

土壤对可溶性油的吸附作用及其影响因素分析

郑西来¹, 李永乐², 林国庆¹, 马玉新¹, 夏文香¹

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 山东青岛 266003; 2. 华北水利水电学院岩土工程系, 河南郑州 450008)

摘要: 在沈(阳)抚(顺)灌区土—水—作物系统石油污染调查的基础上, 根据土壤非饱和带的结构和组成, 选择代表性的土壤剖面分别采集表土和底土, 分析土样的主要物理和化学性质, 系统测定不同土样对可溶性油吸附的动力学曲线和吸附等温线, 并分析了有机质、粘粒含量和含盐量对吸附作用的影响。结果表明, 土壤对可溶性油的吸附平衡时间为 20~24 h, 而且不同土样的吸附等温线均为直线型理想吸附。另外, 通过试验发现, 当水相中可溶性油低于一定浓度时, 不但不产生吸附, 反而使土壤中的残留油分释放出来。

关键词: 土壤; 可溶性油; 吸附作用。

中图分类号: P641.3 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2003)05-0563-05

作者简介: 郑西来(1959—), 男, 教授, 博士生导师, 1997年毕业于长安大学, 获博士学位, 现主要从事地下水资源可持续利用与污染控制的教学与研究工作。E-mail: zhxilai@ouc.edu.cn

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。现已确认, 在具有致癌、致畸和致突变潜在性的化学物质中, 有许多就是石油或石油制品中所含的物质(如 3,4-苯并芘、苯并蒽等)。石油进入人体之后, 能溶解细胞膜, 干扰酶系统, 引起肾和肝等内脏发生病变^[1]。

在石油的开采、炼制、集贮、运输和使用过程中, 原油和石油制品会在地面或地下抛洒和泄漏。在油品的粘度低、数量大和包气带厚度小、渗透性强的条件下, 油品可以通过包气带到达潜水面之上, 可溶性油可在含水层中形成一个羽状体; 而在大多数情况下, 由于渗入的油品有限或包气带的限制作用, 油品往往滞留在非饱和带, 通过降雨的淋溶作用污染地下水。在这两种情况下, 吸附作用对可溶性油运移起到明显的阻滞作用^[2]。在污水灌溉条件下, 溶解在土壤水中的石油可以在农作物的根、茎、叶和籽实中富集, 从而使粮食品质下降。另外, 石油过量地吸附在土壤表面, 会影响土壤通透性, 从而改变作物的生长环境^[3]。

20 世纪 70 年代以来, 国外一些学者对石油中化合物(特别是环芳香族化合物)的吸附作用进行了大量的研究。Karickhoff 等^[4,5]、Weber 等^[6]及 Wu 和 Gschwend^[7]研究了自然沉积物和悬浮物对疏水

性有机物吸附的热力学和动力学规律。Larsen^[8]通过土柱试验测定 3 种含水介质中 12 种石油化合物的突破曲线, 进而确定它们的阻滞系数。赵文谦等^[9]研究了不同水动力条件下泥砂对乳化油的吸附, 并建立了吸附的数学模式, 证明泥砂对乳化油的吸附速度很快, 可以不考虑其动力学过程; 平衡吸附量和水流条件无关, 从而可以把室内试验直接推广到一般的水动力条件。李崇明等^[10]以煤油、柴油和机油为例, 研究了泥砂对乳化油的吸附和解吸规律, 并进一步分析了泥砂粒径和含盐量对吸附作用的影响。

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, 特别是多组分可溶性石油混合物的吸附问题研究得还很少。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有机地结合起来。

1 试验土壤的特征和可溶性油制备

本次试验所用土样采集于沈抚污水灌区。考虑到本区土壤非饱和带的结构和组成, 分别选择了李石寨、四方台和兴农 3 个取样点。考虑到土壤剖面上表土和底土在质地和性质上的差异, 将每个土壤剖

