

沙土对可溶性油的吸附作用及其影响因素研究

吴俊文, 郑西来*, 李玲玲, 孙娟

(中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266003)

摘要: 在对滨海沙滩(胶州湾)沙土-水系统石油污染调查的基础上, 选择代表性的沙滩进行取样, 系统测定不同沙土对可溶性油的吸附动力学曲线和吸附等温线, 并分析了含沙量、粒径、温度、pH 和盐度对吸附作用的影响。结果表明, 不同沙土的吸附动力学曲线和吸附等温线分别符合对数型和直线型理想吸附, 沙土对可溶性油的吸附平衡时间约为 6~10h; 沙土对海水中可溶性油的吸附量随含沙量增大、温度升高、pH 值的增大而减小, 随盐度增加、沙土粒度变细其吸附量越大。另外, 通过试验还发现, 当水相中可溶性油低于一定浓度时, 不但不产生吸附, 反而使沙土中的残留油分解吸出来。

关键词: 滨海; 沙土; 吸附; 可溶性油

中图分类号: X141; X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)10-2019-05

Adsorption of Aqueous Oil on Sands and Its Studies of Effective Factors

WU Junwen, ZHENG Xilai, LI Lingling, SUN Juan

(Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: Representative sands were sampled on the basis of the investigation into the oil contamination of soil-water systems in the Jiaozhou Bay. Kinetic curves and isotherms of aqueous oil adsorption on sands were measured and the influence of sand contents, sands under different size, temperature, pH and salt contents on the adsorption were studied. The research results show that dynamic curves of aqueous oil adsorption for sands are logarithmic and all the adsorption isotherms are straight, the equilibrium period of the adsorption is 6~10 hours, adsorption of aqueous oil on sands decreases with the increase of the sand contents, temperatures and pH, while increases with the increase of salinity and the more fine of the sands sizes. In addition, it was found that the sands release some oil when the aqueous oil concentrations are lower than certain values.

Key words: beach; sand; adsorption; aqueous oil

石油烃中含有多种有毒有害物质, 其毒性按烷烃、环烷烃和芳香烃的顺序逐渐增加。石油进入水环境后, 会对动物、水生生物和人类等产生严重的危害。目前, 国内外学者通过试验已建立起一些单一无机组分、有机组分的吸附等温线, 但对多组分的吸附问题, 特别是近海环境中多组分可溶性石油混合物的吸附问题研究得还很少。本研究通过吸附试验建立可溶性油的吸附动力学方程和吸附等温线, 可以把土-水系统中反应性石油污染物的对流-弥散迁移和相间吸附转移过程的研究结合起来。

1 实验材料、性质及其测试方法

本次试验所用沙样采集于青岛市第一海水浴场和石老人海水浴场。S 沙样取自石老人海水浴场潮间带, 平均粒径 d_{50} 为 0.215mm; S1 沙样为 S 沙样经筛分后粒径范围为 0.075~0.25mm, 平均粒径 d_{50} 为 0.159mm; S2 沙样为 S 沙样经筛分后粒径范围为 0.25~0.5mm, 平均粒径 d_{50} 为 0.335mm; S3 沙样为石老人海水浴场潮间带底部沙土(30~50cm

处), 平均粒径 d_{50} 为 0.205mm。Y 沙样取自第一海水浴场潮间带, 平均粒径 d_{50} 为 0.524mm, 并将上述沙样在体式显微镜下放大 96(16×6)倍观察摄像得图 1。

从图 1 可知, 供试沙样呈晶体状或整块状紧粒结构, 粗粒物质为单一型-晶状型相关分布, 粗粒结构多为基质体覆盖并复合成团聚体, 其中表层有一级团粒结构甚至有准二级团聚体发育, 沙样结构体与孔隙状况的垂直分布特点有良好的一致性, 整体上沙样排列无规则; 混合沙样 S、S3 和 Y 的空间排列中颗粒与颗粒之间的空隙较大, 而沙样 S1 和 S2 经过筛分后颗粒之间排列较为紧凑, 孔隙较小。比较图 S1b 和 S2c 可以发现, 沙土粒径越小, 颗粒之间的排列越紧凑, 颗粒与颗粒之间的孔隙越小, 排列分布的一致性较好。

