经验交流

河流沉积物中石油类污染物吸附与 释放规律的实验研究^{*}

解 岳 黄廷林 王志盈 王晓昌 任 磊 (西安建筑科技大学环境与市政工程学院,西安 710055)

摘要 以延河沉积物和采油废水为对象,实验研究了河流沉淀物对石油类污染物的吸附以及污染沉积物中该类污染物的释放规律。结果表明,当河流沉积物浓度在 $20 \sim 200 \text{kg/m}^3$,排放废水含油浓度为 155.7 mg/L 时,水相中石油的吸附平衡浓度可高达 $70 \sim 5 \text{mg/L}$;实验条件下污染沉积物中石油类在水相中的平衡释放浓度为 10 mg/L 左右;相同污染负荷下,含油废水直接排放(吸附后)对河流水质造成的污染要比污染沉积物中石油类的释放产生的污染更为严重,不过后者污染的作用周期要比前者长得多。

关键词 石油污染沉积物 吸附 释放

1 前言

通过研究河流悬浮沉积物对污染物吸附与沉积物中污染物的释放效应来探求污染物在河流中的迁移转化规律已成为水环境污染控制领域重要的研究方法之一。这一方法在分析水体遭受重金属、化肥、农药等污染方面已取得一系列的研究成果[1]。石油作为一种由许多种特性各异的化合物组成的混合体,具有比重轻、粘度大、难溶于水等特点,它在水体中的赋存状态不同于其它溶解性污染物,除极少量溶解于水外,绝大部分以乳化油和飘浮油的形式存在[2]。因此,河流沉积物对石油类污染物的吸附以及受污染沉积物中石油类的释放具有其特殊性。本文将通过实验的方法,以延河流域内油井排放的含油废水和河流积物中石油类的释放具有其特殊性。本文将通过实验的方法,以延河流域内油井排放的含油废水和河流污染沉积物为对象,研究不同污染条件下河流沉积物对石油类的吸附以及污染沉积物中石油类的释放规律,为河流中石油类污染物的控制提供依据。

2 实验设计

吸附实验中的吸附剂采用延河流域未受石油污染的原生土样,使用前将其充分干燥后用 0.25mm 孔径的筛网筛分。吸附液采用长庆油田中集站原油沉降罐排出的含油废水,含油浓度为 155.70mg/L;释放实验中的污染沉积物样品从延河污染河段的淤积区内现场采集,使用前将样品自然阴干后充分混合均匀,用筛网除去大颗粒的杂物,密闭贮存,样品的石油污染负荷为 4 501.3mg/kg。标准油从延安地区油田

*国家自然科学基金(59708005) 国家环保总局科技发展计划(97107)资助项目。 所采的原油中提取。

2.1 紊态吸附实验

取一定量的原生土样,加入 250mL 锥形瓶中,润湿后加入 200mL 含油废水,摇匀后配制成泥沙浓度相同的平行实验系列。将上述试样放置在水浴恒温振荡器上进行紊态吸附实验,控制水温恒定,每间隔一定时间取样,离心分离后取上清液,用紫外分光光度法测定水中石油类含量(泥沙吸附量由空白液与吸附液的平衡浓度求出)。

2.2 紊态释放实验

取定量污染沉积物样品,加入 250mL 锥形瓶中,润湿后加入 200mL 天然水,配制成相同沉积物浓度的平行试样系列,放置在水浴恒温振荡器上进行紊态释放实验,紊动强度以能够维持泥沙恰好处在悬浮状态为宜。取样及分析方法同上。

3 实验结果及讨论

3.1 紊态条件下石油类污染物吸附及释放过程的动力学特征

3.1.1 河流沉积物吸附石油类的动力学特征

石油类污染物被沉积物吸附的速度较快,开始的 10min 内水中石油类的浓度迅速下降,大约 30 ~ 60min 后基本达到吸附平衡,平衡浓度约为 32.5 mg/L,见图 1。

沉积物对石油类的这种吸附过程与对其它离子态污染物的吸附有很大差别,因为水中的石油除极少量以溶解态存在外,绝大多数是以细小的微粒状态存在(乳化油)。石油与泥沙颗粒之间的吸附除分子间

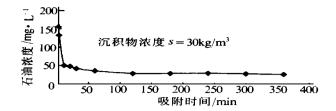


图 1 延河沉积物对石油类的吸附曲线(20)

