

含水层介质对石油类污染质的吸附特征研究

苏小四, 袁文真, 宋绵, 张玉玲, 王威

吉林大学水资源与环境研究所, 吉林大学地下水资源与环境教育部重点实验室, 长春 130021

摘要 东北某石油采区由于输油管道锈蚀而发生石油泄漏, 对地下水造成了一定的污染, 含水介质的吸附作用对石油类污染质的迁移转化具有重要影响。根据该地下水石油类污染场地水化学测试结果, 结合其典型的地质及水文地质条件, 通过吸附动力学和等温吸附实验, 以最大吸附量、吸附速率、吸附动力学常数等为定量指标, 分析该地区的含水层介质对石油类污染质的吸附特征。研究表明, 含水层介质对石油类污染质的吸附动力学规律符合准二级动力学模型, 吸附量与含水层介质的比表面积成正比, 吸附作用主要为物理吸附作用; 含水层介质对石油类污染质的等温吸附规律为非线性等温吸附; 由 Langmuir 模型结果可知, 含水层介质对石油烃的吸附量及吸附速率由大到小顺序为粉土、粉砂、细砂。实验结果为研究石油类污染质在含水层的迁移转化规律及修复技术提供可靠的科学依据。

关键词 含水层介质; 石油烃; 吸附特征

中图分类号 P641.69

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.24.003

Adsorption Characteristics of Petroleum Hydrocarbon Pollution in Aquifer Media

SU Xiaosi, YUAN Wenzhen, SONG Mian, ZHANG Yuling, WANG Wei

Institute of Water Resources and Environment, Jilin University, Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education, Changchun 130021, China

Abstract Because of the petroleum pipelines corrosion in northeastern China, the groundwater would be polluted by the hydrocarbons and the adsorption by aquifer media would have impact on the transport of hydrocarbons in aquifer. According to the test results of groundwater quality, combining with the hydrogeology conditions, by means of the kinetics and isothermal experiments of adsorption, taking the largest adsorption, adsorption rate, and adsorption dynamics constant as quantitative indices, the adsorption characteristics of the aquifer medium to petroleum pollution in the regions are qualitative analyzed. The results show that the adsorption dynamics law involving aquifer medium to petroleum pollution are complied with two class dynamics model, adsorption volume is proportional to the specific surface area of aquifer medium, the major adsorption effect is physical adsorption effect; the isothermal adsorption law of aquifer medium to petroleum pollution is nonlinear isothermal adsorption; based on Langmuir model, by colloids, adsorption quantity and adsorption rate for aquifer medium to petroleum hydrocarbon by the order from large to small are silty, silty sand, and fine sand. The above experimental results provide the reliable scientific basis for the further study on the gas transform rule for petroleum pollutant in aquifer media and relevant repair technology.

Keywords aquifer media; petroleum hydrocarbons; adsorption characteristics

收稿日期: 2012-01-06; 修回日期: 2012-05-27

基金项目: 环保公益性行业科研基金重大项目(201009009)

作者简介: 苏小四, 教授, 研究方向为地下水资源评价与管理, 电子信箱: suxiaosi@163.com; 张玉玲(通信作者), 副教授, 研究方向为地下水污染控制与修复, 电子信箱: zhangyl8@jlu.edu.cn

0 引言

在石油开采、生产、运输和使用等过程中泄漏容易导致地下水石油类污染。石油烃类物质多为脂溶的疏水性有机物,地下水一旦发生石油烃类污染,难以修复^[1-2]。石油类污染质在地下水中的自然衰减作用是一个复杂的过程,在发生降解作用和挥发作用的同时,含水层介质对石油类污染质的吸附作用是其在地质环境中迁移转化过程中的重要行为与归宿之一。因此,研究含水层介质中石油类污染质吸附特征,对于揭示地下水中石油类污染质的迁移转化规律,进而提出具有针对性的修复方案具有十分重要的意义。