收稿日期: 2005-08-07; 修订日期: 2005-12-01

基金项目: 高等学校博士学科点基金项目(20040423016)

作者简介: 吴俊文(1979~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水土污染控制与修复技术。

* 通讯联系人

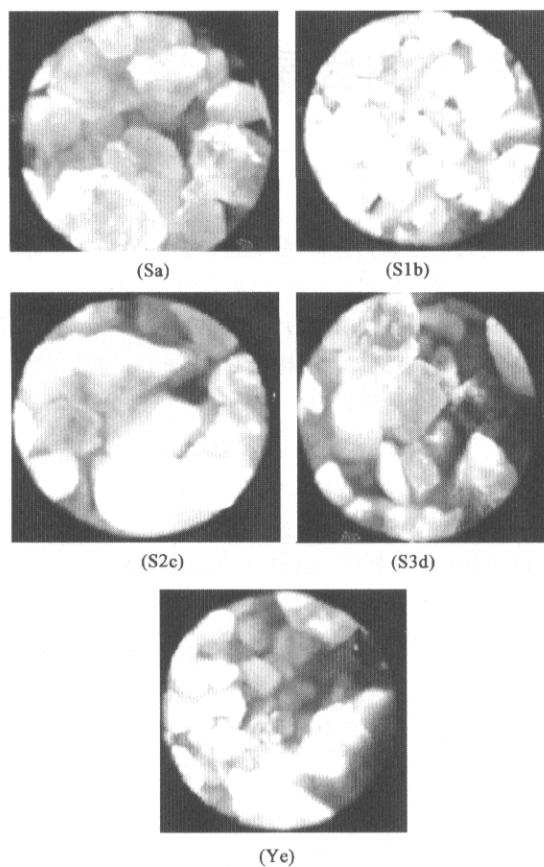


图1 不同沙样在体式显微镜下观察摄像
Fig. 1 Photography of the different sands in the stereoscopic microscope

石油饱和溶液的制备: 在大塑料桶中加入 2/3 体积的海水, 再加入 1: 1 H_2SO_4 使水的 pH 值为 3~4 (控制微生物活动), 然后在水面上滴加过量 0 号柴油, 充分搅拌后, 静置 1~2 d, 使石油溶解达到饱和. 然后用胶皮管从塑料桶底部吸取石油饱和溶液, 并用紫外分光光度法测定其含油量为 12.74 mg/L.

2 可溶性油吸附动力学曲线的测定

为了测定沙质滩涂对可溶性油的吸附平衡时间, 分别选择 S 沙样和 Y 沙样进行吸附动力学试验.

用量筒量取体积为 50 mL 的石油饱和溶液 18 份, 分别倒入清洁的 100 mL 锥形瓶中. 将这些锥形瓶放在恒温振荡器上预热 30 min, 控制水温为 25 $^{\circ}C$. 待恒温后, 在各个锥形瓶中分别加入 S 沙样 3.0 g, 使振动频率为 160 次/min, 控制振荡时间分别为 5, 10, 20, 30 min 和 1, 2, 4, 6, 10, 12, 16, 20, 24, 30, 36, 48, 54, 60 h, 达到相应的振荡时间后立即将溶液和沙样分离, 并测定其含油量; 在实验过程中同时配制了

2 种空白溶液: 沙土空白 (沙加清洁海水, 以扣除沙中溶出物的影响) 和有机物空白 (只加油污染海水, 不加沙). 由此可以确定 S 沙样的吸附动力学曲线 (图 2).

Y 沙样的吸附动力学曲线的测定方法和 S 沙样完全相同, 控制条件也相同, 其吸附动力学曲线亦见图 2.

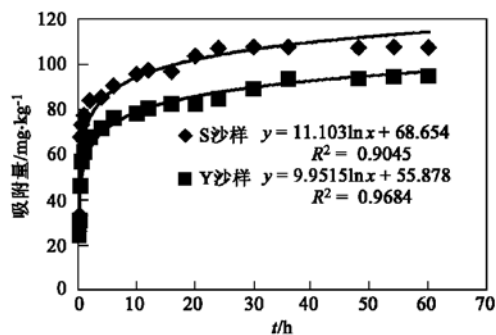


图2 可溶性油对 S 和 Y 沙样的吸附动力学曲线
Fig. 2 Dynamic curves of aqueous oil adsorption for sand S and sand Y

从图 2 可以得出, 吸附从开始发生到达到平衡需要一个较长的时间过程. 沙土对可溶性油的吸附动力学曲线符合对数型, 即随着时间的延续吸附速度逐渐降低. 另外, 经过 6~10 h 的吸附, S 沙样和 Y 沙样的吸附量基本达到了稳定, 所以在下面的吸附等温线测定时近似地采用 10 h 作为吸附平衡时间.

