

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.06.022

水中苯挥发引起的热力学焓变过程*

张 佳¹ 吴慧芳^{1**} 陈丽萍²

(1. 南京工业大学环境学院/江苏省工业节水减排重点实验室, 南京, 211816;
2. 南京工业大学城市建设与安全工程学院, 南京, 211816)

摘 要 利用水槽试验对苯的挥发特性进行研究,在此基础上,通过数值计算探求苯在挥发过程中热力学因素焓的变化规律.结果表明,焓变的时空变化与浓度的时空变化密切相关.随挥发时间的增加,苯浓度下降,焓变的数值也越来越小;随水流下移,苯浓度峰值下移,焓变峰值的位置也不断下移;随着铅垂高度 Y 的增加,苯的扩散速度增大,焓变值不断减小;而在同一时刻,在宽度 Z 方向,焓变的数值曲线都呈阶梯性变化.
关键词 苯,挥发,热力学,焓变,水槽试验.

芳香族有机化合物是一类有毒的污染物,在湖泊、河流等水体中普遍存在.水体中的芳香族化合物随自身物理化学性质和环境条件不同而进行着吸附、分配、溶解、降解、挥发等多种迁移转化行为,其中挥发是这类有机污染物迁移转化的一种重要途径.污染物在水-气界面的挥发无疑会对水气两相环境造成污染^[1-2],严重情况下甚至演变成环境灾害,对人类造成威胁.近年来,随着工业的发展芳香族化合物污染日趋严重,其迁移转化的行为引起国内外学者的广泛关注^[3-7].为了降低甚至根除此类有机污染物挥发对环境的污染和人类的危害,研究其挥发的规律意义深远.

毕新慧^[8]、Chevreuil^[9] 等对多氯联苯的部分环境行为进行了分析,陈丽萍^[10] 等也对挥发性污染物的水气迁移耦合扩散进行了动力学研究,而从热力学角度对苯系物的挥发作用进行分析论证,则需要更深层次的研究.本文以芳香族化合物中的苯做实例,通过模型试验^[11-12] 和数值计算研究一定条件下苯在水体和空气不同位置的挥发行为,以热力学指标焓变 ΔH 为研究对象,探讨了不同位置和气液环境中苯的挥发特性.

1 模型建立与实验设计

1.1 浓度计算模型

挥发作用的双膜理论^[13]认为,化学物质从水中挥发时,必须克服近水表层和空气层的阻力,也就是化学物质在挥发的过程中分别通过薄的“液膜”和薄的“气膜”组成的界面.而物质在界面达到瞬时的气液平衡时,遵循亨利定律.亨利定律表达式知亨利常数 K_H 的计算式为:

$$K_H = C_\alpha / C_\beta \tag{1}$$

式中, C_α 、 C_β 分别为挥发性污染物在水中和空气中的浓度($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

陈丽萍^[11-12] 得出的挥发性污染物的水气迁移耦合扩散完整的动力学模型方程为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(u_i C)}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[(u_{\alpha i} - u_{\beta i}) \alpha (1 - \alpha) \frac{1 - K_H}{\alpha + (1 - \alpha) K_H} C \right] = \\ \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_i} \left[\frac{E_i \alpha + (1 - \alpha) K_H D}{\alpha + (1 - \alpha) K_H} C \right] + \frac{\alpha k_\alpha + (1 - \alpha) k_\beta K_H}{\alpha + (1 - \alpha) K_H} C \end{aligned} \tag{2}$$

式中, $i = 1, 2, 3$ 表示笛卡尔坐标系三个垂直方向; C 为网格单元总浓度($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); E_i 、 D 分别为挥发性

2012 年 8 月 31 日收稿.
* 国家自然科学基金(51109106);江苏省高校自然科学基金项目(11KJB570001);江苏省高校自然科学研究重大项目(12KJA610001)资助.
* * 通讯联系人, E-mail:wuhuifang@163.com

