

浅海原油净化过程的模拟实验 ——悬浮物对油的吸附作用*

郝恩良 祝陈坚 李铁 石晓勇 于圣睿
王永辰 史致丽 孙秉一

(青岛海洋大学海洋化学系 青岛 266003)

提要 1989 年 3—7 月在实验室内采用模拟实验的方法进行黄河口悬浮泥沙对胜利油田的河口油和东营油吸附作用的研究。结果表明,在一定温度下悬浮物对油的吸附符合 Freundlich 关系式: $Q_p = K_d \cdot C_w^{1/n}$ 。分配系数(K_d)和最大吸附量(Q_m)随海水温度、盐度及颗粒物粒径的增大而降低,并且东营油的分配系数和最大吸附量大于河口油。黄河口悬浮泥沙对两种油的吸附作用主要是物理吸附,吸附热约为 $-8.6 - -34 \text{ kJ/mol}$ 。实验结果同时表明,悬浮泥沙对油的吸附速率比较快,在 20min 左右即可达到吸附平衡。

关键词 海洋石油污染 悬浮物 油的吸附作用 分配系数

学科分类号 X55

原油进入海洋后存在着复杂的物理、化学和生物过程,其中包括悬浮物对原油的吸附和沉积这一重要过程。黄河又属高泥沙含量河流,平均每年携带近 11 亿吨泥沙输入渤海(庞家珍等,1987)。胜利油田地处渤海南岸,泄漏原油有可能进入渤海。有关颗粒物对溢油的净化作用, Meyers 等(1971, 1973, 1978)、Schwarzenbach 等(1981)、Burns 等(1980, 1983)、Hiraizumi 等(1979)、Farrington(1978)、Olsen 等(1982)、Gearing 等(1980)、Mackay 等(1988)从不同侧面进行过研究。本文就悬浮泥沙对胜利油田河口油和东营油的吸附速率、吸附量及其影响因素等进行研究,为进一步探讨浅海溢油的自净作用提供可靠的依据。

1 材料和方法

1.1 原油样品

1989 年 3 月在胜利油田采集两种原油:河口原油和东营原油,于密封玻璃瓶中低温保存。两种原油不同沸程馏分百分含量见表 1。

1.2 悬浮物

在实验室内将取自黄河入海口处的悬浮物用筛选和水析方法按粒径大小以 0.32mm 为界分为两组,小于 0.32mm 者可近似代表黄河口泥沙的细颗粒,而大于 0.32mm 者可代表粗颗粒物。

1.3 含油溶液制备

* 国家环保局资助项目,896701 号。郝恩良,男,出生于 1940 年 1 月,副教授, Fax: 0086-0532-2879091

收稿日期:1995-01-23, 收修稿日期:1997-10-20

表 1 实验原油不同沸程馏分相对含量(%)

Tab.1 Relative contents of the Hekou and Donging crude oils fractionation (%)

河 口 原 油			东 营 原 油		
温度(℃)	相对含量	累加量	温度(℃)	相对含量	累加量
50—70	0.65	0.65	60—73	0.42	0.42
70—78	0.58	1.23	73—80	0.57	0.99
80—90	0.52	1.75	80—90	0.74	1.73
90—100	0.58	2.33	90—100	0.52	2.25
100—120	1.33	3.66	100—120	0.73	2.98
120—140	2.08	5.74	120—140	1.27	4.24
140—160	1.32	7.06	140—160	1.39	5.64
160—180	1.88	8.94			
180—200	1.99	10.93			
200—210	1.56	12.49			

1.3.1 饱和油海水的制备 将盐度为 30 的海水经砂芯漏斗(5[#])过滤,除去悬浮物后,取 30dm³于玻璃瓶中,加入 35g 东营原油或河口原油,为防止细菌对油的降解,加入 HgCl₂ 3g,密封,搅拌 1.5h,静置 2d 后,用此饱和油海水进行悬浮物吸附油模拟实验。所制备的饱和油海水除有溶解石油外,还包括部分乳化油,总体可视为分散油,与海域实际情况相近。下文中将河口分散油和东营分散油简称为河口油和东营油。