3 可溶性油吸附等温线的测定

3.1 平衡吸附试验原理

对于极稀的理想溶液, 吸附也是理想吸附, 即吸附等温线呈直线型. 这时, 溶质的吸附量 $\left[\frac{x}{m}\right]$ 与溶质的平衡质量浓度 (c_e) 成正比

$$\frac{x}{m} = K_d c_e \quad (1)$$

式中, K_d 为分配系数; x 是吸附质的质量; m 为吸附剂的质量.

下面采用更普遍的兰格缪尔 (Langmuir) 吸附模型来分析固体对单组分溶液和多组分溶液的吸附.

(1) 单组分溶液的吸附 设固体对单组分溶液的吸附可以用兰格缪尔 (Langmuir) 公式表示, 即:

$$\frac{x}{m} = \frac{\left[\frac{x}{m}\right]_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (2)$$

式中, $\left[\frac{x}{m}\right]_m$ 是溶质的饱和吸附量; b 是吸附系数,

它与 1mol 溶质的吸附能(E)的关系是:

$$b = b_0 \exp(E/RT) \quad (3)$$

式中, b_0 为常数; R 是气体常数; T 是绝对温度. 当浓度 c_e 很低时, $bc_e \ll 1$, 则式(2)变为:

$$\frac{x}{m} = \left[\frac{x}{m} \right]_m bc_e = K_d c_e \quad (4)$$

(2)多组分溶液的吸附 设多组分溶液的吸附也可以用兰格缪尔(Langmuir)公式表示, 则对于溶液中的第 i 组分可得:

$$\left[\frac{x}{m} \right]_i = \frac{\left[\frac{x}{m} \right]_{m,i} b_i c_{e,i}}{1 + \sum_i b_i c_{e,i}} \quad (5)$$

若溶液中各溶质的浓度都很低, 即 $b_i c_{e,i} \ll 1$, $\sum_i b_i c_{e,i} \ll 1$, 则式(5)可简化为:

$$\left[\frac{x}{m} \right]_i = \left[\frac{x}{m} \right]_{m,i} b_i c_{e,i} = K_{d,i} c_{e,i} \quad (6)$$

由式(6)可以得出, 当多组分体系中溶质的浓度很低时, 各种单组分的吸附等温线皆为直线, 而且彼此互不影响.

可溶性石油中含有多种化合物, 它们的溶解度都很低, 所以含可溶性油的水溶液是理想溶液, 含水介质对单个石油烃的吸附应该接近于理想吸附. 若考虑总油的吸附, 则总油在固相和液相之间的分配也应是直线关系.

3.2 可溶性油的吸附等温线

将上述饱和的含油溶液进行稀释, 分别得到含油量为 12.74, 8.79, 6.45, 4.05, 2.67, 1.98, 1.12, 0.86 mg/L 的溶液各 50mL, 分别倒入 100mL 锥形瓶中, 并各加入 S 沙样为 2.0g, 放在恒温(25℃)振荡器上振荡(频率 160 次/min) 10h 后将溶液和沙样分离, 接着萃取和分析含油量, 另外同上做 2 组空白试验, 以扣除油类的挥发和瓶壁效应, 所测含油量与空白差值为可溶性油的平衡质量浓度. 由此, 用差减法可以得到沙土的平衡吸附量, S 沙样的吸附等温线见图 3; Y 沙样的吸附试验和上述 S 沙样吸附试验的控制条件相同, 所得吸附等温线见图 3.

S1 沙样 S2 沙样和 S3 沙样的吸附试验和上述 S 沙样吸附试验的控制条件相同, 所得吸附等温线见图 4.

