

# 粘性疏水物质——油在河口沉积悬浮物上的吸附特征初探

王 宏 田 康 叶常明

林 杰

(中国科学院生态环境研究中心)

(福建省福州市环境监测站)

利用水体中沉积悬浮物对污染物的吸附作用来研究污染物质在河流中的分布规律已经成为探索水体污染,特别是重金属污染的一个重要途径,研究水体中油污染的吸附,是比较复杂的,因为油是一种疏水性物质,具有比重轻、溶解性小、粘度大等特点和受分析方法的限制。本文结合闽江油污染研究工作,对河口水体中油在沉积悬浮物上的吸附特征作一些初步的研究,试图验证粘性疏水物质对 Freundlich 等温方程和 Langmuir 等温方程的正确性,并为水体油污染中的分布规律和水质数学模式的研究提供依据。

这里所说的油是指造成河流、海洋等水体污染的原油、重油、润滑油以及含有这些油类的混合物。本文选用闽江主要污染组份 15 号机油作为实验对象。为便于比较,同时进行了邻苯二甲酸二乙酯化合物的吸附过程研究。

## 实 验 方 法

实验用吸附剂从闽江上游未污染段表层沉积物采集,选取粒径为 100 目以上的沉积物经水筛,得到粒径小于  $60\mu\text{m}$  的沉积物,定量后,配制成浓度为  $3000\text{mg/l}$  的吸附液备用。

在一系列三角玻璃瓶中加入所需量石油醚油标液,待石油醚蒸发后,加入一定体积的去离子水,摇动,待油溶解后再加入所需浓度的吸附剂,并加入去离子水定容到所需体积,

同时配制相同条件下的空白液,以扣除瓶壁效应和操作系统误差损失的吸附质。将上述样品在恒定温度下振荡两小时,并恒温放置一天,离心分离,取上清液定量分析。吸附量由空白液和吸附液平衡浓度算出。

油浓度测定采用紫外分光光度法,波长为  $225\mu\text{m}$ ,邻苯二甲酸二乙酯用气相色谱分析定量。

## 实验结果与讨论

### 1. 油的吸附动力学特征

考虑到闽江的悬浮物浓度及吸附过程的泥沙效应,以及紫外分光光度法的检测限,选取实验用悬浮物浓度为  $1000\text{mg/l}$ ,油浓度为  $10\text{mg/l}$ ,实验温度为  $25^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ ,在不同时间内取样分析,结果如图 1 所示。结果表明,油的吸附速度较快,在 10 分钟时就接近平衡浓度、半小时即基本达到平衡。同时我们进行了相同条件下的邻苯二甲酸二乙酯的吸附速度实验,结果如图 2 所示。不难看出,与油相比,邻苯二甲酸二乙酯的吸附速度就要慢得多,吸附平衡时间约为 4 小时。我们知道,油

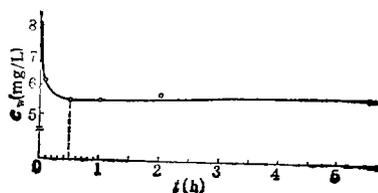


图 1 油的吸附速度曲线

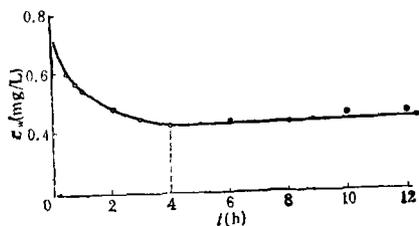


图 2 邻苯二甲酸二乙酯的吸附速度曲线

是一种疏水粘性物质，在水中的溶解度非常小，在 20℃ 时， $C_{10}-C_{22}$  的烷烃在水中的溶解度仅为  $10^{-4}-10^{-8}g/m^3$ ，大于  $C_{27}$  矿物油溶解度仅为  $10^{-14}g/m^3$ ，因此，水体中的油实际上在水流湍动的情况下是以细小微粒存在的，我们的吸附实验反应器中的油同样也是以细小微粒存在的，其吸附机理，除了单个油分子以分子间力和电荷力等作用下与颗粒物的吸附外，更主要的还有整个细小油微粒在颗粒物上的粘附，所以，使得油以较大的吸附速度在短时间内达到吸附平衡，这就是粘性疏水物质与其它物质的不同所在。为了从宏观上统一，我们不妨还把这一粘附过程统称为吸附。那么这一过程能否与经典的吸附等温过程相符呢？这就是本实验想回答的主要问题。

2. 油的吸附等温过程与热力学特征

根据等温吸附实验结果，绘制了 25℃ 和 20℃ 下油的吸附等温线(图 3)和 20℃ 下的邻苯二甲酸二乙酯的吸附等温线(图 4)。分别采用 Langmuir 和 Freundlich 式进行拟