自1980年以来,国内外对石油类污染质在含水层介质上的吸附进行了大量的研究。国外专家学者们从预防和治理地下水石油污染的角度,研究了其在多孔介质中迁移转化过程中的吸附规律和吸附机理,并模拟了地下水系统中石油类污染质的时空分布规律及转化的作用机理^[1-4]。但以往研究多集中在土壤对石油类污染质的吸附规律^[5-6],而较少研究其在含水层介质中的吸附特征^[7-10]。本文选择东北某典型地下水石油类污染场地,通过吸附动力学和等温吸附实验,以最大吸附量、吸附速率、吸附平衡时间、吸附动力学常数等为定量指标,分析该地区的含水层介质对石油类污染质的吸附特征,为该污染质的污染晕在地下含水层中扩散的预测和评价提供必要的依据,同时为石油类污染质在地下含水层中的迁移转化规律的分析研究提供技术参数,从而为其污染地下水的修复技术的研发提供参考依据。

1 污染场地概况

东北某石油采区由于输油管道锈蚀而发生石油泄漏,地下输油管道泄漏面积覆盖约800m²,因研究区地下水位埋深较浅,约1—3m,管道深度接近潜水面,泄漏过程速度慢,作用时间长,因此对地下水造成了一定的污染。研究区为典型的河流冲积平原,钻探资料显示(图1),地表以下1—6m为砂质

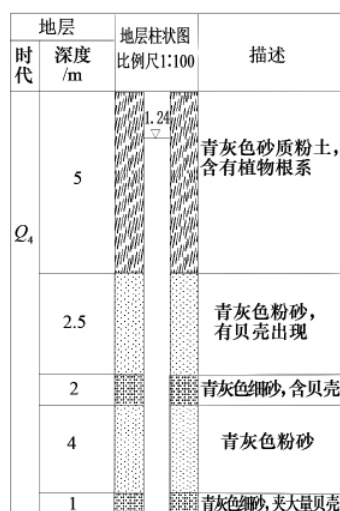


图1 水文地质柱状图

Fig. 1 Hydrological geological columnar section

粉土,其下为粉砂,见不连续含贝壳碎片的细砂夹层。石油类污染质经包气带进入潜水层直接污染地下水,溢出的石油在管道压力作用下,露出地面并形成大小不均的污水坑,随着地表水入渗至地下含水层,将进一步污染浅层地下水。实际监测数据表明此次泄漏已对地下水造成了一定污染。

2 材料与方法

2.1 主要实验仪器及实验材料

2.1.1 主要实验仪器

HZQ2F160 恒温振荡培养箱,哈尔滨东联电子技术开发有限公司;G & GT2200 型电子天平,常熟市双杰测试仪器厂;JDS2108U+红外分光测油仪,吉林市北光分析仪器厂等。

2.1.2 主要实验材料

石油烃类污染质模拟液:为真实反映天然条件下石油类污染质的吸附作用,结合研究场地在2—8m深处所取水样的水化学分析结果,根据前人研究,0#柴油所配置的石油类污染质模拟液相对稳定且成分与其极其相似^[11];为达到实验所需浓度,经多次配备实验,最终取2.5mL柴油与蒸馏水配成1L石油烃溶液,振荡0.5h后,静置1h,将该溶液用逐级稀释法稀释成实验浓度进行实验,多次测量得污染液初始石油烃浓度约为6mg/L;含水层介质:由清水循环钻进结合砂样原状取样器并用圆形铝盒封装得到的原状土(地表以下1—8m为粉土,2—11m为粉砂、细砂为其中夹层,不连续分布,深度不定);实验药品:四氯化碳(红外专用)、无水硫酸钠(AR)等。

2.2 实验方法

通过预实验,比较不同重量的含水层介质与不同浓度的石油类污染质溶液间的吸附,发现相同环境条件下,含水层介质含量较大时,石油类污染质溶液被吸附很彻底;当含水层介质含量较小时,测试的误差较大,多次分析实验得到当石油类污染质溶液为6mg/L,含水层介质为2g时,实验条件与假设条件相符,拟合效果最好。

