

# 改性土壤对模拟含油废水中油的吸附\*

高斌, 王晓蓉\*, 章敏, 黄华, 杨柳燕(南京大学环境科学与工程系, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093, E-mail: ekxr@nju.edu.cn)

**摘要:** 研究季铵盐阳离子表面活性剂四甲基铵离子(TMA)和十六烷基三甲基铵离子(HDTMA)改性的土壤(黑土、黄棕壤、红壤)对水中油的吸附作用。结果表明: 改性土壤和未改性土壤均可吸附水中的油, 但改性土壤对水中油的吸附能力明显高于未改性土壤。改性土壤吸附油能力的顺序依次为: ICEC-HDTMA 黑土 > ICEC-HDTMA 黄棕壤 > ICEC-HDTMA 红壤 > ICEC-TMA 黑土 > ICEC-TMA 黄棕壤 > ICEC-TMA 红壤。未改性土壤和 HDTMA 改性土壤对油的吸附通过分配来进行, 吸附等温线可由 Henry 方程表示, 得出  $\log K_{\text{SOM}}$  为 2.69,  $\log K_{\text{HDTMA}}$  为 3.35; TMA 改性土壤对油的吸附符合 Langmuir 方程, 其对油的饱和吸附量分别为 1150 mg/kg (TMA 黑土), 751 mg/kg (TMA 黄棕壤), 172 mg/kg (TMA 红壤)。

**关键词:** 阳离子表面活性剂, 改性土壤, 吸附, 油, 分配, 饱和吸附量。

中图分类号: X741 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)03-0089-04

## Sorption of Oil in Simulated Oil Polluted Water by Modified Soils\*

Gao Bin, Wang Xiaorong, Zhang Ming, Huang Hua, Yang Liuyan (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Department of Environmental Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China E-mail: ekxr@nju.edu.cn)

**Abstract:** Two kinds of quaternary ammonium compounds (QAC), hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) and tetramethylammonium (TMA), were used to treat three kinds of natural soils (black soil, yellow-brown soil and red soil) and sorption of oil in water by these soils was studied. Both natural soils and modified soils can sorb oil from water, but modified soils have better effect. The sorption effect of modified soils is following: ICEC-HDTMA black soil > ICEC-HDTMA yellow brown soil > ICEC-HDTMA red soil > ICEC-TMA black soil > ICEC-TMA yellow brown soil > ICEC-TMA red soil. Sorption of oil by natural soils and HDTMA modified soils is via partition, the sorption isotherms can be expressed by Henry equation, and  $\log K_{\text{SOM}}$  is 2.69,  $\log K_{\text{HDTMA}}$  3.35. Sorption mechanisms of TMA soils are complex, but the sorption isotherms can be expressed by Langmuir equation, the saturation sorption capacities are 1150 mg/kg (TMA black soil), 751 mg/kg (TMA yellow-brown soil), 172 mg/kg (TMA red soil) respectively.

**Keywords:** cationic surfactant, oil, modified soils, sorption, sorption capacity, partition.

目前, 受油污染的废水通常采用微生物降解处理<sup>[1-3]</sup>。但这种方法耗时长, 应用不方便。近年来国内外学者研究了有机粘土对水中苯系物、酚类等有机污染物的吸附, 获得一定的效果<sup>[4-6]</sup>。本文以季铵盐阳离子表面活性剂四甲基铵离子(tetramethylammonium TMA)和十六烷基三甲基铵离子(hexadecyltrimethylammonium HDTMA)改性3种天然土壤(黑土、黄棕壤、红壤), 获得不同的改性土壤, 研究它们对水中油的吸附, 取得了很好的结果。表面活性剂应用广泛、价格便宜, 因此改性土壤方便易得。

黑土(采自黑龙江省), 黄棕壤(采自江苏省), 红壤(采自江西省)使用前碾碎, 过1.35mm筛, 储于广口瓶中; 环己烷(分析纯), 使用前重蒸, 过1.26mm活性碳柱; 十六烷基三甲基溴化铵和四甲基溴化铵和其它试剂均为分析纯。Z-8100原子吸收分光光度计, RF-5000型荧光光度计, LG10-2.4型高速离心机, THZ-82型恒温振荡器。

