

SDBS 对重油在胶州湾沉积物上吸附行为的影响

曹晓燕, 韩辉, 杨桂朋

(中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 采用批量定时取样法和批量平衡振荡法研究了人工海水介质中阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)存在时,重油在胶州湾沉积物上的吸附行为. 结果表明,重油在胶州湾沉积物上的吸附速率和吸附量均随 SDBS 初始浓度的增加而增大,吸附速率方程可以用伪二级动力学模型进行较好地描述,吸附等温线较好地符合 Freundlich 吸附模型, K_F 值随 SDBS 浓度增大而升高. 较高的介质盐度和较低的温度有利于重油在沉积物上的吸附. 热力学函数计算表明在 283 ~ 308K 范围, SDBS 的存在使重油在吸附过程中的 ΔG^θ 、 ΔH^θ 、 ΔS^θ 值更负,该过程是一个自发的、放热的、熵减小的物理吸附过程.

关键词: 重油; SDBS; 胶州湾; 沉积物; 吸附; 动力学; 热力学

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)10-3011-07

Influence of SDBS on Sorption Behaviors of Heavy Oil on Jiaozhou Bay Sediment

CAO Xiao-yan, HAN Hui, YANG Gui-peng

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Sorption behavior of heavy oil onto Jiaozhou Bay sediment in the presence of anionic surfactant sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) in artificial seawater was studied. Batch method was used to investigate the kinetic and thermodynamic behaviors. The results showed that the sorption rate and sorption capacity increased with the increasing initial concentration of SDBS. The sorption rate equations could be described by the pseudo-second-order model. The sorption isotherms were in good agreement with the Freundlich model. Higher salinity and lower temperature of the medium were favorable to the process. In the temperature range of 283–308 K, the values of thermodynamic parameters were estimated, such as the ΔG^θ , ΔH^θ , ΔS^θ which had significantly negative values in the presence of SDBS than those without SDBS. The sorption process was a spontaneous and exothermic reaction, and the randomness was decreased during the process.

Key words: heavy oil; sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS); Jiaozhou Bay; sediment; sorption; kinetics; thermodynamics

随着石油化工工业、海洋交通运输业、海洋石油开发的迅速发展,海洋溢油事故频繁发生,同时大量陆源含油废水也在源源不断地排入海洋,石油烃类化合物已成为近岸海域最主要的污染物之一,这些石油类污染物通过发生一系列物理、化学和生物作用,对海洋生态环境造成了严重的破坏,危害人类健康^[1]. 其中重油是石油中的重组分,具有相对分子质量大、难挥发、黏度高、不易被降解、常温常压下性质稳定等特点,作为非离子有机化合物,在海水中的主要去除途径是自由沉降或吸附在海水中的悬浮颗粒物上并随之沉降到海底沉积物^[2],而沉积物中的油类污染物在适当的条件下又会通过解吸作用再次释放到水体环境,造成二次污染^[3].

表面活性剂具有亲水亲油性,能够显著降低体系的表面张力,具有改变固体表面的润湿性、乳化、增溶、洗涤、润滑、防腐、杀菌等作用^[4],大量使用后随污水排放进入水体环境,使水体的污染日益加剧,其在沉积物上的吸附过程不仅影响着自身的迁

移和转化,还会对其它有机污染物的环境行为产生一定的影响^[5].

近年来,表面活性剂对有机污染物吸附的影响备受关注^[6-12],其研究大多集中在土壤体系中,在沉积物中研究较少,为了确定海洋中被分散重油的迁移转化规律,有关环境中共存表面活性剂对重油在沉积物上吸附行为影响的调查研究是必不可少的. 本研究以胶州湾沉积物为对象,考察了人工海水介质中,阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(sodium dodecylbenzene sulfonate, SDBS)对重油在沉积物上吸附行为的影响,并进行了影响因素的相关分析,以期对综合治理海洋的石油污染问题提供理论依据.