2.2.1 吸附动力学实验

分别称取经过烘干灭菌预处理后的研究区粉土、粉砂、细砂3种含水层介质各9份,每份2g,对应的装入标号为D₁₋₁—D₁₋₉,D₂₋₁—D₂₋₉和D₃₋₁—D₃₋₉的玻璃瓶中;然后加入100mL石油类污染质模拟液,同时不加介质做空白对照。摇匀,密封后在10℃、130r/min恒温振荡培养箱中分别作用0.5,1,2,4,6,9,17,24,48h后取样过滤,采用四氯化碳萃取后进行总石油碳氢化合物(Total Petroleum Hydrocarbons,TPH)测试,根据数理统计方法进行数据处理,与吸附动力学模型进行拟合。

2.2.2 等温吸附实验

分别称取经过烘干灭菌预处理后的研究区粉土、粉砂、细砂3种含水层介质各7份,每份2g,对应的装入标号为R₁₋₁—R₁₋₇,R₂₋₁—R₂₋₇和R₃₋₁—R₃₋₇的玻璃瓶中;将地下水与石油类污染质模拟液配制浓度分别为5.4,4.2,3,2.4,1.8,1.2,0.6mg/L的100mL石油类污染质溶液加入对应玻璃瓶中,同时做空白对照。摇匀,密封后在10℃、130r/min恒温振荡培养箱中作用

48h, 达平衡后取出过滤, 采用四氯化碳萃取后进行 TPH 测试, 根据数理统计方法进行数据处理, 并与等温吸附模型进行拟合。

3 结果与讨论

3.1 吸附动力学实验结果

石油类污染质在不同含水层介质上的平衡吸附量按下式计算^[12]:

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/W$$

式中, Q_e 为吸附平衡时含水层介质对石油类污染质吸附量, $\mu\text{g/g}$; C_0 为水样中 TPH 初始浓度, mg/L ; C_e 为吸附平衡时水样中 TPH 平衡浓度, mg/L ; V 为水样体积, mL ; W 为含水层介质的质量, g 。

根据测试结果进行计算, 绘制含水层介质吸附石油类污染质动力学曲线, 如图 2 所示, 图中 C_t 为 t 时刻时液相中吸附质的浓度。

从图 2 中可以看出: (1) 各含水层介质在 0—9h 内随振荡时间的增加, 表现为 C_0/C_t 增大, 溶液中 TPH 浓度 (C_t) 急剧

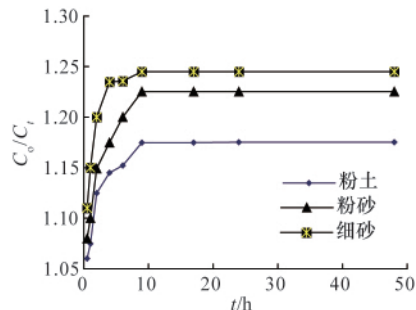


图 2 含水层介质吸附动力学曲线

Fig. 2 Adsorption kinetic curve of aquifer media

减小。此时间段内含水层介质与石油类污染质充分接触进行吸附作用, 吸附速率较快; (2) TPH 剩余浓度与含水层介质比表面积呈反比关系, 即含水层介质比表面积越大, TPH 剩余浓度越小, 吸附量越大; 吸附能力由大到小顺序为粉土、粉砂、细砂。吸附动力学模型公式及其相关参数见表 1^[13]。对应的含水层介质对石油类污染质吸附动力学模型拟合参数如表 2 所示。

表 1 吸附动力学模型

Table 1 Adsorption dynamics model

吸附动力学模型	公式	相关参数
一级动力学模型	$\ln(C_0/C_t) = Kt$	C_0 为初始时刻液相中吸附质的浓度 (mg/L)
二级动力学模型	$1/C_t - 1/C_0 = K_1 t$	C_t 为 t 时刻时液相中吸附质的浓度 (mg/L)
准一级动力学模型	$Q_t = Q_e [1 - \exp(-Kt)]$	K 为一级或准一级吸附速率常数 (h^{-1}); K_1 为二级或准二级吸附速率常数 ($\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
准二级动力学模型	$dQ/dt = K_1(Q_e - Q_t)^2$	Q_t 为 t 时刻吸附剂对吸附质的吸附量 ($\mu\text{g/g}$); Q_e 为达到吸附平衡时的吸附量 ($\mu\text{g/g}$)