表 1 土样的机械组成和主要特征

Table 1 Mechanical composition and major characteristics of soil samples

取样位置	层位 编号	取样范围/cm	土壤机械组成/%							pH	有机质/ 10 ⁻³	容重/ (kg·cm ⁻³)	孔隙度	土壤质地
			<0.001 mm	0.001~ 0.005 mm	0.005~ 0.01 mm	0.01~ 0.05 mm	0.05~ 0.25 mm	>0.25 mm						
李石寨上层	L2-1	0~30	7.80	8.40	6.40	33.88	23.60	20.92	6.25	40.18	1.38	0.48	壤土	
李石寨下层	L2-2	30~130	3.24	4.06	2.23	13.17	42.33	34.97	6.95	4.87	1.49	0.44	砂壤土	
四方台上层	S1-1	0~25	11.78	13.43	9.92	50.23	9.56	5.08	5.55	74.02	1.32	0.50	粉砂质	
四方台下层	S1-2	25~130	10.10	10.09	7.21	50.48	18.70	3.42	6.30	11.40	1.51	0.43	粘壤土	
兴农上层	X1-1	0~35	8.93	14.74	7.06	56.89	11.07	1.31	5.25	21.66	1.33	0.49	粉砂质	
兴农下层	X1-2	35~130	8.95	15.81	10.19	48.69	16.07	0.29	6.45	7.01	1.41	0.47	粘壤土	

面进一步划分为上下两层。另外,采用滴管法分析土壤的机械组成,并应用常规方法分析土壤的 pH、有机质含量、容重、孔隙度、吸湿含水量等^[11]。各层的机械组成和主要特征见表 1。

石油饱和溶液的制备,是在大塑料桶中加入大约一半蒸馏水,再加入 1:1H₂SO₄ 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,用胶皮管从水盆底部抽取石油饱和溶液,并采用紫外分光光度法测定其含油量为 15.25 mg/L。

2 可溶性油吸附的动力学曲线测定

为了测定土壤对可溶性油的吸附平衡时间,分别选择砂壤土(L2-2)和粉砂质粘壤土(X1-1)进行吸附动力学试验。

用量筒量取体积为 100 mL 的石油饱和溶液 11 份,分别倒入清洁的 200 mL 三角瓶中。将这些三角瓶放在恒温振荡器上预热 60 min,控制水温为 20 ℃。待恒温后,在各个三角瓶中分别加入 L2-2 土样 3 g,使振动频率为 100 次/min,控制振荡时间分别为 1,3,8,20 min 和 1,2,6,12,16,20,24 h。达到相应的振荡时间后,立即用离心机把固相和液相进行分离,并测定其含油量,由此可以确定 L2-2 的吸附动力学曲线(图 1)。

X1-1 的吸附动力学曲线测定方法与 L2-2 完全相同,只是调整了加入土样的数量,其添加土量为 1.67 g,然后分别测定各溶液的含油量,其吸附动力学曲线见图 1。

从图 1 可以得出,土壤对可溶性油吸附的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 20~24 h 的吸附,土壤 L2-2 和 X1-1 的吸附量基本达到了稳定,所以在下面的吸附

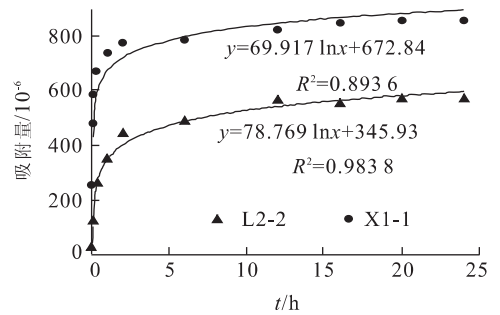


图 1 可溶性油吸附的动力学曲线

Fig. 1 Dynamic curves of aqueous oil adsorption

等温线测定时近似地采用 24 h 作为吸附平衡时间。

3 可溶性油的吸附等温线测定

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(x/m)与溶质的平衡质量浓度(ρ_e)成正比

$$x/m = K_d \rho_e \quad (1)$$

式中, K_d 为分配系数; x 是吸附质的质量; m 是吸附剂的质量。

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

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

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 1 mol 溶质的吸附能(E)的关系是

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

式中, b_0 是常数; R 是气体常数; T 是绝对温度。当浓度 ρ_e 很低时, $b \rho_e \ll 1$,则式(2)变为

$$\frac{x}{m} = \left(\frac{x}{m}\right)_m b \rho_e = K_d \rho_e \quad (4)$$

(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,对于溶液中的第 i 种组分,可得

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

若溶液中各溶质的质量浓度都很低, $b_{i,e,i} \ll 1$, 即 $\sum_i b_{i,e,i} \ll 1$, 则上式可简化为

$$\left(\frac{x}{m}\right)_i = \left(\frac{x}{m}\right)_{m,i} b_{i,e,i} = K_{d,i} \rho_{e,i} \quad (6)$$

由式(6)可以得出,当多组分体系中溶质的质量浓度都很低时,各种单组分的吸附等温线皆为直线,而且彼此互不影响. 可溶性油中含有多种有机化合物,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,含水介质对可溶性油的吸附也应该是或者接近于理想吸附.