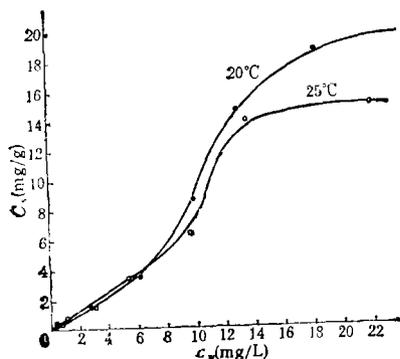


图 3 油的吸附等温线

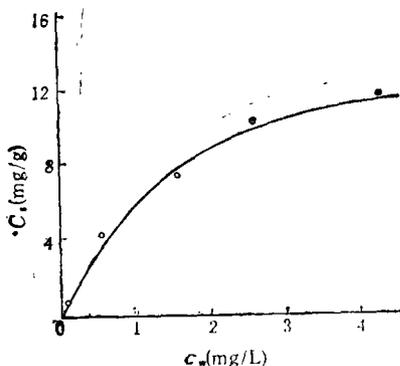


图 4 邻苯二甲酸二乙酯的吸附等温线

合。

Langmuir 方程可表示为:

$$C_t = \frac{abC_w}{1 + bC_w} \quad (1)$$

这里  $a$  为常数，且  $a = Q_c$ ； $b = k_p/Q_c$ 。式中， $C_t$ ：吸附平衡时的吸附量 (mg/g)； $C_w$ ：吸附平衡时液相中的吸附质浓度 (mg/l)； $Q_c$ ：饱和吸附容量 (mg/g)； $k_p$ ：吸附分配系数。

上式可以改写为

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{a \cdot b} \cdot \frac{1}{C_w} + \frac{1}{a} \quad (2)$$

以吸附量和平衡浓度的倒数进行最小二乘法处理即可得到各特征值。

Freundlich 等温式方程可表示为:

$$C_t = k_f C_w^n \quad (3)$$

式中， $n$  为经验系数，反映非线性的程度， $k_f$  为吸附分配系数，反映吸附质在吸附剂和溶剂间的分配，当线性  $n = 1$  时， $k_f = C_t/C_w$ 。对该式取对数则为:

$$\ln C_t = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_w \quad (4)$$

以  $\ln C_t$  和  $\ln C_w$  进行最小二乘法回归处理，可求得各特征值。

利用两等温方程分别对图 3、图 4 的数据进行处理，结果列于表 1。由表可知，二种物质对 Freundlich 等温式都有良好的相关性。其中邻苯二甲酸二乙酯的相关性较油

表 1 油和邻苯二甲酸二乙酯对等温式的关系

特征值 吸附值	温 度 °C	Freundlich 等温式			Langmuir 等温式		
		$n$	$k_p$	$r$	$Q_c$	$k$	$r$
油	25	0.839	0.539	0.980	负值	0.428	0.950
油	20	0.686	0.301	0.996	负值	0.260	0.996
邻苯二甲酸二乙酯	20	1.441	0.044	0.998	0.102	0.106	0.999

好,所以,用适应非均匀表面多重物质吸附过程的经验方程 Freundlich 等温式来描述这两种物质的吸附过程是可以接受的. 对于 Langmuir 等温式,虽然油也有较好的相关性,但得出的饱和吸附量特征值为负. 我们知道, Langmuir 等温式是在低浓度下由气体分子在固体吸附剂上的吸附过程推导出来的,认为吸附剂对吸附质的吸附作用发生于吸附剂表面的活性中心位置,且每个活性中心只能吸附一个分子,吸附质之间不发生作用,表现为单分子层吸附,而对于我们的油粘附过程,由图 3 看出成多分子层变化趋势,如果应用 Brunauer、Emmett 和 Teller 等提出的多分子层 BET 吸附理论来解释,那么,被粘吸附的油微粒和分子本身也有粘吸附性,会不断地粘吸附第二层、第三层……表现为多分子层吸附. 所以,对于以非分子态存在的细小油微粒的粘吸附过程来说显然不能用 Langmuir 等温式来描述. 对于邻苯二甲酸二乙酯,由于其实验浓度是严格控制在饱和溶解度以下的低浓度范围. 所以对 Langmuir 等温式就有较高的相关性,饱和吸附量为 0.102mg/L,其适用的正确性是不用多言的.