\* 国家自然科学基金资助项目, 编号 29777014 (Project Supported by the National Natural Science Foundation of China, numbered: 2977014)

\*\* 项目主持和通讯联系人

作者简介: 高斌(1974~), 男, 南京大学环境科学与工程系硕士生。

收稿日期: 1999-06-03

### 1 实验

#### 1.1 材料及仪器

## 1.2 实验方法

(1) 土壤阳离子交换容量(CEC)的测定<sup>[7,8]</sup> 称取 1g 左右的土样于 30ml 离心管中,以 0.1mol/L  $\text{CaCl}_2$  溶液将土样中可交换阳离子全部置换成  $\text{Ca}^{2+}$ ,再以 0.1mol/L 的  $\text{BaCl}_2$  将溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  置换下来,用原子吸收分光光度计测定置换下来的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度,计算出土壤样品的 CEC.

(2) 土样有机质含量的测定<sup>[7]</sup> 称取 0.05~0.5g 左右的土样,移入 100ml 的锥形瓶中,加入粉末状  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  约 0.1g,然后加入 10.00ml 0.4mol/L  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$  溶液. 在每个锥形瓶上插一根冷凝管后,在电热板上加热至沸腾并持续 5min,将锥形瓶从电热板上取下,冷却后,加入 2~3 滴邻菲咯啉指示剂,然后以经 0.1mol/L  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$  标准溶液标定的 0.1mol/L  $\text{FeSO}_4$  溶液滴定. 变色过程为橙黄-蓝绿-棕红. 以同样的操作过程作样品空白.

(3) 改性土壤的制备 称取一定量的土样,置于烧杯中,根据土壤阳离子交换容量加入十六烷基三甲基溴化铵和四甲基溴化铵制备不同的改性土壤,制得的

土样在小于 40℃ 的鼓风干燥箱中干燥后,重新碾磨过 1.35mm 筛,储于广口瓶中备用. 制得的改性土壤用表面活性剂的英文缩写加土壤名表示,而改性量由数字加阳离子交换容量 CEC 表示. 在图表中由数字加表面活性剂的英文缩写的第一个字母加土壤名表示. 如 0.7CEC-HDTMA 黑土表示含相当于黑土 CEC 0.7 倍 HDTMA 量的改性黑土. 在图和表中的简称为 0.7H 黑土.

(4) 吸附实验 称取 0.5g 左右的改性土样(天然土样 1g 左右)于离心管中,加入 20ml 水样,用微量进样器准确吸取一定体积的重油样(由南京炼油厂提供),注入离心管,迅速拧紧盖子,然后在 30℃ 恒温振荡器上振荡 24h 左右(预实验表明 20h 已达到吸附平衡),离心,取上层清液 5ml 用经蒸馏、过柱的环己烷 5ml 在特制萃取瓶中萃取,以荧光光度法测定油的浓度. 以不加土壤的空白水样测定该实验的回收率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 天然土壤和改性土壤中的有机质

表 1 天然土壤和改性土壤中的有机质含量

成分	黑土					红壤			黄棕壤		
	天然	1.0H	0.7H	0.5H	10T	天然	1.0H	1.0T	天然	1.0H	1.0T
CEC/cm ol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup>	45.27					9.27			19.7		
有机质(OM)/%	4.98	17.9	14.1	11.8	8.55	0.49	3.23	1.21	1.19	6.97	2.71
OM 增加量		13.0	9.16	6.83	3.57		2.74	0.72		5.78	1.52

表 1 列出了各种改性土壤和天然土壤的有机质含量,可以看出天然土壤经表面活性剂改性后有机质含量均有增加,增加量来自吸附在土壤上的阳离子表面活性剂. 从表 1 中可以看出 OM 增加量和土壤 CEC 的大小、表面活性剂的种类以及表面活性剂的用量有关. CEC 越大,土壤中可供交换的金属阳离子就多,经交换、吸附的表面活性剂的量就越大,改性土壤的有机质含量也随之增高. 表面活性剂分子大小对改性土壤有机质含量同样具有影响. 具有长链( $\text{C}_{16}$ 链)的 HDTMA 改性土壤其 OM 增加量比短链 TMA 改性的土壤要大得多. 表面活性剂的使用量越大,土壤有机质的含量就越大.