污染物在水、空气中湍流质扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); k_{α} 、 k_{β} 为挥发性污染物一级反应动力学系数; u_i 为网格单元总速度($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$); $u_{\alpha i}$ 、 $u_{\beta i}$ 分别为网格单元中液相水和空气的流速($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

1.2 热力学计算模型

施瓦茨巴赫^[14]等根据 Boltzmann 方程,得出 K_H 与标准焓 $\Delta_{12}H$ 的关系式为:

$$\ln K_H = - \frac{\Delta_{12}H}{R} \cdot \frac{1}{T} + M$$

(3)

式中, $\Delta_{12}H$ 是挥发性污染物从液相转移到气相的标准焓; R 是通用气体常数[$8.31\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]; T 是凯尔文绝对温度, K; M 为常数, 取决于怎样表达挥发性污染物在两相中的丰度(如表示为分压、摩尔分数或摩尔浓度).

以上模型作为本文数据处理的计算平台^[15].

1.3 实验设计

为测试苯的挥发动力学, 试验采用了长 20.0 m, 宽 0.4 m, 深 0.4 m, 底坡为 3/700 的水槽为模型. 水槽中水的深度为 0.1 m, 试验水流速为 $0.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 水槽上方空气流动速度为 $1.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 实验水温为 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 试验装置如图 1 所示.

为方便描述, 以水槽的长、宽、高方向为坐标轴(以水槽长度方向为 X 轴, 高度方向为 Y 轴, 宽度方向为 Z 轴), 以水槽一端点做为坐标原点, 建立空间直角坐标系. 试验中苯的投放点选在距离水槽顶端 1 m 和距离水槽边缘 0.2 m, 即 $X=1.0 \text{ m}$, $Z=0.2 \text{ m}$ 的位置, 水槽中水面高度 $Y=0.1 \text{ m}$. 本试验忽略苯的生物化学反应, 采用多点同时取样的方法, 对不同位置苯的浓度分布进行取样计算.

2 结果与讨论

2.1 浓度随时间和 Y 轴的变化特征

图 2 为 1—6 s 苯浓度变化曲线, 实测结果发现随着时间的推移, 苯浓度迅速降低, 挥发作用、水流及空气流动是其浓度降低的主要因素.

在不同时刻, 苯浓度的最大值都出现在 $Y=0.068 \text{ m}$ 处, 在此之后浓度快速下降, 在 $Y=0.21 \text{ m}$ 以后浓度下降趋于稳定. $Y=0.068 \text{ m}$ 的位置接近水面, 苯刚投入水中后, 挥发作用不明显, 水中苯的浓度大于空气中. 而后挥发作用持续进行, 苯挥发出水面, 进入有限空间的水槽中, 浓度急剧下降, 空气流动是主要原因. 在 $Y>0.4 \text{ m}$ 苯挥发出水槽进入空旷的大气中, 随气流扩散, 浓度变得更小. 对 1—6 s 苯浓度变化的分析, 为下文焓变规律的研究提供依据.