收稿日期: 2010-11-06; 修订日期: 2011-01-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(40876037, 40525017); 教育部“长江学者”奖励计划项目; 山东省“泰山学者”建设工程专项; 山东省科技攻关项目(2006GG2205024)

作者简介: 曹晓燕(1970~),女,副教授,主要研究方向为海洋界面化学, E-mail: caoxy@ouc.edu.cn

1 材料与方 法

1.1 沉积物样品的采集与处理

沉积物样品于 2008 年 11 月采自胶州湾 (36.09°N, 120.26°E) 站点, 冷冻保存, 去除碎石、贝壳等杂质, 采用湿筛法处理, 使沉积物颗粒在水中分散均匀, 依次通过孔径不同的标准筛 (60、80、

240 目), 以期不破坏颗粒的原结构^[13], 分别得到 3 个粒级 (<61 μm、61~180 μm、180~250 μm) 的沉积物组分, 其中 <61 μm 粘粒组分的百分含量最高, 因此选取该组分为研究用吸附剂. 通过 XRD 测得该沉积物矿物组成, EDTA 醋酸铵法^[14]测定阳离子交换容量 (CEC), 元素分析仪测得有机碳含量. 该沉积物主要理化性质如表 1 所示.

表 1 沉积物样品的部分理化性质

Table 1 Selected physical and chemical properties of the sediment sample

矿物组成 /%				阳离子交换容量 CEC	有机碳
黏土矿物	石英	长石	方解石	/mmol·(100 g) ⁻¹	/%
21.5	42.0	34.2	2.3	15.74	0.86

1.2 仪器与试剂

THZ-82 型恒温水浴振荡器 (常州国华电器有限公司), 800B 台式离心机 (上海安亭科学仪器厂), UV-2550 紫外可见分光光度计 (日本岛津); D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司), PE2400 Series II CHNS/O (USA) 元素分析仪; JB-3 磁力搅拌器 (常州国华仪器厂).

重油 (HSFO 180CST, 韩国), 293K 时的密度 0.9707 g·cm⁻³, 323K 时运动黏度 168.0 mm²·s⁻¹; 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS, 分析纯)、正己烷 (分析纯), 购于国药集团化学试剂有限公司.

1.3 溶液的配制

人工海水 (ASW) 的配制^[15]: 24.7g NaCl, 13.0 g MgCl₂·6H₂O, 9.0 g Na₂SO₄·10H₂O 和 954 g H₂O 混匀; 稀释人工海水 (DASW) 由人工海水与蒸馏水 (DW) 以体积比 1:1 的比例混合而成.

SDBS 溶液的配制: SDBS 在室温下不能与人工海水均匀混合, 准确称取 (0.1000 ± 0.0001) g 的 SDBS, 溶于 100 mL 蒸馏水中, 其浓度为 1 000 mg·L⁻¹.

重油分散体系的制备: 将重油按体积比 1:100 配制在人工海水中, 在转速 400 r·min⁻¹ 条件下搅拌 2 h, 密闭避光放置 2 d 除去上层油膜, 从水面 5 cm 以下将溶液转移至另一容器, 为防止重油中的部分组分在光照作用下发生光化学降解^[16], 避光保存, 1 周内可稳定保存. 蒸馏水、稀释人工海水分散油体系的制备方法同上.

1.4 吸附实验

1.4.1 吸附动力学实验

采用批量定时取样法, 在 100 mL 磨口锥形瓶中, 加入 (0.1000 ± 0.0001) g 沉积物, 一定体积的 SDBS 溶液和重油污染人工海水, 使总体积为 40

mL. 避光恒温振荡, 定时取样, 离心分离, 用紫外分光光度法^[17]测定上清液中重油的浓度. 根据起始浓度和测定浓度之差, 并扣除空白, 计算重油在沉积物上的吸附量, 绘制吸附动力学曲线.

1.4.2 吸附平衡实验

采用批量平衡振荡法, 在一组 100 mL 磨口锥形瓶中, 各加入 (0.1000 ± 0.0001) g 沉积物, 一定体积的人工海水, 一定浓度的 SDBS 溶液和一系列体积不同的重油污染人工海水 (溶液中重油的初始浓度为 2~20 mg·L⁻¹), 使总体积为 40 mL, 避光恒温振荡, 吸附达平衡后离心分离, 根据上述方法计算重油在沉积物上的吸附量, 绘制吸附等温线.

