

文章编号: 1009-6094(2004)04-0049-04

菲和萘在黄土上的吸附等温线和吸附热力学*

展惠英^{1,2}, 袁建梅¹, 蒋煜峰¹, 陈慧¹

(1 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070;

2 甘肃联合大学理工学院, 兰州 730000)

摘要: 研究了菲和萘在黄土上的吸附行为, 比较分析了 Linear 方程、Freundlich 方程和 Langmuir 方程描述吸附等温线的准确性。结果表明, 菲和萘在黄土上的吸附等温线呈非线性, Freundlich 方程最符合其吸附行为。菲和萘在天然黄土上的吸附量随温度升高而降低。其吸附是一个放热过程, 吸附热分别为 $0.017\text{--}0.061\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-0.061\text{--}0.25\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 吸附的标准自由能改变量分别为 $-9.939\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-7.333\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。标准自由能的变小是菲和萘在黄土上吸附的推动力。经过阳离子表面活性剂改性的黄土对菲和萘的吸附能力, 随加入的表面活性剂占原土阳离子交换容量(CEC)的百分数增大明显增强, 能更加有效地去除水环境中的多环芳烃类污染物。

关键词: 环境化学; 菲; 萘; 黄土; 吸附等温线; 吸附热力学

中图分类号: X53 文献标识码: A

0 引言

多环芳烃是一类广泛分布于天然环境中的有毒有机污染物, 主要来源于各种工业过程及石油产品中。天然土壤对有机污染物的吸附主要是由土壤中的矿物组分和土壤有机质两部分共同作用的结果, 并且土壤有机质的作用是主要的^[1]。黄土地区土壤有机质含量较少, 对有机污染物的吸附较弱, 有机污染物较容易通过土壤层渗透进入地下水, 对人类健康和生态环境具有很大的潜在危害。目前, 关于多环芳烃在土壤中的吸附行为, 主要集中在沉积物和有机膨润土中^[2], 而对于多环芳烃在西部黄土地区黄土中的吸附行为鲜有研究。

菲和萘是最简单的多环芳烃类物质。本文以菲和萘作为代表物质, 研究菲和萘在黄土上的吸附特征, 即吸附等温线和吸附热力学, 同时还研究了阳离子表面活性剂改性黄土对菲和萘的吸附规律。比较分析了常用的平衡吸附模型^[3]Linear 方程、Freundlich 方程和 Langmuir 方程描述菲和萘在黄土上吸附等温线的准确性, 并从热力学的角度探讨了菲和萘在黄土上的吸附热, 为进一步研究其污染的控制和修复问题提供了理论基础。

1 实验部分

1.1 仪器设备

RF-540 型荧光光谱仪(日本·岛津); THZ-C 台式恒温振荡器(江苏太仓市实验设备厂); 800 型电动离心沉淀器(江苏龙冈医疗器械厂)。

* 收稿日期: 2003-11-07

作者简介: 展惠英(1974-), 女, 在读硕士生, 从事环境污染物迁移转化研究; 陈慧, 教授, 从事环境化学研究。

基金项目: 甘肃省环保局基金资助项目(GH002-14)

1.2 主要试剂

菲(CR), 军事医学科学院药材供应站; 萘(CA), 天津市化学试剂一厂。

菲储备液: 准确称取 50.0 mg 菲, 用甲醇溶解, 再用甲醇定容到 500 mL 容量瓶中, 配成 100 mg/L 储备液。

萘储备液: 准确称取 100 mg 萘, 用甲醇溶解, 再用甲醇定容到 500 mL 容量瓶中, 配成 200 mg/L 储备液。

1.3 黄土样品

天然黄土取自甘肃兰州西北师范大学院内的深层未受污染的地下土, 风干后研碎, 过 100 目筛以备用。其基本性质如下: 阳离子交换容量为 $3.21 \times 10^{-3}\text{ mol/kg}$; 有机碳质量分数 1.0×10^{-4} ; pH 值(水和土的质量比为 1)为 7.73; 密度为 1.38 g/cm^3 ; 颗粒组成为砂粒 18.8%, 粉粒 53.9%, 黏粒 27.4%。