表 2 含水层介质吸附动力学模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of aquifer media adsorption dynamics model

含水层介质	一级		二级		准一级		准二级			
	K	R^2	K_1	R^2	K	R^2	Q_e	K_1	R^2	Q_e
粉土	0.001	0.524	0.0004	0.546	0.053	0.568	64.195	0.034	0.987	59.88
粉砂	0.003	0.584	0.0006	0.589	0.105	0.895	64.755	0.028	0.928	56.18
细砂	0.001	0.363	0.0003	0.473	0.095	0.724	47.36	0.024	0.965	45.812

从表 2 可以看出, 由相关系数 R^2 来看, 各含水层介质对石油烃类污染质的吸附动力学与准二级动力学模型相关性最好, 在本实验条件下, 可用其较好地描述含水介质对石油烃的吸附过程。而且从准二级吸附速率常数 (K_1) 和吸附平衡时吸附量 (Q_e) 可知, 各含水层介质对石油烃的吸附速率与吸附量的大小依次为粉土 > 粉砂 > 细砂, 这主要与粉土、粉砂、细砂介质的比表面积逐渐变小有关。含水层介质比表面积越大, 与石油类有机质的接触面积相对较大, 反应相对充分, 石油类污染质越容易被深度吸附, 由此说明石油类污染质在含水层介质吸附过程中主要作用为物理作用。

3.2 等温吸附实验结果

由图 3 可知, 不同含水层介质对石油质的等温吸附过程

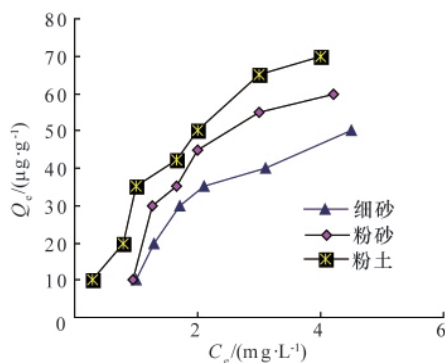


图 3 含水层介质等温吸附曲线

Fig. 3 Isothermal adsorption curve of aquifer media

中吸附量的大小依次为粉土>粉砂>细砂。经 Henry 线性模型、非线性模型 Freundlich 模型和 Langmuir 模型拟合 (表 3 和表 4), 可以看出由于等温吸附模型不同吸附机理不同, 等温吸附线往往表现出各异性, 取决于石油烃类污染物的自身属性及含水层介质的组成等因素。

根据前人研究成果^[14-18], Freundlich 模型假设含水层介质吸附容量无限大, 吸附容量随浓度也无限增大; 而 Henry 线性

模型是一个与初始浓度无关的分配作用; Langmuir 模型考虑了最大吸附量, 定量的分析含水层介质的吸附能力。

含水层介质对石油质等温吸附能力有较大差异, 由 Langmuir 模型可知, 吸附速率与吸附量大小顺序依次为粉土>粉砂>细砂。吸附指数 n 表征了热力学吸附过程中的非线性性的程度^[19-20], 由其与非线性模型 Freundlich 模型拟合结果可知, 不同含水层介质对石油类污染质为等温非线性吸附。

表 3 等温吸附模型

Table 3 Isothermal adsorption model

等温吸附模型	公式	相关参数
Henry 模型	$Q_e = K_d \cdot C_e$	Q_e 为含水层介质对石油烃的平衡吸附量
Freundlich 模型	$Q_e = K_F \cdot C_e^n$	C_e 为吸附平衡时石油烃在含水层介质中的平衡浓度
Langmuir 模型	$Q_e = K C_d q_m / (1 + K C_e)$	K_d 为为吸附分配系数 K_F 为 Freundlich 吸附系数 n 为 Freundlich 吸附指数, 以反映非线性吸附的程度 q_m 为最大吸附量 K 为 Langmuir 吸附系数, 与温度等因素有关