从图 3 和图 4 可以得出, 各个沙样的吸附能力差别不大, 由于它们的机械组成和矿物结构差别不大, 且吸附等温线都是直线型, 符合低浓度吸附的一般规律. 另外, 一个非常值得注意的试验结果是, 对于 S、Y、S1、S2 和 S3 沙样, 当可溶性油浓度分别低

于 0.088, 0.17, 0.145, 0.491, 0.314 mg/L 时, 沙土的吸附量为负值, 即沙土不但不吸附溶液中的可溶性油, 反而从沙土中释放出来.

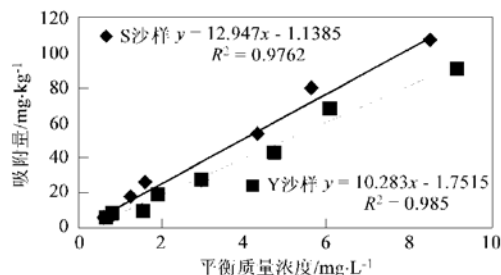


图 3 S 和 Y 沙样对可溶性油的吸附等温线

Fig. 3 Adsorptive isotherms of aqueous oil on sand S and sand Y

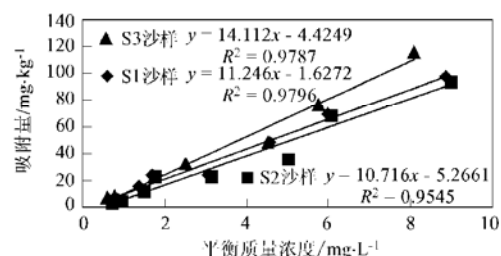


图 4 S1 S2 和 S3 沙样对可溶性油的吸附等温线

Fig. 4 Adsorptive isotherms of aqueous oil on sand S1, S2 and sand S3

3.3 影响可溶性油吸附的主要因素

沙土对可溶性油的吸附是由于沙土颗粒表面与可溶性油颗粒表面有相同的双电层结构^[1-3]. 两者相遇时可形成公共反离子层, 因两者粒径和质量相差较大, 公共反离子层对两者的吸引力足以使可溶性油粘附于沙土颗粒表面而成为较为稳定的结构, 仅水流的紊动不致以使其完全分离. 影响吸附量的因素主要包括含沙量、沙土粒径、溶液的电解质的浓度(盐度)和溶液的环境温度等.

3.3.1 含沙量

为研究含沙量对吸附量的影响, 选取 S 沙样(平均粒径为 0.215mm)和初始浓度为 12.74 mg/L 的可溶性油, 温度控制在 25℃的条件下, 进行 1 组不同沙土浓度的批量吸附试验, 振荡频率为 160 次/min, 沙土含量分别为 10, 20, 40, 60, 100, 160, 200, 240 kg/m³.

试验结果如图 5. 从图 5 可以得出, 在相同吸附条件下, 当吸附过程达到平衡时, 随着沙土含量的增加, 单位质量的沙土平衡吸附量减少. 这与一般吸附过程中, 随着吸附剂量的增加单位吸附剂的吸附量

减少的规律相一致^[4].

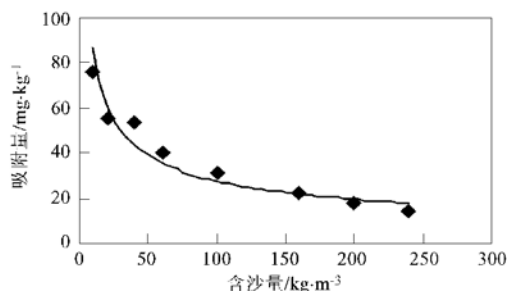


图5 泥沙含量与可溶性油吸附量的关系

Fig. 5 Relations between adsorbed aqueous oil and the sand contents

根据试验结果,拟合平衡吸附状态下固相吸附量与含沙量的关系如下:

$$Q = 270.16 \times S^{-0.4961}$$

式中, Q 为吸附量(mg/kg), S 为含沙量(kg/m³).

3.3.2 沙土粒径

为研究不同沙土粒径对可溶性油的吸附影响,从S沙样进行筛分出不同粒径的沙土,然后进行批量吸附试验.试验温度控制在25℃的条件下,振荡频率为160次/min.将50mL饱和油水溶液倒入100mL锥形瓶中,并分别加入不同粒径的沙样2.0g,进行振荡吸附试验,待吸附达到平衡后,将溶液和沙样进行分离,接着萃取和分析含油量,所得试验结果如图6.

