有机污染物在自然沉积物上的吸附行为
——固体浓度对吸附分配系数的影响

赵元慧　　郎佩珍
（南京大学环境科学系）　（东北师范大学环境科学系）

摘要　本文研究了 11 种有机污染物在松花江沉积物上的吸附行为，发现吸附分配系数随固体浓度的改变而变化．原因为吸附平衡过程中，有机碳和悬浮微粒由固相扩散到液相．同时在实验基础上建立了数学模型，并计算了 11 种有机物的吸附分配系数．

关键词　吸附；固体浓度；吸附分配系数．

一般认为疏水有机物在自然沉积物上的吸附是一种分配过程[1]．近几年人们对此提出了一些疑问，Bowman 等[2,3]发现改变固体浓度（沉积物重/水的体积）时，吸附分配系数发生了变化，对这种现象的解释说法不一[4-6]．本文以松花江（吉林江段）沉积物为固体吸附剂，主要有机污染物为研究对象，对固体浓度改变而引起吸附分配系数发生变化的原因进行了探讨．

一、材料与方法

（一）沉积物样品的采集和处理

沉积物采自松花江的松花江村断面和五棵树断面，采回的样品经过风干，研细，过 1 mm 筛，装入广口瓶中待用．其有机碳含量分别为 0.85% 和 0.80%，比重均为 2.64．

（二）基准溶液的配制

准确称量 11 种有机物于容量瓶中，用丙酮溶解并定容到刻度．

（三）吸附等温线的测定

在具塞三角瓶中，配制浓度梯度不同的有机物溶液，加入一定量的沉积物样品，恒温振荡（20±0.5℃）6h，动力学实验表明有机物在 6h 内能达到足够的吸附平衡．取平衡后的水相离心，用石油醚萃取离心液，浓缩，气相色谱测定有机物浓度．同时，每个样品做空白对照，差减法计算沉积物的吸附量．改变固体吸附剂的浓度，再重复上述实验，测定不同固体浓度下的吸附等温线．

为了评价溶解有机碳和未沉淀微粒的作用，测定了液相中加入一定量黄腐酸（FA）的吸附分配系数及不同离心转速下的吸附分配系数，并对吸附平衡后上清液中未沉淀微粒的重量、FA 浓度、吸光度和平均粒径进行了分析．

二、结果与讨论

（一）固体浓度的改变对吸附分配系数的影响

图 1 展示了不同固体浓度下六氯乙烷的吸附等温线．固体浓度一定时，吸附等温线为直线，K_{oc} 值是对吸附等温线进行回归分析计算得到的．从图 2 可见，固体浓度的改变对吸附分配系数有影响，随着固体浓度增大，分配系数减小，对分配系数较大的有机物，此种现象尤为明显．