1.4 表面活性剂改性黄土的制备

将样品 100 g 倒入 1 000 mL 阳离子表面活性剂溶液中, 在室温下机械搅拌 5 h, 静置分层, 倾去上层清液, 然后用蒸馏水洗 2~3 次, 制得的土样在小于 40 目的鼓风干燥箱中干燥后重新研磨成 100 目备用^[4,5]。制得的改性黄土在下文中用相应的表面活性剂的英文缩写(HDTMA)加一个数字前缀表示, 数字代表改性时加入的表面活性剂占原土阳离子交换容量(CEC)的百分数。

1.5 实验与测定方法

向 50 mL 容量瓶中移入 0.25~2.5 mL 一系列浓度不同的菲醇溶液和萘醇溶液, 用 0.01 mol/L CaCl_2 溶液稀释, 然后将溶液移入含有 5.0 g 黄土的 50 mL 碘量瓶中, 盖紧塞子, 置于 THZ-C 恒温振荡器中以 200 r/min 振荡 24 h 以保证达到吸附平衡(预实验表明 24 h 已经足够), 然后静置 2 h, 取平衡液以 4 000 r/min 离心 10 min, 用荧光光度法测定平衡液中菲和萘浓度。菲的激发和发射波长分别为 293 nm 和 366.5 nm; 萘的激发和发射波长分别为 284 nm 和 331.5 nm。仪器狭缝为 10 nm, 扫描速度为 300 nm/min。根据起始浓度和平衡浓度之差并扣除空白, 计算黄土吸附菲和萘的量。实验表明, 吸附处理过程中菲和萘的挥发、光解、微生物降解均可忽略不计^[6]。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

不同温度下黄土吸附菲和萘的等温吸附曲线见图 1 和 2。图 1 和 2 表明, 菲和萘在天然黄土上的吸附量随着温度的升高而降低。这主要是由于温度的升高一方面会导致菲和萘在液相中的溶解度增大, 另一方面减少了黄土表面与菲和萘之间的各种作用力。当菲和萘的起始浓度相同, 温度从 25 升至 45 ℃时, 萘的吸附量降低的程度比菲的大。这是因为, 与萘相比, 菲分子具有一定的极性, 有永久偶极矩, 可通过色散力与黄土表面有机质的基团发生作用, 更容易被吸附在黄土上^[7]。在 25 ℃, 加入的表面活性剂占原土阳离子交换容量(CEC)的百分数不同时, 菲和萘在改性黄土上的吸附等温曲线分别见图 3 和 4。发现菲和萘在阳离子改性黄土上的吸附量明显增加, 且表面活性剂占原土阳离子交换容量(CEC)的百分数越大, 吸附量越大。这主要是因为阳离子表面活性剂带

正电的一端被吸附在带负电的黄土表面, 烷基链相互挤在一起进入有机相, 水中的菲和萘通过分配作用进入该有机相, 从而增大了黄土对菲和萘的吸附^[8]。实验表明, 利用阳离子改性黄土能有效地去除水环境中的多环芳烃类污染物。

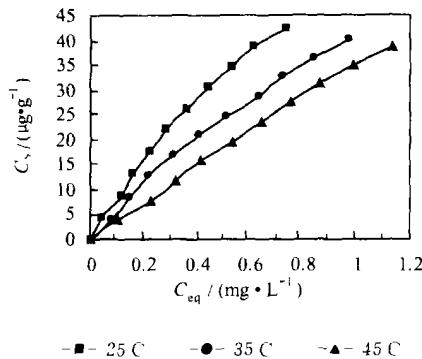


图 1 不同温度下菲在天然黄土上的等温吸附曲线

Fig. 1 Isotherms of phenanthrene on natural loess soil with different temperatures

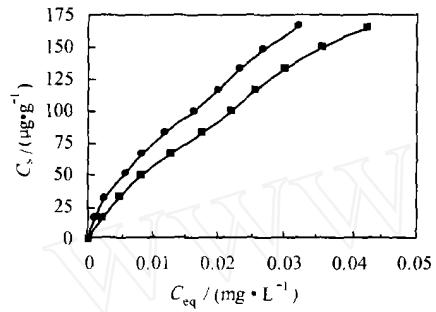


图 3 菲在改性黄土上的等温吸附曲线

Fig. 3 Isotherms of phenanthrene on HDTMA-modified loess soil

有机污染物在土壤上的吸附等温线主要用以下 3 种方程进行描述。

$$\text{Linear 方程 } C_s = KC_{eq} + b \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 方程 } C_s = KC_{eq}^{-n} \quad (2)$$

$$\text{Langmuir 方程 } C_s = aC_{eq}/(K + C_{eq}) \quad (3)$$

式中 C_s 为有机物在黄土上的吸附量, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; C_{eq} 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K 为平衡吸附系数; a, b, n 为常数。