2 结果与讨论

2.1 SDBS 存在时重油在沉积物上的吸附动力学

图 1 为人工海水介质中不同初始浓度 SDBS 存在时重油在沉积物上的吸附动力学曲线, 重油的初始浓度 20 mg·L⁻¹, 由图 1 看出在初始的 20 min 内

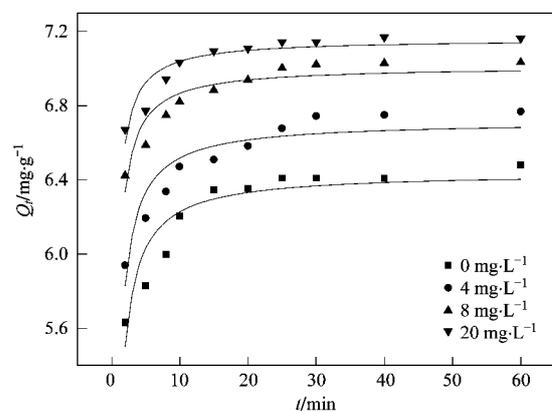


图 1 298K, 伪二级非线性模型拟合不同浓度 SDBS 存在下重油在沉积物上吸附动力学

Fig. 1 Non-linear pseudo-second-order model for sorption kinetics of heavy oil on sediment at various concentrations of SDBS at 298K

重油在沉积物上的吸附量随时间上升很快,而后趋于平缓,30 min 左右基本达到吸附平衡.另外随 SDBS 初始浓度的增大,重油在沉积物上的平衡吸附量增加,但对吸附平衡时间没有显著的影响.

用伪二级吸附动力学方程对吸附动力学曲线进行拟合,拟合参数列于表 2,比较相关系数 r^2 和平衡吸附量实验值 $Q_e(\text{exp})$ 与理论值 $Q_e(\text{cal})$ 之间的差异,发现重油在沉积物上的吸附动力学符合伪二级动力学模型,该模型的线性和非线性拟合相关系数 r^2 均大于 0.99,但在用线性方程将数据转化时会导致数据点对拟合结果贡献的变化,同时导致误差的放大或缩小,造成拟合结果不如非线性准确,而非线

性处理则能更好地体现该动力学过程^[18-21].非线性处理结果显示,当 SDBS 的初始浓度由 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附速率由 $0.5356 \text{ g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ 增加到 $0.9438 \text{ g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$,可见, SDBS 的存在使重油在沉积物上的吸附速率加快.

2.2 SDBS 存在时重油在沉积物上的吸附等温线

2.2.1 SDBS 浓度对重油吸附等温线的影响

研究了 298 K 人工海水介质中,不同初始浓度的 SDBS 存在下,重油在沉积物上的吸附等温线,如图 2 所示.

采用 Freundlich^[22] 方程对图 2 中的吸附等温线进行拟合,其表达式见式(1),拟合结果如表 3.

表 2 伪二级吸附速率方程对不同浓度 SDBS 下重油的吸附动力学曲线的拟合参数

Table 2 Kinetic constants derived from pseudo-second-order model of heavy oil sorption on sediment at various concentrations of SDBS

$c_{\text{SDBS}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	伪二级动力学模型	$Q_e(\text{exp})/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$Q_e(\text{cal})/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	r^2
0	$t/Q_t = 0.04599 + 0.1558t$	6.428	6.418	0.5278	0.9992
4	$t/Q_t = 0.03156 + 0.1512t$	6.736	6.614	0.7244	0.9996
8	$t/Q_t = 0.02401 + 0.1436t$	7.022	6.964	0.8588	0.9998
20	$t/Q_t = 0.02014 + 0.1400t$	7.154	7.143	0.9732	0.9998
0	$Q_t = 21.66t/(1 + 3.406t)$	6.428	6.359	0.5356	0.9976
4	$Q_t = 27.87t/(1 + 4.227t)$	6.736	6.593	0.6411	0.9994
8	$Q_t = 39.82t/(1 + 5.743t)$	7.022	6.934	0.8283	0.9995
20	$Q_t = 47.75t/(1 + 6.713t)$	7.154	7.113	0.9438	0.9993