（二）吸附分配系数变化的原因

表 1 是液相中加入 12.5ppm FA 的六氯乙烷分配系数值，结果表明液相中 FA 浓度增加，吸附分配系数减小．表 2 列出了不同

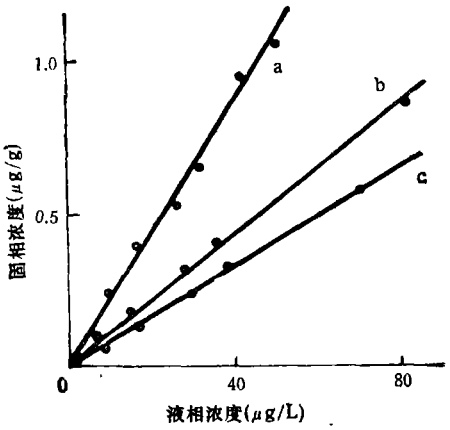

图 1 六氯乙烷在松花江村沉积物上吸附等温线
固体浓度：a = 25.0mg/ml b = 50.0mg/ml
c = 75.0mg/ml

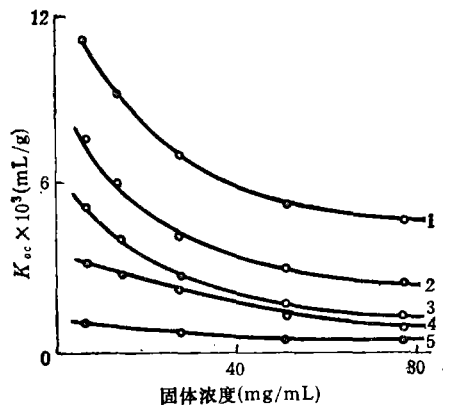

图 2 吸附分配系数随固体浓度的变化关系(五棵树)
1.六氯丁二烯 2.1,2,3-三氯苯 3.六氯乙烷
4. α-666 5.2,6-二硝基甲苯

表 1 六氯乙烷在松花江村沉积物上的吸附分配系数

固体浓度 (mg/mL)	上 清 液	K_{oc} (mL/g)
62.5	蒸馏水	2360
62.5	12.5ppmFA 溶液	1380

离心转速下六氯乙烷的分配系数值，从数据结果可以看出，随着离心转速的增加，分配系数增大。基于以上结果，认为固体浓度的改变引起吸附分配系数变化的原因可能是：在吸附平衡过程中，携带着有机物的溶解有机

表 2 不同离心转速下六氯乙烷在松花江村沉积物上的分配系数

固体浓度 (mg/mL)	转速 (r/min)	K_{oc} (ml/g)	光吸收	平均粒径 (μm)
62.5	3000	1980	0.10	0.17
62.5	4000	2360	0.06	0.15
62.5	5000	2820	0.04	0.12

表 3 六氯乙烷在不同条件下的溶解度

项目 / 溶液	溶解度 (ppm)	FA (ppm)	微粒含量 (μg/ml)
蒸馏水	1.84	0.00	0.00
12.5ppmFA 溶液	2.14	12.5	0.00
离心后上清液	2.42	3.34	387

表 4 4000(r/min) 下不同固体浓度上清液成分

固体浓度 (mg/mL)	12.5	37.5	62.5	87.5
微粒含量 (μg/ml)	56.0	224	387	483
FA 浓度 (ppm)	1.52	2.62	3.34	6.10
光吸收	0.01	0.02	0.05	0.07

碳(主要是 FA)和未沉淀微粒由固相扩散到液相所致，当固体浓度增加时，扩散到液相中的 FA 和未沉淀微粒也随之增加，而且它们很难从液相中除去，并具有较高的吸附能力(表 3)，因此使测得的液相浓度偏高，从而使吸附分配系数值降低。

为了证实此论点，测定了离心后上清液中 FA 浓度、光吸收、平均粒径、未沉淀微粒的含量，结果显示随着固体浓度的增加，上清液中的光吸收、未沉淀微粒的含量、FA 浓度的确随之增加(表 4)；随着离心转速的增加，上清液中的光吸收和未沉淀微粒的平均粒子直径变小(表 2)。

(三) 吸附分配系数和固体浓度的关系

如果假设系统是由液相，沉积颗粒相和悬浮颗粒(未沉淀微粒和溶解有机碳)三相组

成，悬浮颗粒和未沉淀微粒具有相同的有机碳含量（$f_{oc-n}=f_{oc}$），并认为吸附是一种分配过程时，则有下式：

$$K_p^0=K_{oc}^0\ f_{oc}=\frac{P/M}{(D+N)/V} \tag{1}$$

$$K_p'=K_{oc}'\ f_{oc}=\frac{P/M}{D/V} \tag{2}$$

$$K_{p-n}'=f_{oc}\ K_{oc-n}'=C\ f_{oc}K_{oc}'=\frac{N/M_n}{D/V} \tag{3}$$

式中，K_p^0 为测得的吸附分配系数(mL/g)；P 为吸附到沉积颗粒上有机物质量（μg)；D为溶解有机物的质量（μg)；N为吸附到悬浮颗粒上有机物质量（μg)；M为固体吸附剂的重量(g)；V为水相体积(mL)；K_p' 为有机物在沉积颗粒/液相上的吸附分配系数（mL/g)；K_{p-n}' 为有机物在悬浮颗粒/液相上的吸附分配系数(mL/g)；M_n 为悬浮颗粒重(g)；C为校正因子。

有机物在悬浮颗粒上的吸附能力比在大颗粒(沉积颗粒)上的吸附能力大，这一点已被许多学者所证实[7,8]，因此 $K_{oc}'\leqslant K_{oc-n}'=CK_{oc}'$，$C\geqslant 1$。