1.3.2 饱和油蒸馏水的制备 方法同海水,但不加 HgCl₂。

1.3.3 不同盐度的含油海水 根据所需盐度值,将上述两种饱和油溶液,按不同比例混合制得。

1.4 测定方法

石油,其含量用紫外分光光度法测定。盐度,用 HD-2 型电导盐度计测定。

1.5 实验方法

在 5dm³玻璃瓶中加入 4dm³饱和油水溶液,测定油含量后,加入 20g 悬浮物,恒温,密封并连续搅拌。定时取样,离心分离悬浮物,取上清液测定油的含量,计算悬浮物对油的吸附量,按此方法进行了不同盐度海水、两种粒径悬浮物在不同温度下对河口油和东营油的吸附量和动力学吸附曲线的测定。

2 结果和讨论

2.1 等温吸附线

黄河口悬浮物对河口和东营油的等温吸附线示于图 1 和图 2。一些研究已表明(Hiraizumi *et al*, 1979; Farrington, 1978),颗粒物对烃类的吸附可用 Freundlich 等温吸附公式表示:

$$Q_p = K_d \cdot C_w^{1/n}$$
 (1)

式中, Q_p , C_w 分别表示平衡时颗粒物上油的吸附量 and 水中油的浓度; K_d 和 n 为经验常数。图 1 和图 2 表明, Q_p 与 C_w 之间具有较好的线性关系,即 $1/n = 1$, 这一结果与 Meyers 等(1978)、Means 等(1980)、Schwarzenbach 等(1981)的研究结果一致。式(1)可写成:

$$Q_p = K_p \cdot C_w$$
 (2)

式中, Q_p 为颗粒物上油的含量; K_p 为分配系数。根据式(2)求得的 K_p 值列于表 2,从表 2 可

以看出, K_p 值随温度和盐度的增加而降低, 并且与颗粒物的粒径增加有关。

Means 等 (1980) 曾对一些有机物的 K_p 值进行研究, 测得吡啶的 K_p 值范围在 101—1 155 之间; 其它多环烃也基本类似。并认为这种变化与沉积物中有机碳含量有关, 当有机

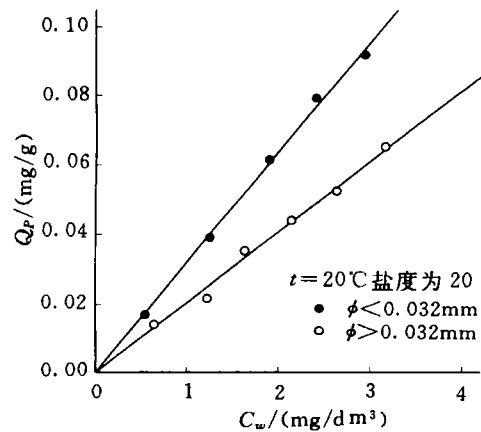


图1 东营油等温吸附线

Fig.1 Adsorbance isothermal of Dongying Oil

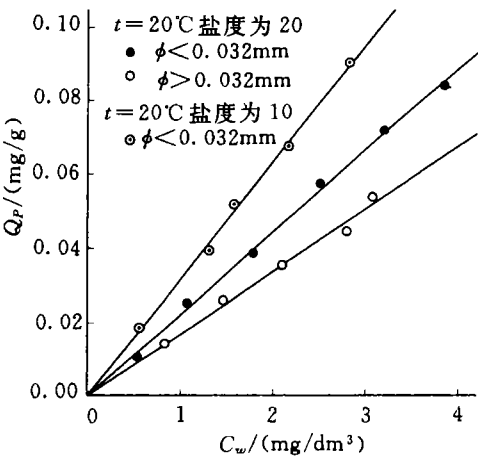


图2 河口油等温吸附线

Fig.2 Adsorbance isothermal of Hekou Oil

表 2 不同条件下河口油和东营油分配系数 (cm^3/g)