分别利用上述 3 方程拟合了菲和萘的等温吸附线, 见表 1 和 2。结果表明, 3 种方程都能较好地拟合菲和萘在黄土上的吸附 ($r > 0.9580$), 其中以 Freundlich 方程拟合程度最高 ($r > 0.9988$)。这表明 Freundlich 方程最符合菲和萘在黄土

上的吸附行为, 为非线性模型。土壤对有机物的吸附, 不单纯是表面吸附, 还包括在土壤有机质中的分配过程^[9]。Xing 等在研究固体物质对芳香化合物的吸附行为时有相同的结论^[10]。

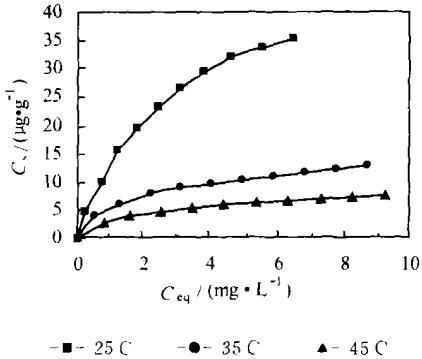


图 2 不同温度下萘在天然黄土上的等温吸附曲线

Fig. 2 Isotherms of naphthalene on natural loess soil with different temperatures

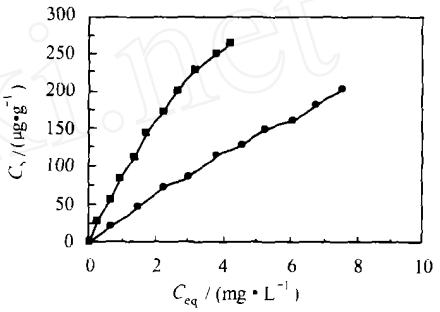


图 4 萘在改性黄土上的等温吸附曲线

Fig. 4 Isotherms of naphthalene on HDTMA-modified loess soil

上的吸附行为, 为非线性模型。土壤对有机物的吸附, 不单纯是表面吸附, 还包括在土壤有机质中的分配过程^[9]。Xing 等在研究固体物质对芳香化合物的吸附行为时有相同的结论^[10]。

2.2 吸附热力学

由图 1 和 2 可知, 在实验条件范围内, 吸附量随温度的升高而降低, 表明菲和萘在黄土上的吸附是一个放热过程。

应用吉布斯方程可以计算温度对平衡吸附系数的影响^[11]。

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K \quad (4)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (5)$$

表 1 不同温度下菲和萘在天然黄土上的等温吸附线

Table 1 Isotherms of phenanthrene and naphthalene on natural loess soil with different temperatures

样 品	温度/	Linear 方程		Freundlich 方程		Langmuir 方程	
		$C_s = KC_{eq} + b$	r	$C_s = KC_{eq}^{-n} + b$	r	$C_s = aC_{eq}/(K + C_{eq})$	r
菲	25	$C_s = 57.91C_{eq} + 3.209$	0.9896	$C_s = 55.25C_{eq}^{0.7602}$	0.9990	$C_s = 119.5C_{eq}/(1.307 + C_{eq})$	0.9988
	35	$C_s = 41.11C_{eq} + 2.472$	0.9937	$C_s = 41.81C_{eq}^{0.7974}$	0.9992	$C_s = 1256C_{eq}/(27.16 + C_{eq})$	0.9984
	45	$C_s = 34.95C_{eq} + 0.5547$	0.9983	$C_s = 35.25C_{eq}^{0.9380}$	0.9995	$C_s = 35.71C_{eq}/(0.1206 + C_{eq})$	0.9988
萘	25	$C_s = 4.031C_{eq} + 13.49$	0.9580	$C_s = 19.29C_{eq}^{0.3350}$	0.9991	$C_s = 41.51C_{eq}/(1.081 + C_{eq})$	0.9985
	35	$C_s = 0.8228C_{eq} + 5.919$	0.9911	$C_s = 6.486C_{eq}^{0.2967}$	0.9995	$C_s = 22.27C_{eq}/(6.312 + C_{eq})$	0.9993
	45	$C_s = 0.4134C_{eq} + 3.951$	0.9866	$C_s = 4.100C_{eq}^{0.2644}$	0.9991	$C_s = 11.44C_{eq}/(4.639 + C_{eq})$	0.9984