由(1)、(2)式得：

$$K_{oc}^0=K_{oc}'\left(\frac{D}{D+N}\right) \tag{4}$$

由(3)式得：

$$N=C\ f_{oc}\ K_{oc}'\ M_n\frac{D}{V} \tag{5}$$

由(4)、(5)式得：

$$K_{oc}^0=\frac{VK_{oc}'}{V+C\ f_{oc}\ K_{oc}'\ M_n} \tag{6}$$

实验表明悬浮颗粒重（M_n）和固体浓度（C_S)及液相体积(V)成正比(表4)[9]，$M_n=AC_SV$，A为常数，本文测定中所用沉积物 $A=5.5\times10^{-6}$g/mg。对于不同种类的自然沉积物，由于粒度的不同，释放到液相中的悬浮颗粒量也不同，因此A值不同。将 $M_n=AC_SV$ 代入(6)式得：

$$K_{oc}^0=\frac{K_{oc}'}{1+C\ A\ f_{oc}\ K_{oc}'\ C_S} \tag{7}$$

由方程(7)可以得出 C_S 和 K_{oc}^0 的关系(图3)。当 $CAf_{oc}K_{oc}'C_S\ll 1$ 时，$K_{oc}^0\doteq K_{oc}'$。当 $CAf_{oc}K_{oc}'C_S>1$ 时，随 C_S 增大，K_{oc}^0 值降低，在同样实验条件下分配系数较大的化合物，K_{oc}^0 随 C_S 的变化尤为明显，这和我们实验中观察的结果一致(图 2)。

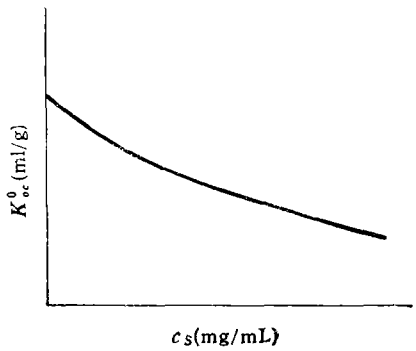

图3　分配系数随固体浓度的变化关系

由上述分析得知，实验中要使测得的吸附分配系数值接近沉积颗粒/液相分配系数值，应尽量选取较小的固体浓度(使 $C\ A\ f_{oc}\ K_{oc}'\ C_S\ll 1$)。但选取较小的固体浓度，同时也使测定误差增大，为此我们试图用计算来求 K_{oc}' 值。由方程(7)得：

$$K_{oc}'=\frac{K_{oc}^0}{1-C\ A\ f_{oc}\ K_{oc}^0\ C_S} \tag{8}$$

若测得某一固体浓度下的分配系数(K_{oc}^0)，并已知(8)式中的其它参数值，即可用(8)式求出 K_{oc}' 值。不过有机物在悬浮颗粒和液相中的吸附分配系数很难测得($K_{oc-n}'=CK_{oc}'$)，即C值很难求出，因为它们难和水分开，然而可测出不同固体浓度下的 K_{oc}^0 值，由此确定C值。

对于不同固体浓度下 K_{oc}' 值应相等，则由(8)式得：

$$\frac{K_{oc_1}^0}{1-C\ A\ f_{oc}\ K_{oc_1}\ Cs_1}=\frac{K_{oc_2}^0}{1-C\ A\ f_{oc}\ K_{oc_2}^0\ Cs_1} \tag{9}$$

$$C = \frac{K^0_{oc_2} - K^0_{oc_1}}{A\, f_{oc}\, K^0_{oc_1}\, K^0_{oc_2}\, (C_{S_1} - C_{S_2})} \quad (10)$$

$$C\ A\ f_{oc} = \frac{K^0_{oc_2} - K^0_{oc_1}}{K^0_{oc_1}\, K^0_{oc_2}\, (C_{S_1} - C_{S_2})} \quad (11)$$

将所求出的 C 值或 CAf_{oc} 值代入(8)式即可求得 K'_{oc} 值.