### 2.2 改性土壤和天然土壤对水中油的吸附作用

通过空白样计算出操作损失率为 19%,根据损失率,以吸附平衡后的水相浓度(mg/L)和土相浓度(mg/kg)作出改性土壤和天然土壤对水中油的吸附等温线,如图 1 所示. 从图 1 中可看出改性后的黑土、黄棕壤、

红壤对水中油的吸附能力均比原土大得多. 对初始浓度为 5mg/L 而言,1CEC-HDTMA 黑土和 1CEC-TMA 黑土对油的吸附量分别为 132mg/kg 和 116mg/kg,是天然黑土对油的吸附量(45.2mg/kg)的 2.9 和 2.6 倍;1CEC-HDTMA 黄棕壤和 1CEC-TMA 黄棕壤对油的吸附量为 122mg/kg 和 93.2mg/kg,是天然黄棕壤吸附量(24.4mg/kg)的 5.0 和 3.8 倍;1CEC-HDTMA 红壤和 1CEC-TMA 红壤对油的吸附量分别是 102mg/kg 和 97.6mg/kg,是天然红壤吸附量(5.66mg/kg)的 18 和 17 倍. 和 TMA 改性土壤相比,HDTMA 改性土壤吸附油的效果更好.

图 2 显示出所有改性土壤对水中油的吸附能力. 从图 2 中可以看出吸附能力依次为:1CEC-HDTMA 黑土 > 1CEC-HDTMA 黄棕壤 > 1CEC-HDTMA 红壤 > 1CEC-TMA 黑土 > 1CEC-TMA 黄棕壤 > 1CEC-TMA 红壤. 在所有改性土壤中,HDTMA 黑土的吸附效果最好.