3.2 可溶性油的吸附等温线

将上述饱和的含油溶液稀释,分别得到含油量为 15.25, 6.10, 2.44, 0.98, 0.39, 0.16 mg/L 的溶液各 100 mL, 分别倒入 200 mL 三角瓶中,并各加入 L2-2 土样 3 g, 放在恒温(20 °C)振荡器上振荡(频率 100 次/min)24 h 后,取上清液离心 10 min,接着萃取和分析其含油量,这个含油量为可溶性油的平衡质量浓度. 这样,用差减法可以得到土壤的平衡吸附量,土样 L2-2 的吸附等温线见图 2a.

L2-1, S1-1, S1-2, X1-1 和 X1-2 的吸附试验和上述 L2-2 的控制条件完全相同,只是它们加入的土样质量分别为 1.00, 1.67, 2.50, 1.00 和 0.50 g. 为了得到合理的分析值,加土量不要太多,也不要太少,但加土量对各自的吸附等温线从理论上讲是没有影响的(图 2).

从图 2 可以看出,尽管各个土样的吸附能力(有机质含量和土壤的粘粒含量等)不同,但吸附等温线都是直线型,符合低浓度有机质吸附的一般规律. 另外,一个非常值得注意的试验结果是,对于土样 L2-1, L2-2, S1-1, S1-2, X1-1 和 X1-2, 当含油溶液质量浓度分别低于 0.23, 0.79, 0.24, 0.32, 0.49, 0.35 mg/L 时,土壤的吸附量是负值,即土壤不但不吸附溶液中的可溶性油,相反,土壤中的残留油还会释放出来. 换句话说来讲,由于灌区长期采用石油污水进行灌溉,使土壤中一定程度上富集了石油烃,所以休耕期降雨的淋滤实际上是石油污染物的释放过程.

3.3 影响可溶性油吸附的主要因素

3.3.1 有机质的影响 为了研究土壤中的有机质对可溶性油吸附作用的影响,采用机械组成非常接近,而有机质含量差别很大的 S1-1(有机质含量 67.76×10^{-3}) 和 S1-2(有机质含量为 11.40×10^{-3}) 2 种土壤,将 S1-1 和 S1-2 按 1:0, 0.9:0.1, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7, 0.1:0.9 的比例,分别加入总量为 1 g 的土壤于 200 mL 三角瓶中,然后在三角瓶中加入含油量为 15.25 mg/L 的石油饱和溶液 100 mL,在恒温(20 °C)振荡器上振荡(100 次/min)24 h,离心分离后测定水溶液的含油量,再换算出可溶性油吸附量和有机质含量的关系曲线(图 3a).

从图 3a 可以得出,尽管 S1-1 和 S1-2 机械组成不尽相同,但其吸附量和有机质含量呈直线关系,并具有很高的相关性,这说明土壤对可溶性油的吸附量主要是取决于土壤中的有机质含量.

3.3.2 粘粒含量的影响 为了研究粘粒含量对可溶性油吸附作用的影响,在试供土样中加入过量的 H_2O_2 ,使其中的有机物完全氧化. 然后,在 100 mL 饱和石油溶液中,加入一定量经 H_2O_2 处理过的土样,再采用上述吸附等温线的测定方法,确定土样的