表5是根据方程(8)、(10)计算出的11种有机物 K'_{oc}. 可以看出,在给定条件下,由式(8)、(10)计算得到的 K'_{oc} 基本上与固体浓度无关,为一常数,所得的 C 值均大于1. 图4是用求出的 K'_{oc} 值和式(7)预测的 K^0_{oc} 随 C_S 的变化关系,从图中可见预测值和实测值符合较好. 以上结果说明由固相扩散到液相的溶解有机碳和悬浮颗粒是引起吸附分配系数变化的根源.

(四) 温度、pH值、离子强度对吸附分配系数的影响

实验表明,温度、pH值、离子强度均对吸附分配系数有影响. 随着温度的升高,pH值增大,离子强度减小,吸附分配系数减小. 原因是温度升高,离子强度减小,有机物溶解度将增大. 由文献[11]知: 温度升高,pH值增大,离子强度减小,沉积物中腐植质向水中的释放量增多,导致了沉积物的吸附能力降低,因此吸附分配系数减小.

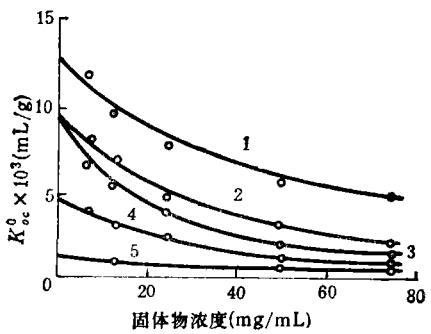

图4 吸附分配系数随固体浓度的变化关系
(实线为计算值,实点为实测值)
1.六氯丁二烯 2.1,2,3-三氯苯 3.六氯乙烷
4. α-666 5. 2,6-二硝基甲苯

表5 11种有机物在五棵树沉积物上 K'_{oc} 值

固体浓度 (mg/mL)	K^0_{oc}(mL/g)					C	K'_{oc}(mL/g)				
	6.25	12.5	25.0	50.0	75.0		6.25	12.5	25.0	50.0	75.0
四氯苯	11.63×10^3	9.50×10^3	5.75×10^3	4.61×10^3	3.24×10^3	73.3	1.52×10^4	1.54×10^4	1.08×10^4	1.81×10^4	1.52×10^4
六氯丁二烯	12.04×10^3	9.64×10^3	7.45×10^3	5.73×10^3	5.02×10^3	38.3	1.38×10^4	1.21×10^4	1.09×10^4	1.18×10^4	1.38×10^4
六氯乙烷	6.84×10^3	4.90×10^3	2.87×10^3	1.82×10^3	1.30×10^3	205.6	1.11×10^4	1.10×10^4	0.82×10^4	1.03×10^4	1.11×10^4
1,2,3-三氯苯	8.16×10^3	6.71×10^3	4.22×10^3	3.25×10^3	2.39×10^3	97.7	1.06×10^4	1.05×10^4	0.78×10^4	1.07×10^4	1.06×10^4
δ-666	7.29×10^3	5.33×10^3	4.17×10^3	2.95×10^3	2.34×10^3	96.0	9.03×10^3	7.24×10^3	7.45×10^3	10.36×10^3	9.03×10^3
β-666	4.40×10^3	4.13×10^3	2.87×10^3	2.01×10^3	1.59×10^3	132.6	5.24×10^3	4.35×10^3	4.94×10^3	4.86×10^3	5.24×10^3
γ-666	3.71×10^3	3.04×10^3	2.39×10^3	1.88×10^3	1.37×10^3	152.2	4.39×10^3	4.08×10^3	3.98×10^3	5.07×10^3	4.39×10^3
α-666	3.64×10^3	2.74×10^3	2.06×10^3	1.53×10^3	1.03×10^3	230.1	4.73×10^3	4.73×10^3	4.30×10^3	6.78×10^3	4.73×10^3
2,6-二硝基甲苯		0.74×10^3		0.56×10^3	0.55×10^3	167.1		0.80×10^3		0.71×10^3	0.80×10^3
间硝基苯甲醚		0.73×10^3	0.69×10^3	0.59×10^3	0.56×10^3	147.4		0.77×10^3	0.78×10^3	0.74×10^3	0.77×10^3
对硝基甲苯			0.61×10^3	0.53×10^3	0.51×10^3	156.3			0.68×10^3	0.65×10^3	0.68×10^3