Tab.2 Distribution coefficients (cm^3/g) of Hekou and Dongying Crude Oils under the various conditions

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	盐 度	河 口 油		东 营 油	
		<0.032mm	>0.032mm	<0.032mm	>0.032mm
5	0	314	177	674	275
	10	232	135	391	210
	20	144	80	203	136
	30	39	14	57	62
10	0	284	160	618	210
	10	206	124	363	194
	20	126	72	188	124
	30	34	11	52	52
20	0	225	133	490	210
	10	169	97	316	155
	20	101	57	164	100
	30	26	4.6	42	34
30	0	189	114	422	180
	10	139	82	276	134
	20	83	46	150	84
	30	20	0.76	36	21

碳含量为 0.15% 时, $K_p = 101$, 有机碳含量为 2.28% 时, $K_p = 1\,155$ 。而 Meyers 等 (1971) 模拟海水中 20 烷、蒎等被班脱岩颗粒吸附时的结果则与 Means 等 (1980) 相反, 估计可能与有机物的极性有关。

2.2 吸附热

根据实验结果, 吸附热可以按下式计算: $\ln K_p = \frac{\Delta H}{RT} + B$ 。式中, ΔH 为吸附热; T 为吸附温度($^{\circ}\text{K}$); R, B 为常数, 其 ΔH 和 B 值由 $\ln K_p$ 和 $1/T$ 回归分析求得。河口油和东营油的吸附热计算结果见表 3。 ΔH 为负值, 示放热反应, 低温有利于吸附。从 ΔH 的变化范围可以看出黄河口悬浮物对油的吸附属物理吸附, 这种吸附通常 ΔH 小于 41kJ/mol (Meyers *et al*, 1971, 1973)。当海水盐度为 30, 粒径 $> 0.032\text{mm}$ 时, 河口油的 ΔH 为 -80kJ/mol 。从表 2 中可以看出其 K_p 值极低, 表明颗粒物的吸附能力较弱, 仅由范德华力似难以吸附, 可能亦存在化学吸附。班脱岩吸附正 20 烷和蒽的实验 (Meyers *et al*, 1971, 1973), ΔH 值分别为 -8.8kJ/mol 和 -38.1kJ/mol , 本实验结果基本介于两者之间, 为 $-8.6 - -34\text{kJ/mol}$ 。

2.3 黄河口悬浮物对油的最大吸附量

表 3 河口油和东营油的吸附热 (ΔH)¹⁾

Tab.3 Adsorption heat of Hekou and Dongying Crude oils

盐度	河口油 $\Delta H(\text{kJ/mol})$		东营油 $\Delta H(\text{kJ/mol})$	
	$<0.032\text{mm}$	$>0.032\text{mm}$	$<0.032\text{mm}$	$>0.032\text{mm}$
0	-14	-11	-14	-12
10	-15	-16	-10	-13
20	-15	-15	-8.6	-14
30	-15	-80	-13	-34

1) $\Delta H = -80\text{kJ/mol}$ 时为异常数, 讨论结果时已删去。

不同粒径黄河口悬浮物在不同温度、盐度条件下, 对河口油、东营油的吸附动力学曲线见图 3 和图 4。初始油浓度 (C_0) 和最大吸附量 (Q_m) 列于表 4 中。对 Q_m, S 和 $T(^{\circ}\text{K})$ 进行回归分析, 关系式为: $Q_m = B_0 + B_1 \cdot T + B_2 \cdot S$ 。式中 B 值为常数, 列于表 5 中。

