其挥发动力同样来自于液体的蒸气压与该液体在周围空气中的蒸气分压之差,在其它挥发条件均恒定的情况下,气体以恒定速率挥发,即挥发行为满足零级反应动力学:

- dm/dt = r (1)

式中, m 为挥发性组分的质量(g); t 为挥发时间(h); r 为挥发速率常数($g \cdot h^{-1}$).

在 $t = t_0, m = m_0$ 条件下求解微分方程(1),得到:

$m = m_0 - rt$ (2)

当下垫面为静水面时,挥发量与图 1 中的实测数据非常接近,具有很好的相关性,可见,零级反应动力学方程可以较好地拟合静水面上苯系物单组分的挥发动力学曲线.

多组分液体的挥发行为要比单一组分液体的挥发行为为复杂的多,主要表现在多组分液体中易挥发组分挥发较快,随着挥发的进行,其含量越来越少,故挥发速率也随之降低^[18].由于苯系物各组分性质接近,苯系物混合液体在静水面上的挥发行为中挥发质量随时间的变化关系可以用指数关系式很好地描述(表 3).

2.2.2 壤土和砂土下垫面苯系物的挥发动力学

在多孔介质下垫面存在的条件下,挥发组分不仅受到介质的分散作用,同时还受到介质表面的吸附作用和气体扩散通道的阻滞作用等影响,因此,挥发性物质的挥发扩散过程不仅受自身性质的影响,还与挥发下垫面的性质密切相关.

在无边界条件下,介质表面污染物质分子覆盖率与污染物质的量成正比,介质表面的分子覆盖率随时间的变化率一般与分子在该表面的覆盖率呈正

比^[19],即挥发动力学曲线满足一级反应动力学:

$$-dm/dt = km$$

(3)

式中, m 为挥发性组分的质量(g); t 为挥发时间(h); k 为挥发速率系数(h^{-1}).

在 $t = t_0$, $m = m_0$ 条件下求解微分方程(3), 得到:

$$m = m_0 e^{-kt}$$

(4)

从表 3 的拟合结果可以看出,按照一级反应动力学模型,苯系物单组分及其混合物在壤土和砂土下垫面中的挥发行为拟合度极高,即计算的挥发量与试验结果有很好的相关性.可见,壤土和砂土下垫面中苯系物的挥发过程符合一级反应动力学模型.

2.3 挥发速率常(系)数与蒸气压的关系

为探讨静水面上苯系物单组分的性质与挥发速率常数的关系,以表 3 中苯系物各单组分的挥发速率常数为纵坐标,以其蒸气压为横坐标,用线性关系直线进行拟合(见图 2),拟合结果为 $k = 1.159 P_v + 1.354 2$, $R^2 = 0.993$, 其中 k 为挥发速率常(系)数(h^{-1}), P_v 为蒸气压(kPa).由拟合结果可以看出,线性关系能很好地描述苯系物单组分蒸气压对挥发速率常数的影响,即随着组分蒸气压的增大,挥发速率常数也明显增大.在静水面条件下,挥发速率常数与蒸气压呈线性正相关.

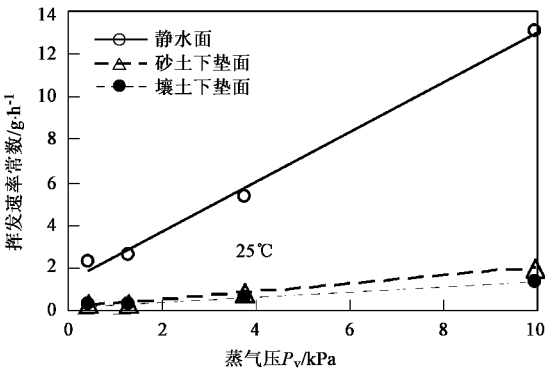


图 2 苯系物的挥发速率系数与蒸气压的关系
Fig.2 Relation between the volatilizing speed coefficient and steam press of BTEX

从表 3 可以看出,苯系物在土壤和砂土下垫面中的挥发速率系数也与其蒸气压相关,其大小顺序依次为: $k_{\text{苯}} > k_{\text{甲苯}} > k_{\text{BTEX}} > k_{\text{二甲苯}} > k_{\text{乙基苯}}$. 同样,以壤土和砂土下垫面中苯系物组分的挥发速率系数为纵坐标,以其蒸气压为横坐标,可以得到相应的关系曲线(见图 2). 拟合结果为:砂土 $k = 0.185 5 P_v + 0.175 5$, $R^2 = 0.992 5$; 壤土 $k = 0.121 2 P_v + 0.188 2$, $R^2 = 0.991 3$. 从拟合曲线可知,土壤和砂土

下垫面中,挥发速率常数与蒸气压呈线性正相关,挥发速率系数随着组分蒸气压的增大而明显增大.