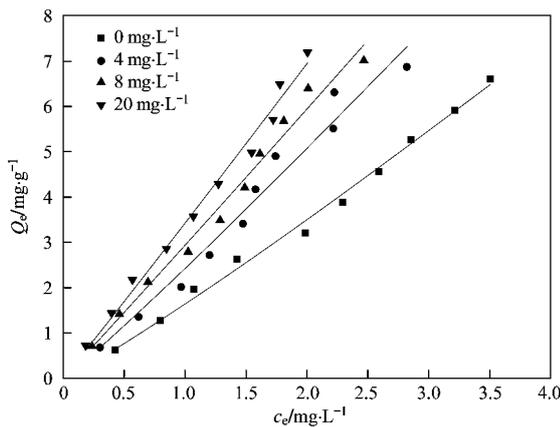


图 2 298K 不同浓度 SDBS 存在下重油在沉积物上的吸附等温线及 Freundlich 方程拟合曲线

Fig.2 Freundlich isotherms for the sorption of heavy oil on sediment at various concentrations of SDBS at 298K

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (1)$$

式中, Q_e 为吸附质的平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_e 为平衡时溶液中吸附质的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_F 为吸附系数,表示吸附能力的大小, $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$; n 为与吸附质分子和吸附剂表面作用强度相关的参数,可

表 3 298 K 不同浓度 SDBS 存在下重油在沉积物上的吸附等温线 Freundlich 拟合参数

Table 3 Freundlich sorption isotherm parameters of heavy oil on sediment at various concentrations of SDBS at 298K

$c_{\text{SDBS}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Freundlich 模型	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	n	r^2
0	$Q_e = 1.636c_e^{1.098}$	1.636	0.9107	0.9938
4	$Q_e = 2.423c_e^{1.066}$	2.423	0.9381	0.9710
8	$Q_e = 2.937c_e^{1.017}$	2.937	0.9834	0.9847
20	$Q_e = 3.427c_e^{1.018}$	3.427	0.9823	0.9891

以体现某一特定吸附过程中能量大小及变化^[23].

由表 3 结果显示, SDBS 影响下重油在沉积物上的吸附等温线较好地符合 Freundlich 吸附模型, K_F 随 SDBS 浓度增大而增大,表明沉积物对重油的吸附能力越来越强.

作为非离子有机化合物,重油可与沉积物中的有机质发生分配作用,相当于沉积物有机质对重油的溶解作用.分配作用的大小与沉积物有机质含量和重油的溶解度有关,实验用沉积物的有机碳含量为 0.86%,重油黏度较大,主要成分为非极性烃类有机物,在水中的溶解度较小,所以在沉积物上的分配作用较强.另外,实验选用沉积物的粒度小,其中

黏土矿物含量为 21.5% ,对重油有较强的吸附能力. 本实验结果表明吸附符合 Freundlich 非线性分配模型, 显然与沉积物中的矿物组分参与了吸附有关^[24].

在上述体系中, 沉积物对重油的吸附主要取决于 SDBS 对重油在水相中的增溶作用、重油与 SDBS 在沉积物表面的竞争吸附作用以及吸附在沉积物表面的 SDBS 对重油的吸附作用. 胶束的形成是增溶作用的基础^[25], 本实验所用的 SDBS 浓度远小于其临界胶束浓度 CMC(298 K, 433.5 mg·L⁻¹), 体系中无胶束相形成, 另外重油的含量也较低, 因此 SDBS 对重油的增溶作用可忽略. 由于低浓度的 SDBS 呈单体形式, 也会吸附在土壤/沉积物等颗粒上^[26], 因此随着 SDBS 由 0 mg·L⁻¹ 升高到 20 mg·L⁻¹, SDBS 与重油竞争沉积物表面的活性吸附点位, 从而降低重油的吸附量, 但同时吸附在沉积物表面的 SDBS 单分子层, 又相当于增加了沉积物表面的有机物含

量, 其对重油发生的分配作用则可使重油的吸附量增加. SDBS 对重油在沉积物上吸附的影响是上述作用共同竞争的结果, 本实验中 SDBS 的存在促进了重油在沉积物上的吸附, 说明 SDBS 的增强吸附作用大于竞争吸附作用.