上述结果表明, 悬浮物对油的最大吸附量与海水温度、盐度有关。由表 4 可知 Q_m 值随温度、盐度增大而降低。

Meyers 等 (1978) 于 25°C NaCl 溶液 (30g / kg) 中, 烃的浓度为 100mg/dm , 加入蒙脱石

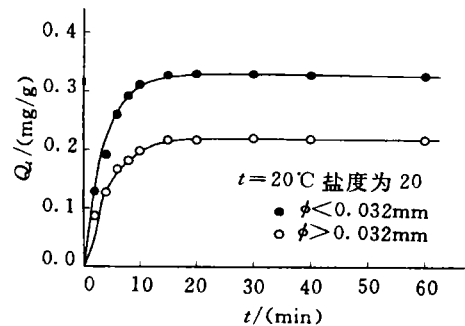


图 3 悬浮物对河口油吸附量随时间变化
Fig.3 Temporal changes in the absorbed amount of dispersed Hekou Oil

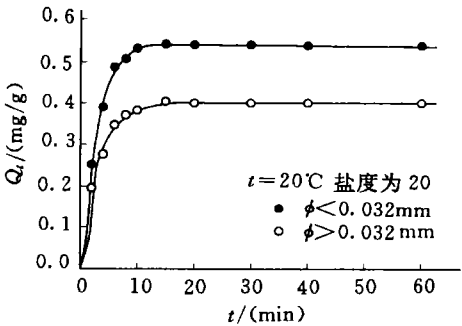


图 4 悬浮物对东营油吸附量随时间变化
Fig.4 Temporal changes in the absorbed amount of dispersed Dongying Oil

(油 / 蒙脱石比为 0.002, 大于本实验比值) 进行实验, 得出正烷烃 $\text{C}_{18} - \text{C}_{28}$ 的 Q_m 值为

表 4 不同条件下河口油和东营油的最大吸附量¹⁾

Tab.4 Maximum absorption amount (Q_m) of the Hekou and Dongying Crude Oils under the various conditions

温度 (℃)	盐 度	河 口 原 油				东 营 原 油			
		<0.032mm		>0.032mm		<0.032mm		>0.032mm	
		C_0 (mg/dm ³)	Q_m (10 ⁻³)	C_0 (mg/dm ³)	Q_m (10 ⁻³)	C_0 (mg/dm ³)	Q_m (10 ⁻³)	C_0 (mg/dm ³)	Q_m (10 ⁻³)
5	0	6.91	0.85	6.94	0.65	8.69	1.34	8.72	1.01
	10	5.57	0.60	5.54	0.46	7.26	0.96	7.23	0.74
	20	4.14	0.34	4.17	0.24	5.73	0.57	5.76	0.47
	30	3.02	0.089	3.00	0.03	4.32	0.18	4.30	0.18
10	0	7.89	0.84	7.93	0.63	9.15	1.30	9.20	0.94
	10	5.78	0.59	5.78	0.44	7.29	0.95	7.29	0.72
	20	4.38	0.34	4.38	0.28	5.78	0.56	5.78	0.45
	30	3.02	0.089	3.00	0.03	4.32	0.18	4.30	0.18
20	0	7.88	0.84	7.93	0.63	9.15	1.30	9.20	0.94
	10	6.42	0.58	5.46	0.43	7.55	0.93	7.60	0.67
	20	4.91	0.33	4.96	0.22	5.91	0.54	5.96	0.40
	30	3.51	0.082	3.54	0.016	4.38	0.15	4.40	0.13
30	0	8.49	0.82	8.45	0.62	9.40	1.28	9.36	0.09
	10	7.06	0.58	7.09	0.41	7.73	0.90	7.76	0.62
	20	5.55	0.33	5.54	0.21	5.96	0.51	5.96	0.35
	30	4.03	0.07	3.99	0.003	4.20	0.13	4.17	0.08

1) 每dm³海水中加入5g悬浮物

表 5 式(4)中 B 常数值

Tab.5 The B values for equation (4)