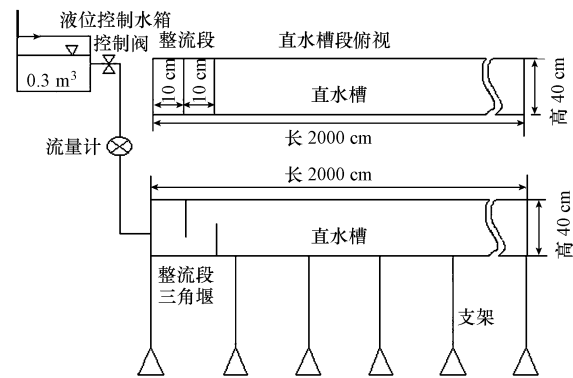


图 1 水槽装置示意图
Fig. 1 The schematic diagram of sink

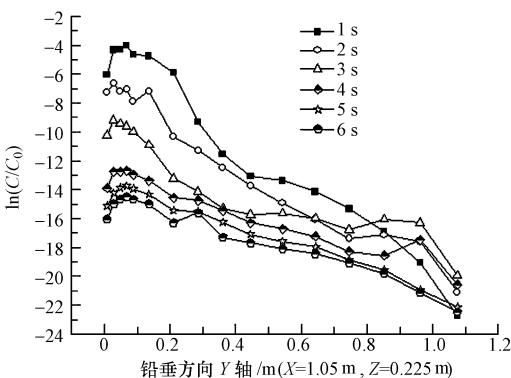


图 2 不同时刻及位置苯浓度的变化曲线
Fig. 2 Variation of the benzene concentration with height and time

2.2 ΔH 随时间的变化特征

$25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 苯的亨利常数 $K_H=0.2239$, 苯从液相转移到气相的标准焓 $\Delta_{12}H=30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[11], 求解方

程(2)和(3),得出苯挥发时焓变 ΔH 的时空变化情况. 图 3 表示了过水槽轴线的纵截面上焓变 ΔH 与其最大焓变 $\Delta H_{\max}$ 之比随时间变化的过程.

在第 2 秒挥发作用开始变明显,空气和水中开始出现焓变. 第 4 秒时挥发作用持续加强,空气和水中的焓变范围也较第 2 秒时扩大;在水中由于受到水流的影响,浓度中心向下游转移,所以下游开始出现焓变;在空气中由于受到气流的影响,焓变也开始有向下游扩展的趋势. 8 秒时,水中苯的浓度中心已经明显向下游移动,而空气中随着空气的流动,挥发作用持续加强,焓变越来越微弱,但焓变范围持续增大,而 ΔH 值较前几秒明显变小. 12 秒时,浓度中心已经彻底移动到下游,但是由于浓度很低,挥发作用已经很微弱. 14—20 秒由于浓度中心的不断下移,焓变的位置也不断下移,而随着挥发作用和扩散作用,苯浓度变淡,焓变越来越微弱,焓变范围也随之变小, ΔH 的数值越来越小.

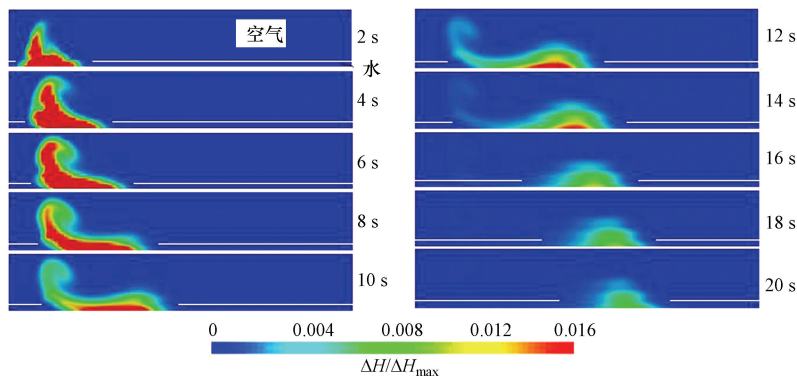


图 3 ΔH 随时间的变化
Fig. 3 Variation of ΔH with time

2.3 $\ln\Delta H$ 随时间和铅垂方向 Y 的变化特征

根据计算得出的数据,分析 1—7 s 挥发过程中热力学因素 ΔH 随时间和铅垂方向 Y 的变化. 为了直观地表达出热力学因素焓的变化曲线,本文采用 $\ln\Delta H$ 的值绘制变化曲线,如图 4 所示.