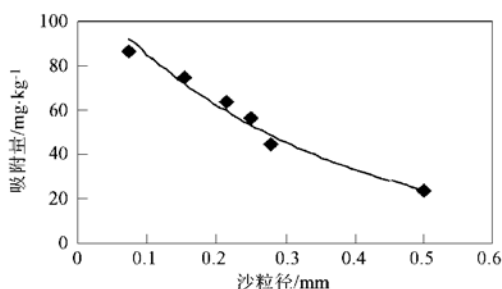


图6 沙粒径与可溶性油吸附量的关系

Fig. 6 Relations between adsorbed aqueous oil and the sands sizes

从图6可以得出,沙土对可溶性油的吸附和沙土颗粒表面积有关,沙土颗粒的表面积越大吸附油的量越多.沙土粒径越小,单位质量中的颗粒越多,其比表面积(单位质量中所含的颗粒表面积的总和)随粒径呈指数变化,所以颗粒越细其吸附量越大.

根据试验结果,拟合平衡吸附状态下固相吸附量与沙土粒径的关系如下:

$$Q = 116.55 \exp(-3.1399d)$$

式中, Q 为吸附量(mg/kg); d 为沙样平均粒径(mm).

3.3.3 盐度

海水中的盐度变化一般不是很大,但在河流入海口附近,盐度会有比较明显的降低^[5].为了研究盐度对可溶性油吸附过程的影响,进行了一组初始盐度值分别为0, 2, 5, 8, 10, 16, 20, 25, 30, 35, 40 g/L的批量吸附试验,试验样品含沙量为40 kg/m³,土样S沙样的平均粒径为0.215mm,温度控制在25℃的条件下,振荡频率为160次/min,待吸附达到平衡后立即分离溶液和沙样,接着萃取和分析含油量,所得试验结果如图7.

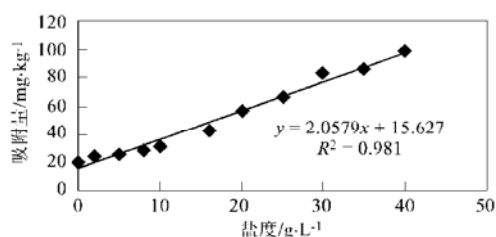


图7 盐度与可溶性油吸附量的关系

Fig. 7 Relations between adsorbed aqueous oil and salinity

从图7可以看出,随着盐度的增大,沙土对可溶性油的吸附量有增大的趋势.这可能是由于随着盐度的增大,离子强度增加,加剧了双电层之间的压缩作用^[6],从而促进了可溶性油在沙土颗粒上的吸附作用,使沙土对可溶性油的吸附量有增加的趋势.

3.3.4 温度

为研究温度对可溶性油吸附过程的影响,进行了一组不同环境温度下的静态吸附试验,温度分别控制在5, 10, 15, 20, 25, 30, 35℃,试验样品含沙量为40 kg/m³,土样S沙样的平均粒径为0.215mm,振荡频率为160次/min,待吸附达到平衡后立即分离溶液和沙样,接着萃取和分析含油量,所得试验结果如图8.

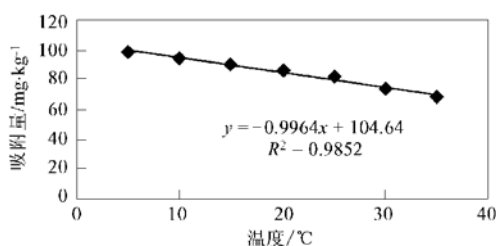


图8 温度与可溶性油吸附量的关系

Fig. 8 Relations between adsorbed aqueous oil and temperatures

从图 8 可以看出,在相同的吸附条件下,当吸附达到平衡后,如果温度升高,沙土对可溶性油的吸附量有略微减小的趋势.发生这种现象可能有 2 方面的原因:一方面,吸附是一个放热过程,所以一般情况下温度升高会对吸附作用产生抑制,从而减小沙土的吸附量,但是吸附热较小,由此温度的影响不是很明显;另一方面,可溶性油是一类粘性疏水物质,其溶解度受温度的影响较大,表现为温度升高溶解度增大,所以当环境温度升高时,可溶性油在水中的溶解度稍有增加,所以相应的沙土对可溶性油的吸附量略微减小.