力和静电引力作用外,最主要是油微粒在泥沙颗粒表面上的粘附,其作用力来源于石油本身的疏水性和粘滞性,从而使石油类以较大的吸附速度在较短时间内达到吸附平衡。

3.1.2 污染沉积物中石油类释放的动力学特征

与吸附过程类似,污染沉积物中石油类的释放速率也很快,见图 2。在刚开始的几分钟内尤为显著,约 60min 后就已接近平衡浓度,之后释放于水中的石油浓度增加速度变慢,释放过程逐渐趋于平衡,达到释放平衡所需的时间约在 2h 左右,释放平衡浓度在10mg/L 左右。

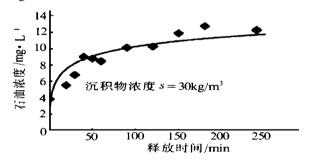


图 2 延河沉积物中石油类释放曲线(20)

石油类污染物在泥沙表面的吸附是一种多分子层吸附,其作用力主要是石油的疏水作用力和粘滞力,表现为油类在固体表面上粘附,即水中细小的油微粒逐层粘附在泥沙表面上。在释放过程中油粒在扩散作用力与水流剪切力的作用下,从固体颗粒表面脱附,重新进入水中。开始时,由于固体颗粒与水之间的浓度梯度很大,因此,释放速度快,随着浓度梯度的减小,释放过程逐渐趋于平衡。

3.1.3 石油类污染物吸附与释放动力学过程的分析 比较

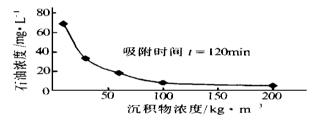
根据实验结果可推知,吸附平衡条件下,沉积物中的石油类浓度约为4 107 mg/ kg,略小于释放条件下的初始固相污染物浓度4 501 mg/ kg,而与释放平衡时的固相浓度4 168 mg/ kg相近。因此可以认为吸附与释放的条件是基本相近的,然而实验测得的平衡时水中的污染物浓度却相差 3 倍多(吸附平衡液相浓

度 32.5 mg/L,释放平衡液相浓度 10 mg/L 左右)。造成这种结果的原因主要是污染条件的差别:吸附条件下,固相中石油类污染物主要由水中的乳化油和微量溶解油所构成,而能在水中稳定存在的乳化油和溶解油所达成的吸附平衡,其水相中的石油浓度必然会较高。而释放所采用的污染沉积物样品,是由石油直接污染表层土壤后,通过降雨径流进入河流,其中绝大部分是强疏水性的高分子类化合物,它们极难溶于水,因此,在相同的固相污染浓度条件下,平衡时释放于水相的污染物量要低得多。由此可见,在相同的石油类污染物总量条件下,由含油废水直接排放所造成的河流水质污染,要比相同条件下的石油直接污染沉积物中石油的二次释放污染要严重得多。

3.2 影响石油类污染物吸附与释放的主要因素

3.2.1 沉积物浓度

图 3、图 4 是沉积物浓度对石油类吸附与释放的影响曲线。



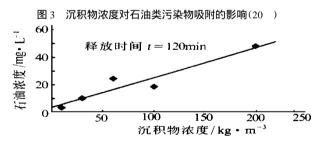


图 4 沉积物浓度对石油类污染物释放的影响(20)

对于吸附过程,在其它条件相同时,当沉积物浓度越大,吸附达到平衡时,平衡液中残余的石油量越小,吸附量越大。该结果符合一般吸附过程中吸附量与吸附剂浓度之间的变化规律,因为沉积物浓度越大,表明单位体积的吸附液中泥沙所具有的总吸附表面越大,吸附能力越强。

从理论上讲,在完全相同的条件下,吸附于沉积物中石油类污染物的释放浓度不会超过吸附平衡时的液相浓度。仅就悬浮沉积物浓度而言,在相同的固相污染物浓度条件下,若释放时液相浓度低于吸附时的平衡浓度,那么,当固体浓度增加时,石油类的释放量会随之增加,且两者之间存在较好的线性关系(图 4)。

随着固体浓度继续增大,浓度梯度的减小将使释放浓度不再呈线性增加,当释放时的液相浓度等于吸附平衡时的液相浓度时,释放过程达到最大平衡浓度,之后,随着固体浓度的增加,释放浓度将不再发生变化。

3.2.2 温度

根据实验结果(图 5、图 6),在相同条件下,对于吸附过程而言,温度越高,达到平衡时水相中石油类污染物的浓度越高;而在释放过程中,温度越高,释放平衡浓度也越大。

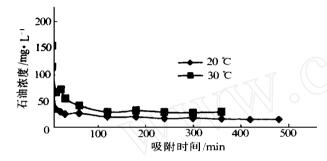


图 5 不同温度下石油类的吸附曲线(60kg/m³)