为表征油吸附过程的热力学特征,我们分别研究了 20°C 和 25°C 下的吸附等温线(图 3). 由上面的讨论,它们对 Freundlich 等温式都有较好的相关性,表达式分别为:

$$C_s(20^\circ\text{C}) = 0.301C_s^{1.458}$$

$$C_s(25^\circ\text{C}) = 0.539C_s^{1.192}$$

由图 3、4 可看出,在平衡浓度大于 7.5mg/L

时,吸附量是随温度的升高而减少的,说明高浓度范围内温度降低平衡向有利于吸附的方向移动. 而在浓度小于 7.5mg/L 的某一浓度范围内情况则较为复杂,具有温度升高吸附量反而增大的反常趋势. 但由于在这一浓度范围内实验点较少,再加上低浓度下的实验误差,还不能得出明确的结论,所以低浓度下油的吸附特征还有待于进行进一步的研究.

### 3. 油吸附过程的泥沙效应

为了研究油在河口不同悬浮物浓度下其吸附量的变化规律,我们进行了油吸附过程的泥沙效应实验. 在不同悬浮物浓度的反应瓶中,加入等量浓度的油,在 20°C 下操作,其实验结果如图 5 所示. 结果表明,在油浓度一定的情况下,油在沉积悬浮物上的吸附量随其浓度的增加而减少. 这是与一般吸附过程中吸附量随吸附剂浓度的变化规律相一致的.

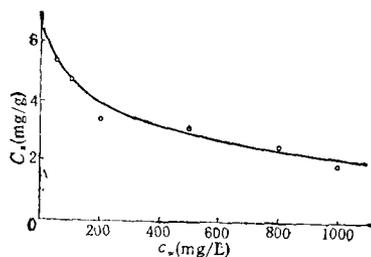


图 5 油吸附过程的泥沙效应

### 小 结

综上所述,可以得出如下结论:

1. 由于粘性疏水物质油在水体中是以细小微粒存在的,除以单个分子在沉积悬浮物

上的吸附过程外, 还有整个细小油微粒的粘附过程, 因此, 其吸附速度比一般物质要快, 在半小时内即基本达到平衡。

2. 以非溶解态存在的油在沉积悬浮物上的吸附过程也可用 Freundlich 等温式来描述, 其相关系数达 0.980 以上。但对于 Langmuir 等温方程则不能得到满意的结果。

3. 在平衡浓度大于 7.5mg/L 时, 油的吸附量随温度的升高而减少, 而在小于 7.5mg/L 的其一浓度范围内则较复杂, 还不能得出明确结果, 低浓度的热力学特征还有待于进行进一步的研究。

4. 等量油浓度在沉积悬浮物上的吸附量

随其浓度的增大而减少, 符合一般泥沙效应的变化规律。

#### 参 考 文 献

- [1] Karickhoff, S. W. et al., *Sediments Soil Water Res.* **13**, 241 (1979).
- [2] Briggs, G. G., *Proc. 7th Bri. Insecticide Fungicide conf.* **11**, 475 (1973).
- [3] Sawhney, B. L., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **30**, 565 (1966).
- [4] 汤鸿霄, 环境科学学报, **1**, 126(1981).
- [5] 成濂洋见, 安藤良, 日本水产学会志, (45), (1979).
- [6] Bowman, R. S. et al., *Soil Sci.*, **137**, 360 (1984).
- [7] Moreale, A. and R. Van Bladel, *Soil Sci.* **127**, 1 (1979).

(收稿日期: 1988年5月3日)

## 粉煤灰中氟污染地下水的试验研究

黄彩海 杨丽娟

(陕西省环境保护科学研究所)

近年来, 随着工业的发展, 电能消耗日益增加, 供需矛盾日益突出, 为缓解用电的紧张局势, 我国北方以煤为燃料的小火电厂时有投建和落成, 其中很多电厂, 将水力冲出的粉煤灰漓干后, 运出厂外, 进行填沟造田, 而且很多干沟灰场都临近城镇居民地下饮用水源地之上 (如陕西渭南电厂, 渭河电厂, 旬邑电厂等)。为了弄清这种堆灰是否因降雨, 尤其是酸性降雨长期淋溶下渗而使粉煤灰中的氟引起地下水污染的可能性。我们进行了模拟淋溶实验研究。

### 实 验 部 分

#### 一、灰样

取自渭河电厂水冲后的漓干灰, 20℃ 风干, 过 40 目筛, 总氟含量按环境监测分析方法分析\*, 结果为 665.8mg/kg。

#### 二、淋溶影响因素的确定

本实验选用淋溶时间, 淋溶液酸度, 淋溶湿度三个因素。淋溶时间以淋出液中  $F^-$  浓度低于 1.0 mg/L 为止。淋溶液 (蒸馏水) 酸度用稀  $H_2SO_4$  和稀  $NaOH$  调节, pH 值分别为 6.5, 5.0, 4.0, 3.0, 2.0。淋溶温度选择 15℃, 25℃, 35℃。