3.3.5 pH 值

为研究 pH 对可溶性油吸附作用的影响,设计一组不同 pH 值油水溶液进行试验,溶液 pH 值分别调节为 2.64, 4.03, 5.24, 6.92, 7.91, 8.46, 9.01, 9.81. 试验样品含沙量为 40 kg/m^3 , S 沙样的平均粒径为 0.215 mm ,温度控制在 25°C 条件下,振荡频率为 160 次/min .待吸附达到平衡后,立即分离溶液和沙样,接着萃取和分析含油量,所得试验结果如图 9.

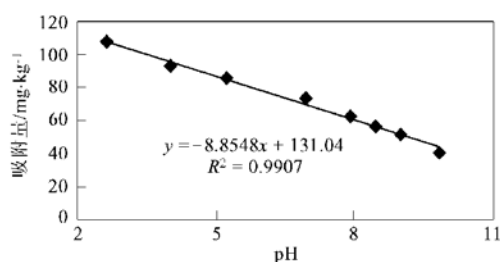


图 9 pH 值与可溶性油吸附量的关系

Fig. 9 Relations between adsorbed aqueous oil and pH

从图 9 可以看出,随着 pH 值的增大,沙土对可溶性油的吸附量有一定程度的减少.这是由于在吸附过程中,pH 将影响到溶质处于分子、离子或络合状态的程度,且影响到沙土颗粒在水中形成的胶体的稳定性和沙土颗粒对可溶性油的有效吸附位的物理化学形态,从而改变沙土颗粒的吸附量和平衡水相中可溶性油的浓度.根据沙土的酸碱特征,沙土的 pH 平均为 8.72 (水:土 = 5:1).因此,随着沙土悬浊液初始 pH 值的降低,溶液酸性增强,作为沙土颗粒

的二氧化硅与氢离子发生反应,沙土颗粒的物理化学形态发生变化,其表面积增大,从而吸附能力增强,沙土吸附量增大.另外,试验中通过测定吸附前后悬浊液的 pH 值,发现沙土体系具有缓冲能力,沙土试验样品经过一段时间的充分振荡后,体系的 pH 值由初始的 2.64, 4.03, 5.24, 6.92, 7.91, 8.46, 9.01, 9.81 依次变为 7.19, 7.86, 7.93, 8.12, 8.16, 8.21, 8.49, 9.64, 所以 pH 对可溶性油的吸附是不稳定的.

4 结论

(1) 沙土对海水中可溶性油的吸附属于物理吸附且符合对数型动力学曲线,即随着时间的延续吸附速度逐渐降低,吸附平衡时间为 6~10h.

(2) 由于海水中可溶性油的含量较低,沙土对海水中可溶性油的吸附等温线均为直线型理想吸附.

(3) 通过试验发现,当水相中可溶性油浓度低于 0.088, 0.17, 0.145, 0.491, 0.314 mg/L 时,相应 S 沙样、Y 沙样、S1 沙样、S2 和 S3 沙样不但不吸附可溶性油,反而能够使石油污染沙土中的油分释放出来.

(4) 沙土对海水中可溶性油的吸附量随含沙量增大、温度升高、pH 值的增大而减小,随盐度增加、沙土粒度变细其吸附量越大.

参考文献:

- [1] 钱宁, 万兆惠. 泥沙运动力学[M]. 北京: 科学出版社, 1986. 28~32.
- [2] 贝歇尔 P(美) 著, 北京大学化学系胶体化学教研室译. 乳状液理论与实践(修订本)[M]. 北京: 科学出版社, 1978. 92~118.
- [3] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991. 65~127.
- [4] Weber W J, Voice T C, Massoud P, et al. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids[J]. Water Res., 1983, 17(10): 1443~1452.
- [5] Means J C. Influence of salinity up sediment-water partitioning of aromatic hydrocarbons[J]. Marine Chemistry, 1995, 51: 3~16.
- [6] Weber W J, Miller C T. Modeling the sorption of hydrophobic contaminants by aquifer materials I: column reactor systems [J]. Water Res., 1988, 2(4): 465~474.