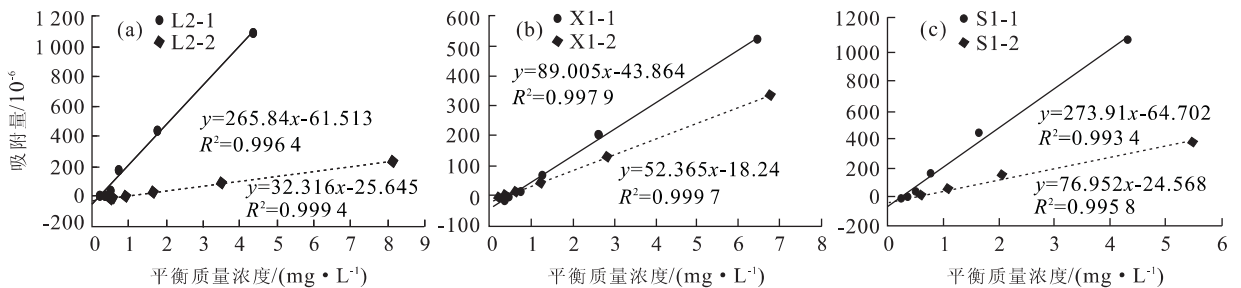


图 2 不同土样对可溶性油的吸附等温线

Fig. 2 Adsorptive isotherms of aqueous oil on soils

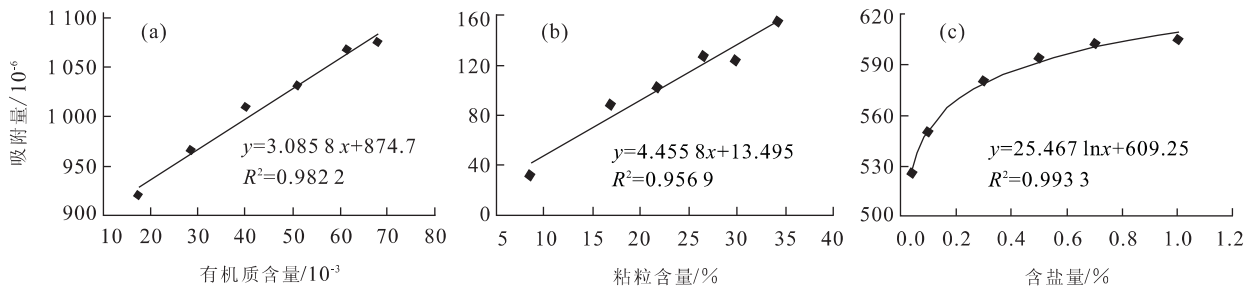


图 3 可溶性油的吸附量与土壤有机质含量(a)、粘粒含量(b)和含盐量(c)的关系

Fig. 3 Relations between adsorbed aqueous oil via organic matter (a), clay particle in soils (b) and salt contents (c)

平衡吸附量,其测定结果见图 3b。结果表明,土壤中粘粒含量与可溶性油的吸附量也是呈直线关系,但相比之下,粘粒含量变化对可溶性油吸附量的影响比有机质含量要小得多。

3.3.3 含盐量的影响 调节含油溶液的含盐量,同样可以得出可溶性油吸附量和含盐量关系曲线(图 3c)。从图 3c 可以得出,随着溶液中含盐量的增加,吸附量也随之缓慢地增加,其变化符合对数关系曲线。

4 结论

(1)土壤对可溶性油的吸附符合对数型动力学曲线,即随着吸附时间的延续吸附速度降低,吸附平衡时间为 20~24 h。(2)尽管各种土样的吸附能力(有机质含量和粘粒含量等)不同,但土壤对低浓度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 0.23, 0.79, 0.24, 0.32, 0.49 和 0.35 mg/L 时,相应的土样 L2-1、L2-2、S1-1、S1-2、X1-1、X1-2 不但吸附可溶性油,反而能够使石油污染土壤中的油分释放出来。由此可以说明,石油污染的土壤会缓慢地释放出石油烃,石油污染的恢复是一个漫长的过程。

参考文献:

[1] 韩长绵. 水中石油污染的特点及分析中的若干问题[J]. 环境科学与技术, 1988, (3): 20-22.
HAN C M. Several problems on the character and analysis of oil contamination in water [J]. Environmental Science and Technology, 1988, (3): 20-22.
[2] 郑西来, 杨喜成, 荆静. 地下水石油污染研究[M]. 西安: 西安地图出版社, 1998.
ZHENG X L, YANG X C, JING J. Studies of oil contamination in groundwater [M]. Xi'an: Xi'an Map Publishing House, 1998.