随着时间的推移, $\ln\Delta H$ 的值逐渐降低. 分析各时间点的曲线,在 1—7 s, $\ln\Delta H$ 曲线出现峰值的位置都在 $Y=0.28\text{ m}$ 附近. 而在 $Y>0.36\text{ m}$ 后, $\ln\Delta H$ 的值骤减,反映到图中,曲线递减速率突然变大. 在 $Y=0.44\text{ m}$ 时曲线出现拐点,此后平稳下降,说明在 0.44 m 以后焓变值缓慢减小. 分析可知,水槽的高度为 0.4 m ,在 $Y>0.4\text{ m}$ 以后,苯挥发出水槽,进入流动的大气中,随着空气的流动浓度随之扩散变小,从而直接导致 $\ln\Delta H$ 在此时出现拐点. 之后苯在大气中浓度扩散趋于稳定, $\ln\Delta H$ 的变化曲线也趋于稳定. 在 $Y=0.8\text{ m}$ 以后,第 3、4 秒时 $\ln\Delta H$ 的曲线有上扬趋势,这是由于流体湍动而造成的偏差.

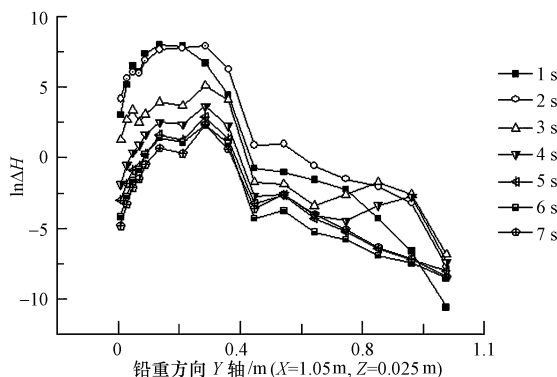


图 4 不同时刻及高度 $\ln\Delta H$ 的变化曲线
Fig. 4 Variation of $\ln\Delta H$ with height and time

2.4 宽度方向 Z 变化时, $\ln\Delta H$ 随时间的变化

在水槽不同深度和不同宽度下,对苯的挥发状况进行研究;在 X 方向位置不变(即 $X=1.05\text{ m}$)时,分析宽度 Z 逐渐增大情况下水及空气中 $\ln\Delta H$ 的变化情况,结果如图 5 所示.

图 5a 取在 $Y=0.0082\text{ m}$ 即在接近水槽底部的位置. 随着时间的变化,在水槽不同宽度的地方, $\ln\Delta H$ 曲线整体下降的趋势没有改变,说明浓度随着时间的变化逐渐变小,符合实际情况. 而随着水槽宽度方向 Z 的变化, $\ln\Delta H$ 的值在各个时间点的变化并无明显规律. 分析 $\ln\Delta H$ 随时间的变化,在 1—4 秒曲线下降的斜率较 4 s 以后大, $\ln\Delta H$ 在此时间段的变化趋势明显,表明此时的水流和挥发作用共同进行导致苯浓度变化剧烈;而在 4 s 之后,曲线变缓,说明此时苯在水中的挥发情况已趋于稳定,但浓度变小的趋势依旧明显.

图 5b 为 $Y=0.1357\text{ m}$ 时 $\ln\Delta H$ 的变化曲线,此位置恰好离开水面. 对比图 5a 可以看到在第 2—3 秒曲线融合的趋势很明显,而且曲线急剧下降. 由此可见,在第 2—3 秒扩散变剧烈,浓度减小的速度很快,导致 $\ln\Delta H$ 曲线下降明显. 而且在宽度 Z 的不同位置, $\ln\Delta H$ 的值很接近,说明此时 Z 轴的各点浓度几乎相同,焓变大小也大致相等. 第 7—8 秒,在 Z 轴的不同位置, $\ln\Delta H$ 都有反弹趋势,之后随着时间的增加又逐渐下降,此时风速和水流湍动等因素共同作用,导致 $\ln\Delta H$ 值发生波动,但递减趋势不变.