B	河 口 油		东 营 油	
	<0.032mm	>0.032mm	<0.032mm	>0.032mm
B_0	1.0484	1.0267	2.0150	2.3246
B_1	-7.2596×10^{-4}	-1.3547×10^{-3}	-2.5295×10^{-3}	-4.7321×10^{-3}
B_2	-2.5133×10^{-2}	-2.0448×10^{-2}	-3.837×10^{-2}	-2.6983×10^{-2}

0.74—1.41mg / g, 对非饱和烃 C_{20} — C_{30} 为 0.83—1.14mg / g, 对于芳烃:吡啶为 0.39mg / g, 蒽为 0.90mg / g。Gearing 等(1980)在中型生态(MERL)中以 20#柴油实验得到饱和烃最大吸附量为 3.6—12mg / g, 芳烃为 0.32—1.6mg / g。这些结果, 由于实验条件不一致, 无法直接进行比较, 但本实验的结果与之在量级上基本一致。

当油浓度处在 mg / dm—g / dm 范围内时, Gearing 等(1980)认为水体中会出现油的极微小颗粒, 可能会发生与颗粒物的凝聚。本实验在制备饱和油时, 将其放置较长时间, 水中油趋于稳定状态, 是否会发生上述情况, 有待作进一步研究。根据 Q_m 值可大致估计出平衡时颗粒物可吸附油的情况。

2.4 悬浮物对油的吸附动力学

悬浮物(Susp)对水中油(Oil)的吸附,可用 $\text{Oil} + \text{Susp} \xrightleftharpoons{k} \text{Oil} \cdot \text{Susp}$ 式表示,某时刻(t)

悬浮物对油的吸附速率 $\left(\frac{dQ_t}{dt}\right)$ 可近似表示为: $\frac{dQ_t}{dt} = k(Q_m - Q_t)$ (3)

式中, (Q_m) 为颗粒物对油最大吸附量; (Q_t) 为时间 t 时颗粒物对油的吸附量; k 为吸附速率常数。由(3)式积分得: $Q_t = Q_m(1 - e^{-kt})$ (FH) (4)

从图 3 和图 4 可以看出,黄河口悬浮物对油的吸附速率是比较快的,在 20min 左右即可达到平衡。根据实验结果,对温度和油的吸附速率常数进行回归分析,关系式为:

$$k = B_3 \cdot e^{B_4 \cdot T} \text{ (FH)} \quad (5)$$

式中, T 为温度($^{\circ}\text{K}$)。 B_3, B_4 为常数,其值分别为: B_3 , 河口油为 -2.161 , 东营油为 -60.72 ; B_4 , 河口油为 -639.3 , 东营油为 -1539.1 。根据式(4), (5)即可求出 Q_t 值。

3 小结

油在海水和悬浮物上的分配系数(K_p)与油种有关,高馏分组分容易被吸附,且与悬浮物的粒度、温度和海水盐度有关。悬浮物对河口油和东营油的吸附主要是物理吸附,吸附热约为 $-8.6 \sim -34 \text{ kJ/mol}$ 。悬浮物对油的吸附速率较快,达到最大吸附量的时间约为 20min。