2.2.2 介质的影响

本研究考察了 298 K 时, ASW、DASW、DW 介质下重油在沉积物上的吸附等温线, 如图 3 所示, 分别为单一体系和 20 mg·L⁻¹ 的 SDBS 存在时重油在 3 种介质中的吸附等温线, 从中可以看出沉积物对重油的吸附能力均为 ASW > DASW > DW, 较高的盐度有利于重油的吸附. 图 3(a) 中沉积物在 ASW 和 DASW 中对重油的吸附能力分别是 DW 中的 3.192 倍和 2.462 倍, 而图 3(b) 中 SDBS 存在时在 ASW 和 DASW 中沉积物吸附重油的 K_F 值分别是在 DW 中的 5.463 和 2.531 倍(表 4), 可见在相同的介质条件下, SDBS 存在时介质盐度的影响更为显著.

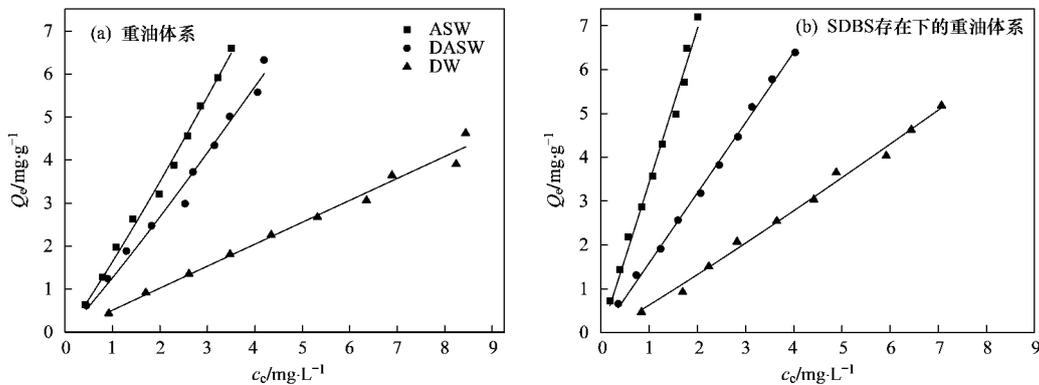


图 3 298 K, 不同介质中重油在沉积物上的吸附等温线及 Freundlich 方程拟合曲线

Fig. 3 Freundlich isotherms for the sorption of heavy oil on sediment in different media at 298 K

介质盐度增加导致重油在沉积物上吸附的量增加可由下述原因来解释: 一方面, 沉积物表面一般带有负电荷, 阴离子表面活性剂 SDBS 电离后也呈负电荷, 它们之间的静电排斥力不利于 SDBS 在沉积物表面的吸附, 而当盐度增加时, Na⁺、Mg²⁺ 等无机盐离子的存在减少了相同电荷之间的排斥力, 使 SDBS 在沉积物表面的吸附量增加^[23], 其对重油的分配作用增加了重油在沉积物上的吸附量. 另一方面随介质盐度增加, 电解质的“盐析”作用不仅会降低重油在水相中的溶解性而增加其在沉积物上的吸附量^[27, 28], 同时还会抑制沉积物中有机碳的可溶部分向水体中释放^[28-30], 从而通过其分配作用而增加对重油的吸附量.

表 4 298 K 3 种介质中重油在沉积物上的吸附系数

Table 4 Sorption coefficients of heavy oil on sediment in three different media at 298 K

c_{SDBS} /mg·L ⁻¹	$K_F / (mg \cdot g^{-1}) \cdot (L \cdot mg^{-1})^{1/n}$			$K_{F,ASW}$	$K_{F,DASW}$
	ASW	DASW	DW	$K_{F,DW}$	$K_{F,DW}$
0	1.636	1.262	0.5126	3.192	2.462
20	3.427	1.588	0.6273	5.463	2.531

3 温度的影响及吸附热力学分析

人工海水介质中, 在 283、288、293、298、308 K 下分别研究了单一体系和 20 mg·L⁻¹ 的 SDBS 存在时重油在沉积物上的吸附等温线, 如图 4 所示, 不同温度下的 Freundlich 模型拟合参数列于表 5 中, K_F 均随温度的升高而降低, 说明

温度升高不利于重油在沉积物上的吸附. 原因主要是温度升高增加了重油在水相中的溶解度和流动性, 使其不易在沉积物表面吸附, 另外温度

升高也使得沉积物中的有机质易于向水体中释放, 从而减小了沉积物的吸附分配能力^[31], 使重油的吸附量降低.