三、结　论

1. 固体浓度对吸附分配系数的影响是由于固液平衡体系中可溶性有机碳和悬浮微粒的存在。

2. 在实验工作的基础上，提出了 K'_{oc} 计算公式，并计算了 11 种有机物的 K'_{oc} 值，所得 K'_{oc} 值基本上与固体浓度无关，为一常数。上述定量关系较好地解释了固体浓度的改变引起吸附分配系数变化这种现象。

3. 随着温度的升高，pH 值增大，离子强度减小，吸附分配系数将减小。

参 考 文 献

[1] Karickhoff, S. G. et al., *Water Res.*, **13**(2), 241(1979).

[2] Bowman, B. T. et al., *Environ. Qual.*, **14**(3), 265(1985).

[3] Voice, T.C. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **17**(5), 513 (1983).

[4] Horzepa, L.M. et al., *Environ. Qual.*, **12**(3), 373 (1983).

[5] C'connor, D.J. et al., *Water Res.*, **14**(12), 1517(1980).

[6] Maclntyre, W. G. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **18**(4), 295(1984).

[7] Felsot, A. J. *Agric. Food Chem.*, **27**(3), 557 (1979).

[8] Khan, A. et al., *Soil Sci.* 128 (2), 297(1979).

[9] Gachwend, P. M. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **19**(1), 90(1985).

[10] 赵元慧，环境科学丛刊，**11**(2)，41(1990).

[11] 吴敦虎，环境科学，**7**(6)，14(1986).

（收稿日期：1990年 10 月 22 日）

用铬浸渣烧硅酸盐水泥解毒的可行性探讨*

席　耀　忠

（中国建筑材料科学研究院水泥所）

摘要　本文测定了经高温窑炉烧成的铬渣水泥的 Cr^{6+} 去除率，并从水泥混凝土实际使用情况出发，设计了毒性鉴别方法，分析了整块和破碎的铬渣水泥石水溶性 Cr^{6+} 的溶出量，观察了大气日晒条件下已还原铬的稳定性。结果表明，经水泥窑煅烧，铬渣水泥的 Cr^{6+} 去除率达 90% 以上；当水泥中总 Cr_2O_3 小于 1% 时，铬渣水泥石溶出的 Cr^{6+} 浓度不会超过污水排放标准；当总 Cr_2O_3 小于 0.4% 时，水泥石表面的 Cr^{6+} 溶出量不会超过饮用水标准。铬渣水泥中已被还原的铬在大气、日晒的长期作用下是稳定的。

关键词　铬渣解毒；铬渣水泥；铬固化处理。

铬盐厂排放的铬渣含水溶性 Cr^{6+} 0.1—0.3%，酸溶性 Cr^{6+} 0.2—0.8%，为有毒渣。处理铬渣目前已有几种可行的方法，但成本较高或者处理量小。以少量铬渣加入水泥生料制硅酸盐水泥将是一种大量处理铬渣的廉价方法。60 年代以来，国内开展了用铬渣制水泥的研究。笔者系统深入地研究了通过煅烧水泥还原固化处理铬渣的方法。已有专文报道了铬渣水泥的工艺特征[1]和解毒机理[2]。本文重点讨论解毒的可行性和彻底性。

一、试　验

1. 水泥熟料烧成过程

本试验烧成了两组铬渣硅酸盐水泥熟料：①由磨细石灰石、粘土、铁粉、煤和不同量天津同生化工厂铬渣配料，在 ⌀500 × 500 球磨机混合 10min，将混匀的生料装入钢模在 25t 压力下压成 ⌀120 × 14mm 的波形饼，

* 汪峻峰同志参加了工作。

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

on Natural Sediments; Effect of Solid Concentration on Adsorption Partition Coefficients. Zhao Yuanhui (Dept. of Environmental Science, Nanjing University), Lang Peizhen (Dept. of Environmental Science, Northeast Normal University): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(5), 1991, pp. 23—27

Adsorption behavior of organic pollutants in Shonghua River was studied. The solid effect can be attributed to transfer of dissolved solid phase to liquid phase during the course of adsorption partitioning. Based on the results of our experiments, a mathematical model was developed for calculating adsorption partition coefficients (K). Thus, the K values for eleven compounds at different solid concentrations were obtained.