表 4 含水层介质等温吸附模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of aquifer media isothermal adsorption model

含水层 介质	Henry 模型		Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_d	R^2	K_F	n	R^2	K	q_m	R^2
粉土	17.497	0.944	$10^{1.445}$	0.763	0.974	0.213	163.934	0.790
粉砂	14.262	0.780	$10^{1.227}$	0.984	0.905	0.326	113.637	0.819
细砂	9.6048	0.868	$10^{1.153}$	0.951	0.950	0.247	93.458	0.851

4 结论

含水层介质的吸附作用是石油烃类污染质的一个重要归宿, 其吸附程度受到多种因素共同影响。在室内吸附动力学及等温吸附静态批次实验基础上, 对石油烃类污染质的吸附机理得出以下几点结论。

(1) 天然情况下, 含水层介质对石油烃类有机污染物能够发生吸附作用。研究区含水层介质粉土、粉砂、细砂对石油类污染质吸附平衡时间大约为 9h; 泄漏初期包气带及含水层介质对其吸附作用显著。

(2) 含水层介质对石油类污染质的吸附速率大小与介质比表面积大小正相关。粉土绝大部分充盈在包气带中, 这说明了研究区包气带介质吸附能力较含水层介质强; 石油类污染质在含水层介质中迁移速度较包气带介质中快。

(3) 含水层介质对石油类污染质等温吸附过程为一种分配作用; 不同含水层介质对其等温非线性吸附, Langmuir 模型表征了介质对石油烃类污染物质的吸附强弱, 最大吸附量大小顺序为粉土、粉砂、细砂。

参考文献 (References)

[1] 任文杰, 周启星, 王美娥. BTEX 在土壤中的环境行为研究进展 [J]. 生

态学杂志, 2009, 28(8): 1647-1654.
Ren Wenjie, Zhou Qixing, Wang Meie. *Chinese Journal of Ecology*, 2009, 28(8): 1647-1654.
[2] 童玲, 郑西来, 李梅. 土壤对苯系物的吸附行为研究[J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2007, 39(6): 856-861.
Tong Ling, Zheng Xilai, Li Mei. *Journal of Xi'an University of Architecture & Technology: Natural Science Edition*, 2007, 39 (6): 856-861.
[3] 朱艳吉, 王宝辉, 盖翠萍. 石油类污染物的环境行为及其对环境的影响[J]. 化工时刊, 2006, 20(9): 66-69.
Zhu Yanji, Wang Baohui, Gai Cuiping. *Chemical Industry Times*, 2006, 20(9): 66-69.
[4] 孙剑辉, 王国良, 张干. 水体沉积物中有机污染物的监测研究进展[J]. 中国环境监测, 2007, 23(01): 30-35.
Sun Jianhui, Wang Guoliang, Zhang Gan. *Environmental Monitoring in China*, 2007, 23(1): 30-35.
[5] 李静, 张甲耀, 夏盛林. 原油在土壤中吸附和解吸研究[J]. 环境科学与技术, 1997, 20(4): 5-8.
Li Jing, Zhang Jiayao, Xia Shenglin. *Environmental Science & Technology*, 1997, 20(4): 5-8.
[6] 周秉正, 袁泽利, 安定. 土壤腐殖质对苯酚的吸附作用研究[J]. 贵州大学学报: 自然科学版, 2003, 20(2): 187-189.
Zhou Bingzheng, Yuan Zeli, An Ding. *Journal of Guizhou University: Natural Science Edition*, 2003, 20(2): 187-189.