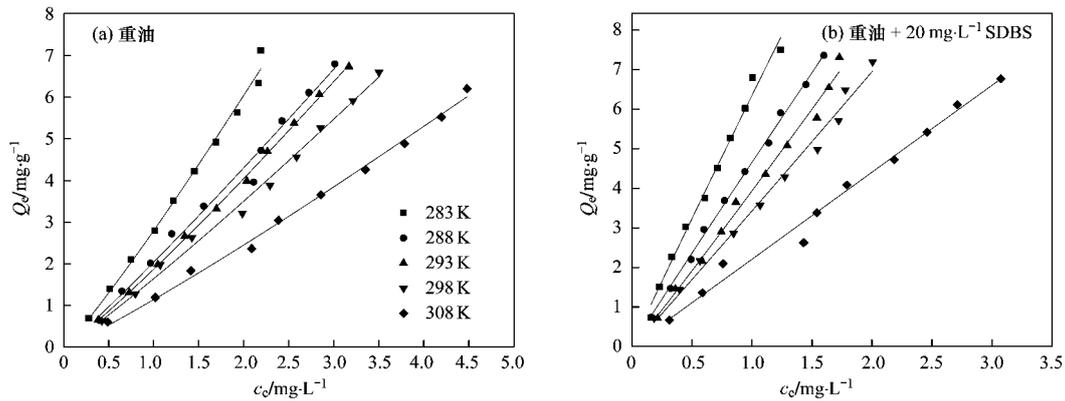


图 4 不同温度下沉积物吸附重油的 Freundlich 吸附等温线

Fig. 4 Freundlich isotherms for the sorption of heavy oil on sediment at different temperatures

表 5 不同温度下沉积物吸附重油的 Freundlich 吸附等温线拟合参数

Table 5 Freundlich parameters for the sorption of heavy oil on sediment at different temperatures

T/K	重油				重油 + 20 mg·L ⁻¹ SDBS			
	Freundlich 模型	K _F	n	r ²	Freundlich 模型	K _F	n	r ²
283	Q _e = 2.794c _e ^{1.112}	2.794	0.899 3	0.992 4	Q _e = 6.344c _e ^{0.972 2}	6.344	1.029	0.990 8
288	Q _e = 2.034c _e ^{1.081}	2.034	0.925 1	0.987 3	Q _e = 4.653c _e ^{0.977 9}	4.653	1.023	0.997 6
293	Q _e = 1.862c _e ^{1.120}	1.862	0.892 9	0.999 0	Q _e = 3.934c _e ^{1.040}	3.934	0.961 5	0.991 5
298	Q _e = 1.636c _e ^{1.098}	1.636	0.910 7	0.993 8	Q _e = 3.427c _e ^{1.018}	3.427	0.982 3	0.989 1
308	Q _e = 1.133c _e ^{1.112}	1.133	0.899 3	0.995 4	Q _e = 2.208c _e ^{0.997 1}	2.208	1.003	0.986 6

1) K_F 是由 Freundlich 方程拟合得到的吸附系数 (mg·g⁻¹) · (L·mg⁻¹)^{1/n}

研究吸附热力学函数有助于了解吸附机制, 吸附过程的标准吉布斯自由能变 ΔG⁰ 可以推测沉积物吸附能力强弱和吸附推动力的大小^[32], 可通过吉布斯方程得到.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (2)$$

式中 K_d 为热力学平衡常数, 以吸附质在固液两相的平衡浓度比表示^[33].