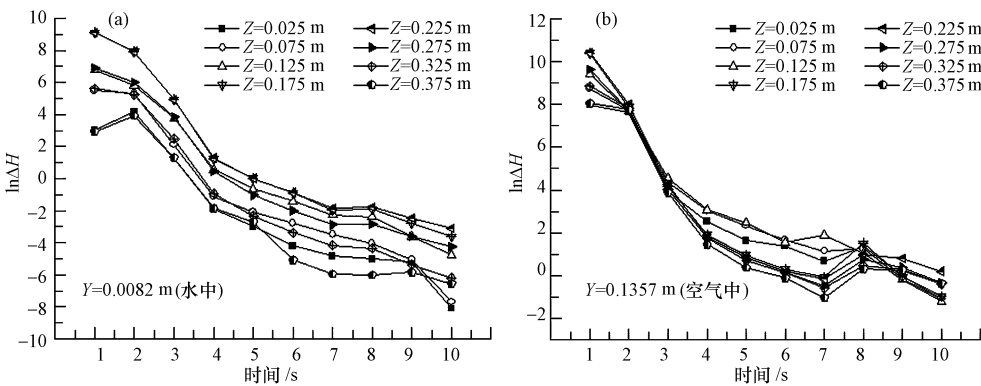


图 5 不同宽度 $\ln\Delta H$ 随时间的变化曲线
Fig. 5 Variation of $\ln\Delta H$ with sink width and time

2.5 $\ln\Delta H$ 特殊变化规律的分析

对计算得出的数据分析,在长度方向不改变即 $X=1.05\text{ m}$ 时,铅垂高度 Y 和宽度 Z 变动的情况下,把第 6 秒和第 7 秒时 $\ln\Delta H$ 的变化曲线类比进行分析,有如下特殊规律:

随着铅垂高度 Y 的不断增加,苯的扩散速度随空气流动的加剧而不断增加,从而导致浓度不断减小,所以在图中 $\ln\Delta H$ 曲线下降的情况也变得明显.

分析图中 $Y>1.6\text{ m}$ 的各数据点,在第 6 秒和第 7 秒有类似的规律,不论宽度方向 Z 的变化怎样, $\ln\Delta H$ 的数值曲线都呈阶梯性变化. 在 $Y=2.1\text{ m}$ 之后这种趋势更加明显. $Y>0.4\text{ m}$ 后苯挥发出水槽,进入空旷的大气中,空气流动加剧且不稳定是造成 $\ln\Delta H$ 数值呈阶梯形变化的主要原因.

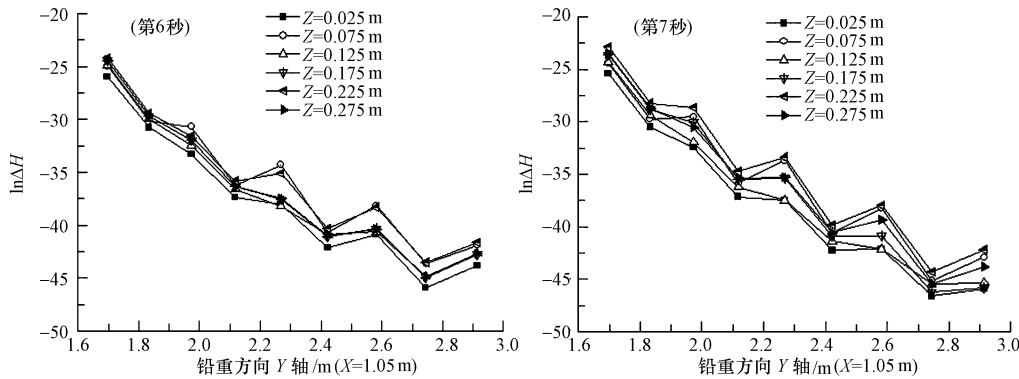


图 6 $\ln\Delta H$ 的阶梯形变化规律
Fig. 6 Stepped variation of $\ln\Delta H$

3 结论

(1) 随着时间的推移, 苯浓度逐渐降低, 挥发作用 and 水的输移是其浓度降低的主要因素。

(2) 泄漏初期, 苯浓度的最大值都出现在投放点附近, 此时的挥发作用不明显, 水中苯浓度大于空气中的浓度。在此之后由于挥发作用, 水中苯浓度迅速下降。

(3) 焓变与浓度变化密切相关, 并随着挥发作用的持续加强而减弱; 随着浓度中心的不断下移, 焓变的位置也不断下移; 而随着挥发作用和扩散作用, 苯浓度下降, ΔH 的数值也越来越小。