表2 菲和萘在阳离子表面活性剂改性黄土上的等温吸附线

Table 2 Isotherms of phenanthrene and naphthalene on HDTMA-modified loess soil

样 品	阳离子 改性土	Linear 方程		Freundlich 方程		Langmuir 方程	
		$C_s = KC_{eq} + b$	r	$C_s = KC_{eq}^n + b$	r	$C_s = aC_{eq}/(K + C_{eq})$	r
菲	0.6 CEC HDTMA	$C_s = 3824C_{eq} + 12.96$	0.9856	$C_s = 1792C_{eq}^{0.7505}$	0.9993	$C_s = 621.9C_{eq}/(0.1110 + C_{eq})$	0.9970
	0.8 CEC HDTMA	$C_s = 4935C_{eq} + 17.22$	0.9794	$C_s = 1674C_{eq}^{0.6736}$	0.9988	$C_s = 704.8C_{eq}/(0.09980 + C_{eq})$	0.9923
萘	0.6 CEC HDTMA	$C_s = 26.18C_{eq} + 7.253$	0.9944	$C_s = 34.34C_{eq}^{0.8726}$	0.9990	$C_s = 1242C_{eq}/(53.32 + C_{eq})$	0.9977
	0.8 CEC HDTMA	$C_s = 62.85C_{eq} + 20.46$	0.9766	$C_s = 92.30C_{eq}^{0.7542}$	0.9995	$C_s = 471.3C_{eq}/(3.369 + C_{eq})$	0.9990

由式(4)和式(5)可得

$$\ln K = -\Delta H^\theta / RT + \Delta S^\theta / R \quad (6)$$

式中 ΔG^θ 为吸附的标准自由能改变量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH^θ 为标准吸附热, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS^θ 为吸附的标准熵变值, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; R 为气体摩尔常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; K 为平衡吸附常数。若不考虑温度对 ΔH^θ 和 ΔS^θ 的影响, 将式中的 $\ln K$ 和 $1/T$ 作图(见图5), 分别得线性回归方程

$$\text{菲 } \ln K = 2.134/T - 3.165 \quad (r=0.9929) \quad (7)$$

$$\text{萘 } \ln K = 7.367/T - 21.86 \quad (r=0.9775) \quad (8)$$

从回归方程(7)和(8)的直线斜率可求得: 对于菲, $\Delta H^\theta = -0.01774 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\theta = -26.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta G^\theta = -9.939 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 对于萘, $\Delta H^\theta = -0.06125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\theta = -181.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta G^\theta = -7.333 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由吸附热及其吸附等温线的非线性可知, 菲和萘在黄土上的吸附是吸附质和吸附剂间各种作用力, 主要是疏水键力、氢键力和范德华力共同作用的结果^[12]。同时, 菲和萘在黄土上的标准吸附自由能改变量 $\Delta G^\theta < 0$, 说明吸附后标准自由能的变小是菲和萘在黄土上吸附的推动力。

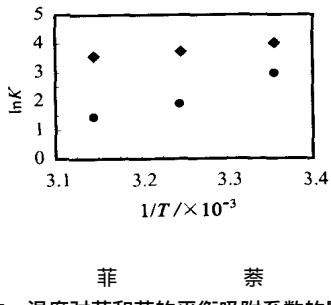


图5 温度对菲和萘的平衡吸附系数的影响

Fig 5 Temperature influence on coefficients of phenanthrene and naphthalene sorption to loess soil

3 结论

1) 菲和萘在黄土上的吸附等温线呈非线性, Freundlich 方程最符合其吸附行为。

2) 阳离子表面活性剂改性的黄土对菲和萘的吸附能力明显增强。加入的表面活性剂占原土阳离子交换容量(CEC)的百分数越大, 吸附能力越强。

3) 菲和萘在天然黄土上的吸附量随温度的升高而降低, 其吸附是一个放热过程。吸附热分别为-0.01774 kJ·mol⁻¹ 和-0.06125 kJ·mol⁻¹。