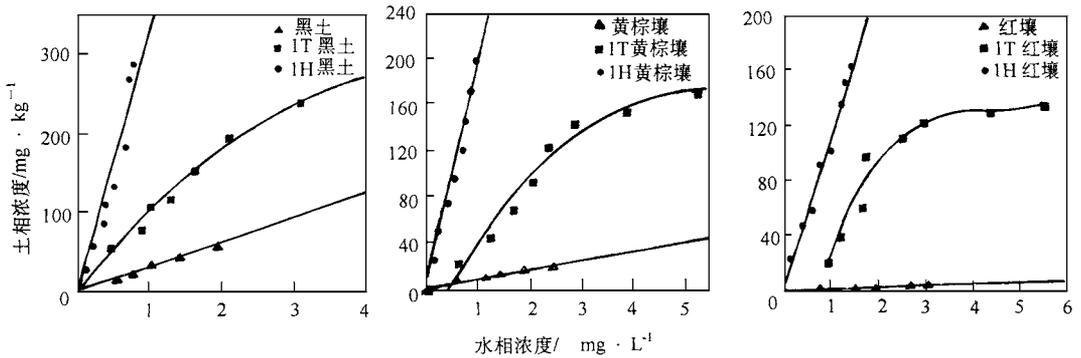


图 1 改性土壤和天然土壤对水中油的吸附

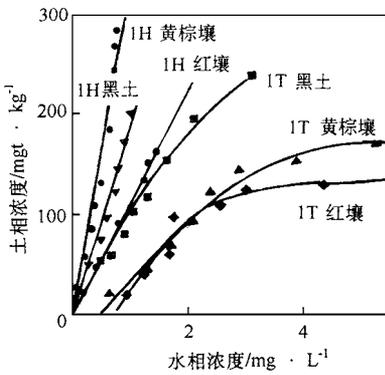


图 2 不同改性土壤对水中油的吸附比较

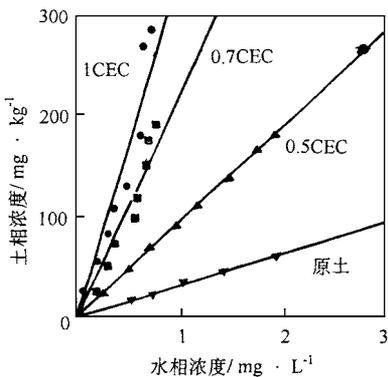


图 3 不同量的 HDTMA 改性黑土对水中油的吸附

图 3 为用不同量 HDTMA 改性黑土对水中油的吸附等温线。从图 3 中可看出其吸附能力顺序为：1.0 CEC-HDTMA 黑土 > 0.7 CEC-HDTMA 黑土 > 0.5 CEC-HDTMA 黑土 > 原土。表明 HDTMA 改性土壤对水中油的吸附能力随着 HDTMA 阳离子表面活性剂

量的增加而增大。

从图 1 可以看出 HDTMA 改性土壤和天然土壤对油的吸附等温线都是直线，可用 Henry 方程  $Y = kX$  表示。表 2 列出了回归方程，可看出吸附系数大小依次为： $k_{1CEC-HDTMA黑土} > k_{0.7CEC-HDTMA黑土} > k_{1CEC-HDTMA黄棕壤} > k_{1CEC-HDTMA红壤} > k_{黑土} > k_{黄棕壤} > k_{红壤}$ 。结合表 1 可看出改性土壤和天然土壤吸附系数  $k$  的大小次序与它们 OM 含量次序一致。用 1CEC 表面活性剂改性后的改性土壤的  $k$  值都是未改性土壤  $k$  值的十几到几十倍以上，说明 1CEC 表面活性剂改性后的土壤对水中油的吸附能力有很大的提高。1.0 CEC-HDTMA-黑土、0.7 CEC-HDTMA-黑土和 0.5 CEC-HDTMA-黑土的吸附系数分别是天然土壤的 10.7、6.92 和 3.16 倍，这说明不同量的 HDTMA 改性天然土壤，均可提高土壤对油的吸附能力，且其吸附能力随改性量的增加而增大。

### 2.3 天然土壤有机质和改性土壤 HDTMA 中油的分配系数

天然土壤对水中有机物的吸附主要通过表面吸附和分配来进行。由于天然土壤中存在大量可交换的亲水性无机阳离子，使天然土壤表面通常有一层薄薄的水膜，因而很难吸附水中的有机物<sup>[9]</sup>。可以认为天然土壤对水中油的吸附主要是油通过分配作用分配到天然土壤有机质中，图 1 中天然土壤对油的吸附等温线是直线，这一结果和分配机理相吻合。由公式(1)根据表 1 中各种土壤的有机质含量(OM%) 可以获得油在 3 种土壤有机质中的分配系数  $\log K_{SOM}$  分别是 2.80(黑土)、2.84(黄棕壤)、2.44(红壤)。这样可以认为油在土壤有机质中的分配系数  $\log K_{SOM}$  大约是 2.69(见表 2)。

$$\log K_{SOM} = \log(k_{原土}/OM_{原土}) \quad (1)$$

HDTMA 改性土壤对水中的油的吸附主要也是通过分配来进行。HDTMA 改性土壤中存在大量长链的

表 2 HDTMA 改性土壤吸附油的回归方程

土壤类型	黑土	1H 黑土	0.7H 黑土	0.5HA 黑土	黄棕壤	1H 黄棕壤	红壤	1H 红壤
回归方程	$Y = 31.4X$	$Y = 334X$	$Y = 217X$	$Y = 99.1X$	$Y = 8.25X$	$Y = 185X$	$Y = 1.34X$	$Y = 111X$
$k_{\text{改性}}/k_{\text{原土}}$		10.7	6.92	3.16		22.6		86.1
$\text{Log}K_{\text{OM}}^{\text{D}}$	2.80	3.37	3.31	3.00	2.84	3.49	2.44	3.60