#### 三、主要仪器

(1) PXJ-1B 型数显示离子计, 201 型氟离子选择性电极, 232 型饱和甘汞电极, 用于氟离子浓度的测定。(2) 25 型酸度计, 用于淋溶液酸度的确定和淋出液 pH 测定。(3) CS101 (3) 型电热恒温干燥箱, 用于恒温淋溶。(4) 淋溶柱, 26 × 2.5cm。

#### 四、淋溶实验操作

\* 城乡建设环境保护部环境保护局 1983 年出版。

## Transport and Transformation of Some Heavy Metals in Soil and Research of Their Adsorption Mechanism

*Yang Chongjie* (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing)

Transport and transformation of Pb, Hg, Cd, As and Cr in soil and their adsorption mechanism researched by using scanning electron microscope and electron energy spectrometer is presented in this paper. The results show that the speciation and valence states of the five metals and their distribution in soil are different. The adsorption rates and stability are orderly as follows: Pb Hg Cd As Cr. The mechanism observed in the experiments is that Pb and Hg are adsorbed chemically, Cd physicochemically, and As and Cr physically in majority. (See pp. 2—8)

## Influence of Different Conditions upon Denitrification in Soil

*Jiang Te'ai, Tang Yida et al.* (Dept of Geography, Peking University, Beijing)

The purpose of this paper is to study the influence of denitrification in soil under different conditions, which include anaerobic intensity, pH value, organic matter contents and temperature. Data obtained show that velocity of denitrification is logarithmically proportional to time. Adjusting pH values and constantly supplying organic matter will keep continuity of denitrification.  $N_2O$ , the product of denitrification, is quantified by using gas-chromatography and ethyne is used as an inhibitor. The results of the experiment describe the regularity of denitrification mechanism in soil. (See pp. 13—19)

## Experimental Study of Integrated Treatment of Nitrobenzene Solution by Activated Carbon Adsorption with $\gamma$ -Irradiation

*Liu Xiaosha and Yang Jingxian* (Institute of Nuclear Energy, Tsinghua University, Beijing)

The principal purpose of this paper is to describe degradative effect of nitrobenzene solution by using  $\gamma$ -irradiation with activated carbon. The static experimental results showed that decomposition of nitrobenzene was related to the dose rate as well as initial concentration and pH value of the solution. At same absorbed dose, lower dose rate, higher initial concentration and pH 7.7 of the solution could obtain higher degradative effect of nitrobenzene. The results of dynamic treatment of  $\gamma$ -irradiation with activated carbon absorption of nitrobenzene were much better than irradiation of absorption alone. (See pp. 20—22)

## A Preliminary Study of Characteristics of Oil Adsorbed on Sediment in the Minjiang Estuary

*Wang Hong and Ye Changming* (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing);  
*Li Jie* (Fuzhou Environmental Monitoring Station, Fujian Province)

The adsorbent characteristics of oil, a hydrophobic stickum, on sediment in the Minjiang Estuary have been presented in this paper. It was investigated that adsorbent process of oil particulates existed in non-molecular state, that herein conformed to Freundlich isotherm equation. The correlation coefficient is more than 0.980. The kinetic and thermodynamic characteristics and silt effect accorded with general adsorbent process. (See pp. 23—26)

## An Experimental Study on Fluoride Pollution of Ground Water Caused by Coal Ashes

*Huang Caihai and Yang Lijuan* (Shaanxi Provincial Institute of Environmental Protection, Xi'an)

Fluorides in coal ashes dumped outside of a coal-fired power station may contaminate ground water in process of leaching by rainfall. This paper presents an experiment of leaching by simulated rainfall under different conditions of pH and temperatures. The results showed that fluoride concentration in leaching liquid was higher than 3 mg/L, thus it would contaminate ground water at shallow level. Disolubility of fluorides from coal ashes was higher in summer season and in pH 4. (See pp. 26—29)

## Influence of Parameters on Inhibitory Concentration in Algae Bioassay

*He Linhua* (Hunan Provincial Institute of Environmental Protection, Changsha)

Two species of unicellular green algae inhibited by two organic toxicants with six bioassay parameters were studied in the experiment. The biological implication of each selected parameter, sensitivity to the toxicants and reliability for practice have been discussed in the paper. (See pp. 32—37)

## Organic Vapour Abatement with Catalytic Bed Heated by Far-Infrared Radiation

*Xu Kangju et al.* (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University); *Gu Qishun* (Research