(4) 随着铅垂高度 Y 的不断增加, 苯的扩散速度不断增加, 从而导致焓变不断减小; 而在同一时刻, 不论宽度方向 Z 的变化怎样, $\ln \Delta H$ 的数值曲线都呈阶梯性变化。

参 考 文 献

- [1] 李政一, 吴昭阳. 甲胺磷在水-气界面挥发的动力学研究 [J]. 安全与环境学报, 2005, 5(5): 56-59
- [2] 曹红英, 梁涛, 陶澍. 北京地区有机氯农药的跨界面迁移与归趋 [J]. 应用基础与工程科学学报, 2004, 12(3): 249-258
- [3] 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
- [4] Paul A E, Michael O R. Assessing the impact of VOC-contaminated groundwater on surface water at the city scale [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2007, 91(1/2): 107-127
- [5] 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
- [6] 李军, 张干, 祁士华, 等. 多环芳烃在城市湖泊气-水界面上的交换 [J]. 湖泊科学, 2004, 16(3): 238-244
- [7] 童玲, 郑西来, 李梅, 等. 不同下垫面苯系物的挥发行为研究 [J]. 环境科学, 2008, 29(7): 2058-2062
- [8] 毕新慧, 徐晓白. 多氯联苯的环境行为 [J]. 化学进展, 2000, 12(2): 152-160
- [9] Chevreuil M, Blanchard M, Teil M J, et al. Polychlorobiphenyl behavior in the water/sediment system of the Seine River, France [J]. Water Research, 1998, 32(4): 1204-1212
- [10] 陈丽萍, 蒋军成, 韩冬梅. 挥发性毒物水气耦合扩散模拟 [J]. 水科学进展, 2009, 20(4): 549-553
- [11] 陈丽萍, 蒋军成, 殷亮. 突发性危险化学品水污染扩散过程的模拟 [J]. 水动力学研究与进展: A 辑, 2007, 22(6): 761-765
- [12] 李继选, 王军. 水环境数学模型研究进展 [J]. 水资源保护, 2006, (1): 9-14
- [13] 戴树桂. 环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006
- [14] 施瓦茨巴赫 R P, 施格文 P M, 英博登 D M. 环境有机化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 563-566
- [15] 尤学一, 刘伟. 两相流相界面迁移的数值模拟 [J]. 水动力学研究与进展: A 辑, 2006, 21(6): 724-729

Thermodynamic enthalpy variation during benzene volatilization in water

ZHANG Jia¹ WU Huifang^{1*} CHEN Liping²

(1. College of Environment, Nanjing University of Technology/ Jiangsu Key Laboratory of Industrial Water-Conservation & Emission Reduction, Nanjing, 211816, China; 2 College of Urban Construction and Safety Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, 211816, China)

ABSTRACT

In this paper, the volatile characteristics of benzene were studied using flume experiment. Based on numerical calculation, the laws of a thermodynamic factor, the enthalpy variation, were explored. The results showed that there were good correlations between the enthalpy and the concentration variations with time and location. The concentration of benzene decreased with time, and the enthalpy variation became smaller. The locations of peak values of both concentration and enthalpy variations moved downward. With increasing vertical height Y , the diffusion rate of benzene increased, but the enthalpy variation decreased. At the same time, all the curves of enthalpy variation were step types at width of Z .

Keywords: benzene, volatilization, thermodynamics, enthalpy Variation, flume experiment.