4) 菲和萘在天然黄土上吸附的标准自由能改变量分别为-9.939 kJ·mol⁻¹ 和-7.333 kJ·mol⁻¹, 标准自由能的变

小是菲和萘在黄土上吸附的推动力。

References(参考文献):

- [1] Dang Zhi(党志), Yu Hong(于虹) and Huang Weilin(黄伟林). Mechanism study of sorption organic contaminants about soil/sediment[J]. Journal of Chemistry(化学通报), 2001, 2: 81~85
- [2] Zhu L zhong(朱利中), Chen Baoliang(陈保梁) and Shen Hanyan(沈韩燕). Behavior of sorption and treatment organic contaminants in water by dual-cation organobentonites [J]. China Environmental Science(中国环境科学), 1999, 19(4): 325~329
- [3] Michael G S, Donald L S and Steven K D. Sorption of Pentachlorophenol to HDTMA-clay as a function of ionic strength and pH[J]. Environ Sci Technol, 1994, 28: 2330~2335
- [4] Zhou Wenjun(周文军), Yang Ruiqiang(杨瑞强), Jiang Mei(姜梅), et al. Sorption behavior of 2, 4-dichloro phenol on surfactant-modified loess soils [J]. China Environmental Science(中国环境科学), 2002, 22(4): 316~319
- [5] Zhou Wenjun, Zhu Kun and Zhan Huiying. Sorption behaviors of aromatic anions on loess soil modified with cationic surfactant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003: 209~218
- [6] Jin Xiangcan(金相灿). Chemistry of Organic Contaminants(有机化合物污染化学) [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1990: 287~306
- [7] Martin D, Johnson T, Michael Keinath Li, et al. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments 14 characterization and modeling of phenanthrene desorption rates [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(8): 1688~1695
- [8] Zhu L zhong(朱利中), Ma Huohuo(马获获) and Chen Baoliang(陈宝梁). Sorption properties and mechanisms of phenanthrene to dual-cation organo-bentonites [J]. Environmental Chemistry(环境化学), 2000, 19(3): 256~261
- [9] Li Tie(李铁) and Ye Changming(叶常明). Experimental research of adsorption of phenolic compounds on suspended particulates in water[J]. Environmental Chemistry(环境化学), 1997, 16(3): 227~232
- [10] Xing B S and Pignatello J J. Competitive sorption between 1, 3-dichlorobenzene or 2, 4-dichlorophenol and natural aromatic acids in soil organic matter[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 614~619
- [11] Fu Xiancai(傅献彩), Shen W enxia(沈文霞) and Yao Tianyang(姚天扬). Physical Chemistry(物理化学) [M]. Beijing: Higher Education Press, 1997: 379~407
- [12] Liu Weiping(刘维屏) and Ji Jin(季瑾). One of the most important factors affecting the fate of pesticide in soil-water environmental sorption and desorption [J]. China Environmental Science(中国环境科学), 1996, 16(1): 25~30

Sorption isotherms and sorption thermodynamics of phenanthrene and naphthalene on loess soil

ZHAN Huiying^{1,2}, YUAN Jianmei¹, JIANG Yu-feng¹, CHEN Hui¹

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 2 College of Science and Engineering, Gansu Coalesced University, Lanzhou 730000, China)

Abstract This paper aims to introduce the author's research on the sorption isotherms and sorption thermodynamics on the natural and HDTMA bromide modified loess soils. As is known, loess soil topographically covers the vast land in China's northwest, where oil fields are widely exploited in the recent two decades. As a result, the soil has been severely contaminated and water resources have been seriously spoiled due to spillage of crude oil and leakage from storage tanks and pipelines. Loess soils with a low organic carbon has, scientifically speaking, little absorbing capabilities for organic contaminants in the northwest China soil environment, and therefore they have very limited function to diminish the potential contamination resulted by organic pollutant leaching through the unsaturated zone to the groundwater level. On the other hand, as a class of petroleum compounds, attributed to the CERLA Priority List of Hazardous Substances, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) present a group of compounds with two or more fused aromatic rings that are mutagenic, carcinogenic and teratogenic. In this paper, we have chosen phenanthrene and naphthalene as the indicators of PAHs to study the sorption isotherms and sorption thermodynamics on the natural and HDTMA bromide modified loess soils. Since it is found that fused ring polycyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene and phenanthrene, including their substituted derivatives, exist in the crude oil and refined oil products, they usually serve as the typical model substrates for studies on fate, transport and metabolism of carcinogenic PAHs. Careful studies of Linear, Freundlich and Langmuir equations on accuracy, indicate that Freundlich was the most appropriate type for the two compounds. The absorbed amount of phenanthrene and naphthalene in the cationic surfactant-modified loess soils proves higher than those on the natural loess soils, and the amount of PAHs removed from solution is significantly dependent on the concentration of HDTMA in the loess soil. In addition, since absorption is the exothermic process, whose sorption thermodynamics is -9.939 kJ · mol⁻¹ and -7.333 kJ · mol⁻¹, respectively, the free energy changes of phenanthrene and naphthalene sorption on natural loess soils works out at about -9.939 kJ · mol⁻¹ and -7.333 kJ · mol⁻¹ respectively, so the sorption would take place on the loess soils due to the decrease of the free energy. Thus, the above research can be taken as a contribution to founding a theoretical basis of studying contamination control and remediation.