[3] 刘期松. 污灌土壤中多环芳烃的微生物效应[J]. 环境科学学报, 1984, 4(2): 185-192.
LIU Q S. Microbiological effects of polyarene in soils irrigated with waste water [J]. Environmental Science and Technology, 1984, 4(2): 185-192.
[4] Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments [J]. Water Research, 1979, 13(3): 241-248.
[5] Karickhoff S W, Morris K R. Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions [J]. Environ Toxicol Chem, 1985, 4: 469-479.
[6] Weber W J Jr, McGinley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments [J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(10): 1955-1962.
[7] Wu S, Gschwend P M. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils [J]. Environ Sci Technol, 1986, 20(7): 717-725.
[8] Larsen T. Sorption of hydrophobic hydrocarbons on three aquifer materials in a flow through system [J]. Chemosphere, 1992, 24: 439-451.
[9] 赵文谦, 晁晓波, 黄勤生. 泥沙吸附石油的数学模型与试验研究[J]. 水利学报, 1997, (2): 50-57.
ZHAO W Q, CHAO X B, HUANG Q S. Studies of mathematical models and tests of oil adsorption on soils [J]. Hydraulic Journal, 1997, (2): 50-57.
[10] 李崇明, 赵文谦, 罗麟. 河流泥沙对石油的吸附、解吸规律及影响因素的研究[J]. 中国环境科学, 1997, (1): 23-26.
LI C M, ZHAO W Q, LUO L. Oil adsorption, release and their effective factors on river sands [J]. Environmental Sciences of China, 1997, (1): 23-26.
[11] 刘孝义, 依艳丽. 土壤物理学基础及其研究法[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1998.
LIU X Y, YI Y L. Basis and research methods of soil physics [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1998.

Adsorption of Aqueous Oil on Soils and Its Analysis of Effective Factors

ZHENG Xi-lai¹, LI Yong-le², LIN Guo-qing¹, MA Yu-xin¹, XIA Wen-xiang¹

(1. Institute of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. Department of Geotechnical Engineering, North China Institute of Hydroelectric Power, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: On the basis of the investigation into the oil contamination of soil-water-plant systems in the Shenyang-Fushun irrigation field, surface soils and bottom soils were sampled along 3 representative profiles and their major physical and chemical properties were analyzed. Kinetic curves and isotherms of aqueous oil adsorption on soils were measured and influence of organic matter, clay particle and salt contents on the adsorption was evaluated. The research results show that the equilibrium period of the adsorption is 20—24 hours, and all the adsorption isotherms are straight. In addition, it was found that the soils release some oil when the aqueous oil concentrations are lower than certain values.

Key words: soil; aqueous oil; adsorption.

地下水流数值模拟前后处理软件的设计与实现

胡立堂,陈崇希

(中国地质大学环境地质研究所,湖北武汉 430074)

国际上通用的 MODFLOW 核心程序的软件前后处理功能强,可视化做得很成功,因其具有实用性、易操作性而在国内外应用较多,而其核心程序刻画方面却存在着一些需要改进的地方;国内的地下水数值模拟程序虽然水文地质条件刻画较强,但前后处理仍有大量工作可做。

地下水流数值模拟前后处理主要包括网络生成、插值、分区图形的绘制及等值线的绘制,各部分的工作量大而且繁琐,方便快捷的前后处理软件已成为数值模拟工作者迫切的需要。

对于关键技术问题之一——二维网络自动生成,从 20 世纪 70 年代开始,出现了大量的网格单元自适应生成算法。波前推进法存在时间效率相对较低的缺点;Delaunay 三角剖分方法剖分时存在产生

细长型三角形的缺点,本设计综合了这 2 种方法,在网络生成过程中插入适当数量的新结点,使三角网络质量得以改善,实现了三角网络的自动剖分。

对于关键技术问题之二——克立格法,它是一种对空间参数分布数据求最优、线性、无偏内插估计量的方法。克立格方法的基本出发点是待估计值 $\bar{V}(x_0)$ 可用所有测量值 $V(x_i)$ 的线性组合来表示。

记 w_i 为观测点 i 的权系数; n 为观测点的个数,要使偏差最小,有如下方程

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^n w_j \bar{C}_{ij} + \mu = \bar{C}_{i0}, \\ (i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, n), \\ \sum_{j=1}^n w_j = 1. \end{cases}$$

这里, μ 为拉格朗日常数; \bar{C}_{ij} 为变差函数; \bar{C}_{i0} 为协方

(下转 582 页)