Key Words: adsorption. solid concentration, adsorption partition coefficient.

An Experimental Study on Treatment of Chromic Slag with the Way of Burning for Making Portland Cement. Xi Yaozhong (Research Institute of Cement, Chinese Academy of Building Materials, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12** (3), 1991, pp. 27—31

Chrome slag discharged from dichromate plants contains 0.1—0.3% water-soluble Cr^{6+} and 0.2—0.8% acid-soluble Cr^{6+}, which is a nasty pollutant. This paper presents a new method for treatment of chrome slag containing Cr^{6+} by means of adding a small amount of it to raw meal for making Portland cement. In the experiments, Cr^{6+} removal rate of chrome-slag cement burned in a laboratory furnace or a small shaft kiln were obtained, the dissolved amounts of water-soluble Cr^{6+} from hardened cement cubes or from those mortar were analyzed, and the stability of reduced chrome in cement under weathering was obserbed. The results demonstrate that the removal rate of Cr^{6+} by burning is over 90%. If total Cr_2O_3 in cement is below 1%, the dissolved Cr^{6+} concentration from the cement will not exceed 0.5 mg/L for sewage. If total Cr_2O_3 is below 0.4%, the Cr^{6+} concentration will noe exceed 0.05 mg/L for drinking water. The reduced chrome in hardened cement is stable under a long-term weathering, so the method is feasible for treating chrome slag.

Key Words: chrome slag, cement, treatment.

Removal of Cr(VI) from Wastewater with Fe-modified Corn Gluten. Liu Manying, Zhang Deqing, Kang Weijun (Hebei Medical College): *Chin. J. Environ. Sci.* **12**(5), 1991, pp. 32—34

This paper introduces a new method for the removal of Cr(VI) form wastewater by using Fe-modified corn gluten. The experimental results show that the rate of removal can reach 99.9% at pH 2—10 and flow rate of 5—28 ml/min. and the saturated capacity was determined to be 27 mg/g (measured by Cr(VI)). The results of enlarged test of true wastewater are satisfactory. The adsorbed Cr(VI) can be eluated by $NH_3 \cdot H_2O$(0.3M) and then the material can be reused. In view of the properties of the material. the method has the prospect of becoming a cheep and effective one for the treatment of Cr (VI)-containing wastewater.

Key Words: corn gluten, chromium, wastewater treatment.

Laboratory Study on Transverse Mixing Coefficient of Rivers. Mu Jinbo, Hou Kefu (Department of Environmental Science & Engineering, East China Institute of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(5), 1991, pp. 34—37

The formulary structure about transverse mixing coefficient of rivers has been studied at the laboratory model of straight rectangular open channel. In the model, a lot of trace experiments were performed so that 63 groups of data were obtained. On the basis of the experiments, the relation for transverse mixing coefficient was offered and analyzed. The empirical formulation and some conclusions induced by the model will provide reference for ascertainment of the transverse mixing coefficient in natural streams.

Key Words: transverse mixing coefficient, empirical formulation, rectangular straight channel, stream.

A Research on the Natural Resource Catalysts Used in Diesel Engine Emmision Purification. Xu Kaili, Wang Bingquan (Northeast University of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12** (5), 1991, pp. 38—41

Several types of natural resource catalysts were preppared by using two kinds of minerals containing both of rare-earth and transition metal element or the transition metal element only. Selection and activity assessment was carried out on a diesel engine platform. Experimental results show that ZC-1 catalyst and ZC-4 catalyst have good characteristics of temperature. space vilocity, thermostability and resistance to carbon concentration, and ZC-1 is better. ZC-1 contains oxides of race-earth metal and transition metal. and ZC-4 contains oxides of transition metal and co-catalyst. Primary investigation on the life time of ZC-1 catalyst showed that, for 700 hours, there was no activity decrease observed.

Key Words: engine emmision, catalystic purification, nature resource catalyst.

Study on the Production of Activated Carbon from Straw Pulp and Paper Black Liquor. YangRunchang, Zhou Shutian (Dept. of Chemical Engineering. Xiangtan University): *Chin. J.*