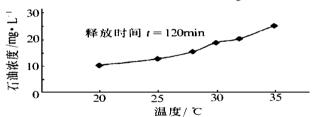


图 6 温度对沉积物中石油类释放的影响

这种现象可以从以下两个方面解释: 吸附作用是一个放热过程,根据平衡移动原则,温度升高不利于吸附;而释放作用可以看成是吸附作用的逆过程,温度升高有利于解吸。 在释放过程中,温度升高会

使石油的粘附力减弱,解吸作用增强,平衡释放浓度提高。

4 结论

- (1)河流沉积物对石油类污染物吸附是一种物理吸附过程,其吸附作用力主要来源于石油本身的疏水性,表现为水中细小的油微粒在固体表面上的逐层粘附,吸附速度较快,达到平衡所需时间较短。
- (2) 废水中石油浓度一定时,沉积物浓度越高,平 衡液中石油含量越低;温度升高,不利于沉积物吸附 石油类污染物。
- (3)污染沉积物浓度增加,石油类释放浓度增大; 在一定范围内,二者之间呈线性关系。环境温度升高,有利于污染沉积物中石油类的释放。在相同条件下,35 时石油类的平衡释放浓度较 20 时提高 2 倍以上。
- (4)相同污染负荷下,由含油废水直接排放所造成的河流水质污染,要比相同条件下的污染沉积物中石油的二次释放对水质造成的污染严重得多,而后者污染的作用时间要比前者长得多。

参考文献

- 周孝德、黄廷林.河流中重金属迁移转化数学模型.西安:陕西科学技术出版社,1995.
- 2 谢重阁.环境中石油污染物的分析技术.北京:中国环境科学出版社,1987.
- 3 国家环保局.水和废水监测分析方法(第三版).北京:中国环境 科学出版社,1990.

第一作者 解岳,男,1971年4月出生。工学硕士,讲师。主要从事水处理技术、水资源保护与污染控制等方面的教学和科研工作。

1999 - 11 - 29 收稿

COMPREHENSIVE EVALUATION OF DISPOSAL METHOD FOR HOUSEHOLD REFUSE BY FUZZY

MATHEMATICS

Huang Fei et al (54)

Abstract In this paper, the theory and method of the fuzzy mathematics are adopted to evaluate comprehen-

Keywords fuzzy mathematical method, overall estimation and disposal method for urban household refuse

Abstract The concentration field distributions of the elevated point sources is calculated using a numerical calculation method. The numerical simulation models for the three-dimensional wind field and concentration field are set up through solving the equations of atmospheric dynamic-thermodynamics and diffusion equation for a complicated terrain, which are verified by combining the practice of Yunnan Kaiyuan Electric Power Plant. It is proved that this method may become a practical one for solving the atmospheric pollution diffusion in the complicated terrains.

Key words elevated point source, numerical calculation, three-dimensional wind field and three-dimensional concentration field

Abstract An experimental study has been made of the petroleum pollutant 's adsorption on and desorption from the river sediments of Yanhe River —a branch of the Yellow River. The results show that adsorption equilibrium concentration of oil can highly maintain at $70 \sim 5 \, \text{mg/L}$ when the suspended sediment concentration is from 20 to $200 \, \text{kg/m}^3$, and the oil concentration in the discharged wastewater is given at 155. $7 \, \text{mg/L}$. And about $10 \, \text{mg/L}$ of oil is released from the petroleum contamination river sediments experimental conditions. Direct discharge of wastewater to the river (after adsorbed by the sediments) can cause a heavier oil pollution to the river water than the desorption of oil from the contaminated sediments under the same oil load. But the polluting period to the river water of the latter case will act much longer than that of the former one.

Keywords petroleum contamination sediments, adsorption and release

Sponsor: Ministry of Metallurgical Industry

sively the disposal methods for urban household refuses.

 $\textbf{Manager}: \ \ \text{Central} \ \ \text{Research Institute of Building and Cons-truction of}$

MMI

 $\textbf{Editor and Publisher} \colon \text{The Editorial Department of Environmental Engineer-}$

ing (33, Xitucheng Road, Haidian District, Beijing 100088, China)

Telephone: (010) 62225599 —3286,3285

Fax: (010) 62270031

Chief Editor: Weng Zhongying

Domestic: All Local Posts

Distributor: China International Book Trading

Corporation (P. O. Box 399 ,Beijing

China)

Journalistic Code : ISSN1000 - 8942 CN11 - 2097/X

 $\begin{tabular}{lll} E-$ mail $Address:$ hjgc @ hjgc.cncom.net \\ WWW $Address:$ http://www.hjgc.cncom.net \\ \end{tabular}$