参 考 文 献

- 庞家珍 司书亨, 1987. 中国大百科全书(大气科学、海洋科学、水文科学卷). 北京: 中国大百科全书出版社出版. 503—504
- Burns K A, Smith J L, 1980. Hgdrocarbons in Victorian coastal waters. Aust J Mar Freshwater Res, 31: 251—256
- Burns K A, Villeneuve J-P, 1983. Biogeochemical processes affecting the distribution and vertical transport of hydrocarbon residues in the coastal Mediterranean. Geochim Cosmochim Acta, 47:995—1006
- Farrington J W, 1978. An overview of the biogeochemistry of fossil fuel hydrocarbons in the marine environment. Amer Chem Soc, 23:818—834
- Gearing P J, Gearing J N, Pruell R J *et al*, 1980. Partitioning of No.2 fuel oil in controlled estuarine ecosystem. Environ Sci Technol, 14:1129—1136
- Hiraizumi Y, Takahashi M, Nishimura H, 1979. Adsorption of polychlorinated biphenyl onto sea bed sediment, marine plankton, and other adsorbing agents. Environ Sci Technol, 13:580—584
- Mackay D, McAuliffe C D, 1988. Fate of hydrocarbons discharged at sea. Oil and Chem Pollut, 5:1—20
- Means J C, Wood S G, Hassett J J *et al*, 1980. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediment and soils. Environ Sci Technol, 14:1524—1528
- Meyers P A, Quinn J G, 1971. Fatty acid-clay mineral association in artificial and nature sea water solutions. Geochim Cosmochim Acta, 35:628—632
- Meyers P A, Quinn J G, 1973. Association of hydrocarbons and mineral particles in saline solution. Nature, 224:23—24
- Meyers P A, Oas T G, 1978. Comparison of associations of different hydrocarbons with clay particles in simulated seawater. Environ Sci Technol, 12:934—937
- Olsen, C R, Cutshall N H, Larsen I L, 1982. Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments: a review. Mar Chem, 11:501—533

Schwarzenbach R P, Westall J, 1981. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater Laboratory sorption studies. *Environ Sci Technol*, 15:1 360—1 367

STUDY OF CRUDE OIL PURIFICATION IN SHALLOW SEA AREAS ——THE ADSORPTION OF DISPERSED CRUDE OIL BY SUSPENDED MATERIAL

HAO En-liang ZHU Chen-jian LI Tie SHI Xiao-yong
YU Sheng-rui WANG Yong-chen SHI Zhi-li SUN Bing-yi
(Department of Marine Chemistry, Ocean University of Qingdao, Qingdao, 266003)

Abstract In order to understand the adsorptive purification process by the suspended material to deal with oil spill events in seawater, indoor simulation experiments using the suspended sediment of the Huanghe River Estuary and Hekou and Dongying Crude Oils in different salinities and temperatures of seawater were conducted during March–July, 1989. The results are as follows.

1. The adsorption of the oil by suspended material in certain temperature is in accordance with the Freundlich empirical equation: $Q_p = K_d \cdot C_w^{1/n}$. On the basis of the experimental data, a liner relationship exists between Q_p and C_w , i.e. $1/n = 1$. Hence, the above equation can be written as $Q_p = K_p \cdot C_w$. Here, Q_p is the content of the oil adsorbed by the suspended material and C_w is the concentration of the oil in the water during adsorption equilibrium. The distribution coefficient (K_p) decreases if salinity and temperature of water increase, and if the granularity of the suspended material increases.

2. The adsorption by the suspended material of the Huanghe River Estuary belongs to physical adsorption. The adsorptive heat can be calculated from the equation: $\ln K_p = \frac{\Delta H}{RT} + B$, where ΔH is the adsorptive heat, $T(^{\circ}\text{K})$ is the temperature of the adsorption, and R , B are constants. ΔH and B can be calculated from the regression of $\ln K_p$ and $1/T$, the result shows that $\Delta H = -8.6 \sim -34 \text{ kJ/mol}$.

3. The maximum adsorption amount can be written as: $Q_m = B_0 + B_1 \cdot T + B_2 \cdot S$, here, B is a constant. The result shows that Q_m decreases if the salinity and temperature of the water increases.

4. The dynamics can be expressed as: Oil + Susp $\xrightleftharpoons{k}$ Oil • Susp. The adsorptive rate $\left(\frac{dQ_t}{dt}\right)$ can be written approximately as: $\frac{dQ_t}{dt} = k(Q_m - Q_t)$, or $Q_t = Q_m(1 - e^{-kt})$ (FH) the amount of oil adsorption by the particles measured at t ; Here, Q_t and k is the adsorptive rate coefficient. It is shown that the adsorption of the dispersed crude oil by suspended material is rapid and the equilibrium time is around 20 minutes; this process will be more rapid when temperature rises.

Key words Oil pollution in ocean Suspended material Adsorption of oil Distribution coefficient

Subject classification number X55