1) 油在 1L 水和 1kg 有机质中的分配系数的对数

HDTMA 有机阳离子, 这些 HDTMA 有机链相互作用, 在改性土壤中形成了庞大的 HDTMA 有机相, 增加了油在改性土壤中的分配. 表 2 列出了根据公式(2) 计算出的油在 5 种改性土壤 HDTMA 有机相中的分配系数  $\log K_{\text{HDTMA}}$ , 分别是 3.37(1CEC-HDTMA 黑土)、3.31(0.7CEC-HDTMA-黑土)、3.00(0.5CEC-HDTMA 黑土)、3.49(1CEC-HDTMA 黄棕壤)、3.60(1CEC-HDTMA 红壤). 这样可以认为油在改性土壤 HDTMA 有机相中的分配系数  $\log K_{\text{HDTMA}}$  大约是 3.35. 不难发现和天然土壤有机质相比, HDTMA 有机相对水中油的分配能力更强.

$$\log K_{\text{HDTMA}} = \log [k_{\text{改性}} - k_{\text{原土}}] / (OM_{\text{改性}} - OM_{\text{原土}}) \quad (2)$$

2.4 TMA 改性土壤对油的饱和吸附容量

TMA 改性土壤对水中的油的吸附主要也是通过表面吸附来进行. TMA 有机阳离子改性土壤后, 由于它的有机链太短, 无法形成有机相. 但 TMA 可以通过离子交换作用把天然土壤中原已存在的亲水无机金属阳离子置换出来, 使土壤表面具有疏水性, 使得改性后的土壤表面不易被水分子所包围, 从而露出硅氧面, 形成了硅氧微孔, 这些硅氧微孔可以作为 TMA 改性土壤的“吸附位”, 吸附水中的油.

从图 1 可以看出 TMA 改性土壤对油的吸附等温线是曲线, 可用 Langmuir 方程  $1/Y = A/Y_0 \times 1/X + 1/Y_0$  表示. 表 3 列出了回归方程, 根据  $Y_0$  的值可得到 TMA 改性 3 种土壤的饱和吸附容量 (截距的倒数) 分

表 3 TMA 改性土壤吸附油的回归方程

方程	回归方程	相关系数	$A^1)$	$Y_0^2)/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1CEC-TMA 黑土	$1/Y = 0.00870X + 0.00087$	0.9206	10.0	1150
1CEC-TMA 黄棕壤	$1/Y = 0.00320X + 0.00133$	0.9969	2.41	751
1CEC-TMA 红壤	$1/Y = 0.00791X + 0.00583$	0.9380	1.36	172

1) 经验常数 2) 饱和吸附容量(mg/kg)

别是: 1150mg/kg (1CEC-TMA 黑土)、751mg/kg (1CEC-TMA 黄棕壤)、172mg/kg(1CEC-TMA 红壤). 可见 TMA 改性的土壤中 1CEC-TMA 黑土对油的吸附效果最好.

参考文献

- James G et al. Strategy using bioreactors and specially selected microorganisms for bioremediation of groundwater contaminated with creosote and pentachlorophend. Environ. Sci Technol., 1993, 27(6): 691~ 698.
- Amikan H et al. Continuous open flow through system as a model for oil degradation in the Arctic Ocean. App. Environ. Microbiol., 1997, 35(5): 646~ 653.
- 赵丽辉等. 石化污泥对苯系化合物好氧生物降解的研究. 环境科学, 1996, 17(3): 15~ 19.
- 杭瑚等. 膨润土吸附-絮凝法处理废水中的有机染料. 环

- 境科学, 1994, 15(1): 42~ 49.
- Boyd S A et al. Attenuating Organic Contaminant Mobility by Soil Modification. Nature, 1988, 33: 345~ 347.
- Kukkadapu R K et al. Tetramethylphosphonium and Tetramethylammonium Smectites as Adsorbents of Aromatic and Chlorinated Hydrocarbons: Effect of Water on Adsorption Efficiency. Clays Clay Minerals, 1995, 43: 318~ 323.
- 佩奇, 米勒等著, 闵九康等译. 土壤分析法. 北京: 中国农业科技出版社, 1991. 103~ 105, 386~ 398.
- 中国土壤学会农业化学专业委员会编. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1986. 67~ 74.
- Spencer W F et al. Desorption of Lindane from Soil as Related to Vapor Pressure. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1970, 34: 574~ 578.