- [7] 王婧瑞. 地下水含水层介质对典型石油烃组分的吸附特征 [D]. 长春: 吉林大学, 2011.
Wang Jingrui. Adsorption characteristics of typical petroleum hydrocarbons on the aquifer media [D]. Changchun: Jilin University, 2011.
- [8] 连会青. 石油污染物在浅层孔隙介质中的吸附与迁移[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2005, 6(6): 936-939.
Lian Huiqing. *Journal of Liaoning Technical University*, 2005, 6(6): 936-939.
- [9] Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionics organic compounds [J]. *Science*, 1979, 206(16): 831-832.
- [10] Wu S. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils[J]. *Environ Sci Technol*, 1986, 20(7): 717-725.
- [11] 张莹. 地下水石油类污染的渗透性反应墙修复研究[D]. 长春: 吉林大学, 2010.
Zhang Ying. PRB remediation of petroleum contaminated groundwater [D]. Changchun: Jilin University, 2010.
- [12] Weber W J J, McGinley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments 1: Conceptual basis and equilibrium assessments[J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(10): 1955-1962.
- [13] Pignatello J J. Organic substances and sediments in water, Vol 2. Humics and soils[M]. Chelsea, Michian: Lew is Publishers, 1991: 291-307.
- [14] 秦淑平, 代静玉. 不同利用方式下黄泥土中胡敏酸对芘的吸附特性初探[J]. 土壤通报, 2004, 35(6): 731-734.
Qin Shuping, Dai Jingyu. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35(6): 731-734.
- [15] 罗雪梅, 刘昌明, 何孟常. 土壤与沉积物对多环芳烃类有机物的吸附作用[J]. 生态环境, 2004, 13(3): 394-398.
Luo Xuemei, Liu Changming, He Mengchang. *Ecological Environment*, 2004, 13(3): 394-398.
- [16] 党志, 丁虹, 黄伟林. 土壤/沉积物吸附有机污染物机理研究的进展[J]. 化学通报, 2001, 64(2): 81-85.
Dang Zhi, Ding Hong, Huang Weilin. *Chemistry*, 2001, 64(2): 81-85.
- [17] 梁重山, 党志, 刘丛强. 不可提取态有机质对菲和萘的吸附过程的影响[J]. 土壤学报, 2006, 43(2): 342-346.
Liang Chongshan, Dang Zhi, Liu Congqiang. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(2): 342-346.
- [18] 汪磊, 吴颖虹, 孙红文. 黄河兰州段悬浮颗粒物对菲的吸附行为研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(4): 1-3.
Wang Lei, Wu Yinghong, Sun Hongwen. *Environmental Science & Technology*, 2006, 29(4): 1-3.
- [19] 袁慧诗, 潘波, 刘文新. 多环芳烃在全土及其碱提残余物上的吸附行为[J]. 环境化学, 2006, 25(2): 154-158.
Yuan Huishi, Pan Bo, Liu Wenxin. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(2): 154-158.
- [20] 张志红, 赵成刚, 李涛. 污染物在土壤-地下水及粘土层中迁移转化规律研究[J]. 水土保持学报, 2005, 19(1): 176-180.
Zhang Zhihong, Zhao Chenggang, Li Tao. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2005, 19(1): 176-180.

(责任编辑 丁佐奇, 岳臣)

· 学术动态 ·

“图像处理与反问题国际研讨会”征文

中国福建福州大学数学与计算机科学学院福州-格林威治应用计算研发中心将于2012年12月14—16日在福州市举办“图像处理与反问题国际研讨会”。

征稿范围: 1) 图像和视频编码技术; 2) 图像预处理技术; 3) 图像和视频中的对象识别; 4) 分形、小波与图像处理; 5) PDE在图像处理中的应用; 6) 图像处理中的反问题; 7) 图像处理的并行和分布算法; 8) 图像处理在工业和生活中的应用, 如: 安防监控, 视频点播, 地下管道缺陷检测, 历史文物图像恢复, 遥感图像处理等。

摘要截稿日期: 2012年10月15日

联系电话: 13599409566

电子信箱: mqwang@fzu.edu.cn

会议网站: <http://cmcs.fzu.edu.cn/glwz/wipip>