2.4 挥发速率常(系)数与下垫面的关系

比较苯系物混合物在 3 种下垫面中的挥发速率系数大小和其随蒸气压的变化关系可以发现,苯系物混合物在静水面上的挥发速率系数最大,在土壤下垫面中的挥发速率系数最小,而在砂土下垫面中的挥发系数介于前两者之间,这是因为静水面中,水面分散作用使苯系物气体挥发面积扩大,气体扩散通道通畅;砂土下垫面中颗粒较粗糙同样可以增大气体挥发扩散面积,且气体挥发扩散通道不易形成堵塞,因而也有较大的挥发速率系数;尽管土壤颗粒表面积较大,可以扩大气体挥发面积,但由于土粒较细,导致液体在其表面不易完全扩散开来而且易形成挥发扩散孔隙和通道堵塞,扩散挥发过程中可利用的土壤有效孔隙通量较低,从而导致土壤下垫面中的挥发速率系数最小.由此可知,下垫面对易挥发性物质(苯系物混合物)的分散作用和对气体挥发扩散通道的贡献或阻滞作用同时存在且起到同等重要的作用.这种现象同样适用于苯系物单组分的挥发行为.

3 结论

(1) 3 种下垫面中苯系物组分及混合物的挥发速率大小依次为:苯 > 甲苯 > BTEX > 二甲苯 > 乙基苯.苯系物在静水面上挥发最快,砂土下垫面次之,土壤下垫面中挥发最慢.

(2) 苯系物单组分在静水面上的挥发动力学符合零级反应动力学规律,挥发质量随时间变化关系为线性相关;苯系物混合物在静水面的挥发动力学曲线可以用指数关系式很好地拟合.土壤和砂土下垫面中苯系物的挥发动力学曲线满足一级反应动力学模型.

(3) 3 种下垫面中苯系物的挥发速率常(系)数与蒸气压呈线性正相关,挥发速率系数随着组分蒸气压的增大而明显增大.下垫面对苯系物挥发的影响主要表现在扩大挥发面积和对挥发扩散通道的阻滞作用上.

参考文献:

[1] 李玉瑛. 土-水系统石油污染物挥发和降解过程研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2005.
[2] Lu Y Y, Zheng X L, Li B, et al. Volatilization behaviors of diesel oil from the soils [J]. Journal of Environmental Sciences, 2004, 16 (6): 1033-1036.
[3] 白建辉,王庚辰,任丽新,等. 内蒙古草原挥发性有机物排放

- 通量的研究[J].环境科学,2003,24(6):16-22.
- [4] Sleep B E, Sykes J F. Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media[J]. Water Resources Research, 1989, 25(1): 81-92.
- [5] Jaesjö J, Destouni G, Yaron B. Retention and volatilization of kerosene: Laboratory experiments on glacial and post-glacial soils [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1994, 17: 167-185.
- [6] Galin T S, Gerstl Z, Yaron B. Soil pollution by petroleum products, III. Kerosene stability in soil column as affected by volatilization [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1990, 5: 375-385.
- [7] Fine P, Yaron B. Outdoor experiments on enhanced volatilization by venting of kerosene component from soil[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1993, 12: 355-374.
- [8] 李玉瑛, 李冰. 影响石油污染物挥发行为的因素[J]. 生态环境, 2007, 16(2): 327-331.
- [9] Busoon S, Patrick B, Wonho Y. Volatile organic compound concentrations in residential indoor and outdoor and its persona exposure in Korea [J]. Environmental International, 2003, 2(1): 79-85.
- [10] Lee S C, Chiu M Y, Ho K F, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong [J]. Chemosphere, 2002, 48(3): 375-382.
- [11] Bianchi A P, Varney M S. Volatile organic compounds in the surface waters of a British estuary. Part 2. Fate processes [J]. Water Research, 1998, 32(2): 371-379.
- [12] 沈学优, 孙俊杰, 马战宇, 等. 表面活性剂对苯系物在静水面挥发的影响[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 122-126.
- [13] 李志萍, 陈肖刚, 郝仕龙, 等. 污染河流中苯系物对浅层地下水影响的室内模拟试验[J]. 地球科学与环境学报, 2007, 29(1): 70-74.
- [14] 豆俊峰, 刘翔. 苯系化合物在硝酸盐还原条件下的生物降解性能[J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1846-1852.
- [15] Douglas G S, Owens E H, Hardenstine J, *et al.* The OSSA II Pipeline Oil Spill: the Character and Weathering of the Spilled Oil [J]. Spill Sci Tech Bull, 2002, 7(3-4): 135-148.
- [16] 邢晋武. 石油污染物在充填状灰岩裂隙中迁移转化规律研究[D]. 北京: 清华大学, 1994.
- [17] Nielsen F, Olsen E, Fredenslund A. Prediction of isothermal evaporation rates of pure volatile organic compounds in occupational environments-a theoretical approach based on laminar boundary layer theory [J]. Annual Occupation Hygiene, 1995, 39(4): 497-511.
- [18] Stiver W, Mackay D. Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures[J]. Environment Science and Technology, 1984, 18: 834-840.
- [19] 黄廷林, 史红星. 黄土地区石油类挥发试验与挥发动力学[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2003, 35(2): 111-115.