Key words: environmental chemistry; phenanthrene; naphthalene; loess soils; sorption isotherms; sorption thermodynamics

CLC number: X53 **Document code:** A
Article ID: 1009-6094(2004)04-0049-04

文章编号: 1009-6094(2004)04-0052-04

腐殖酸钠和表面活性剂对黄土中石油污染物解吸增溶作用*

王海涛, 朱琨, 魏翔, 梁莹, 卢晓岩
(兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070)

摘要: 选用十二烷基苯磺酸钠(LAS)、十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基磺酸钠(SA S)对污染的土壤进行解吸实验, 研究了这3种阴离子表面活性剂和腐殖酸钠对黄土中柴油类污染物的协同增溶作用。结果表明, 腐殖酸钠和3种阴离子表面活性剂对黄土中柴油的解吸均有显著增溶作用, 使柴油的解吸量明显增加, 柴油的去除率最高可达63%。SDS对柴油的解吸量随腐殖酸钠浓度增大呈线性增加关系; 但腐殖酸钠浓度增加对LAS和SA S的解吸曲线有突越点, 超过此浓度后反而会抑制解吸作用。

关键词: 环境工程; 土壤污染; 柴油; 腐殖酸钠; 表面活性剂; 增溶; 解吸

中图分类号: X53 **文献标识码:** A

0 引言

石油在开采、运输、冶炼、使用过程中产生的泄漏给土壤及地下水带来很大的危害。由于石油类物质微溶于水, 并且黄土对石油类污染物有较强的滞留作用, 因此泄漏的石油类物质就会长期残留在黄土中。这不仅会改变土壤的性质, 降低透水能力, 使农作物及地表植被难以生长, 而且黄土中的石油类物质会随着降水以及灌溉用水缓慢渗入包气带深部, 造成地下水的污染。由于石油类污染物中含有多种致癌物质, 饮用被石油污染的地下水会给人类健康造成极大的危害。因此, 研究去除土壤中的石油类污染物已成为当前的一个热门课题。

常见的土壤有机污染修复技术是表面活性剂增效修复(Surfactant-enhanced Remediation, SER)^[1~3], 即利用表面活性剂等增效试剂的增溶作用, 先将石油类污染物从土壤中洗脱出来, 然后把淋洗液抽到地表做进一步处理, 微生物降解可作为淋洗技术的后续措施。因此, 提高石油类物质的溶解度, 同时降低表面活性剂等增效试剂的用量, 减小其污染是表面活性剂增效修复的关键。腐殖酸钠是常用的有机肥料, 它不仅可以提高土壤的肥力, 同时可增强表面活性剂的增溶作用, 也可促进微生物对土壤中残留石油的降解作用。本文研究了腐殖酸钠和3种阴离子表面活性剂的协同增溶促进作用, 以求以最小的增效试剂用量达到最大的增溶效果, 为淋洗法处理土壤中的有机污染物提供重要的实验依据。本实验的研究结果将有助于采用淋洗法净化处理污染土壤时选择合适的表面活性剂^[4]。

* 收稿日期: 2003-10-22

作者简介: 王海涛(1977—), 女, 硕士生, 从事水处理及土壤污染治理技术研究; 朱琨, 教授, 从事地下水及土壤的污染治理技术研究。

项目名称: 国家自然科学基金项目(29977015)