标准吸附焓变 ΔH⁰ 和标准吸附熵变 ΔS⁰ 可根据 Van't Hoff 方程计算:

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3)$$

式中 R 为理想气体常数 8.314 J·(mol·K)⁻¹; T 为绝对温度, K.

在实验温度范围内若不考虑温度对 ΔH⁰ 和 ΔS⁰ 的影响, 以 lnK_d 对 1/T 作图, 从所得的线性方程的斜率与截距可计算出 ΔH⁰、ΔS⁰ 的值, 计算结果列表 6 中.

由表 6 看出, 标准吸附自由能变 ΔG⁰ 均小于 0, 表明重油在沉积物上的吸附是自发进行的. 一般物理吸附的 ΔG⁰ 在 -20 ~ 0 kJ·mol⁻¹, 化学吸附的 ΔG⁰ 在 -400 ~ -80 kJ·mol⁻¹^[32], 实验所得在 SDBS

表 6 人工海水介质下, 重油在沉积物上的吸附热力学函数

Table 6 Thermodynamic parameters for the sorption of heavy oil on sediment in artificial seawater

T/K	重油				重油 + 20 mg·L ⁻¹ SDBS			
	K _d × 10 ⁻³	ΔG ⁰ / kJ·mol ⁻¹	ΔH ⁰ / kJ·mol ⁻¹	ΔS ⁰ / J·(mol·K) ⁻¹	K _d × 10 ⁻³	ΔG ⁰ / kJ·mol ⁻¹	ΔH ⁰ / kJ·mol ⁻¹	ΔS ⁰ / J·(mol·K) ⁻¹
283	2.975	-18.82			6.356	-20.61		
288	2.176	-18.40			4.634	-20.21		
293	2.067	-18.60	-22.21	-12.44	3.982	-20.19	-29.28	-30.94
298	1.803	-18.57			3.455	-20.19		
308	1.304	-18.37			2.203	-19.71		

影响下的 ΔG^0 ($-19.71 \sim -20.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 略小于单一体系的 ΔG^0 ($-18.37 \sim -18.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) , 吸附均为物理吸附。

单一重油体系和 SDBS 存在下的重油体系, 标准吸附焓变 ΔH^0 分别为 $-22.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-29.28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 均呈负值, 表明该过程是一放热反应, 且 SDBS 影响下的 ΔH^0 值更负, 放热更多。

标准吸附熵变 ΔS^0 均小于 0 , 即重油在沉积物上的吸附引起自由度的减小大于水分子脱附引起的自由度增加, 而相对于单一体系, SDBS 存在时 ΔS^0 的值更负。

4 结论

(1) SDBS 可加快重油在胶州湾沉积物上吸附, 吸附速率随 SDBS 浓度的增大而增加, 吸附过程可用伪二级动力学模型进行较好地描述。

(2) 重油在沉积物上的吸附等温线与 Freundlich 方程相吻合, K_F 随 SDBS 浓度增加而增加。较高的介质盐度和较低的温度有利于吸附的进行。SDBS 的存在可使介质盐度的影响更为显著。

(3) SDBS 的存在使得重油在沉积物上吸附过程的 ΔG^0 、 ΔH^0 、 ΔS^0 呈现更高的负值, 吸附均为常温常压下可自发进行的、以物理吸附为主的放热过程。

参考文献:

- [1] 任磊, 黄廷林. 土壤的石油污染[J]. 农业环境保护, 2000, **19**(6): 360-363.
- [2] Owens E H. The interaction of fine particles with stranded oil [J]. Pure and Applied Chemistry, 1999, **71**(1): 83-93.
- [3] 舒月红, 黄小仁, 贾晓珊. 1,2,4,5-四氯苯在沉积物中的解吸动力学[J]. 环境科学, 2009, **30**(3): 743-747.
- [4] 阎佳, 杨军. 表面活性剂在家用洗涤剂中的应用[J]. 河北化工, 2009, **32**(8): 17-18.
- [5] Jones H T, Turner A. Sorption of ionic surfactants to estuarine sediment and their influence on the sequestration of phenanthrene [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(6): 1688-1697.
- [6] Lee J F, Liao P M, Kuo C C, et al. Influence of a nonionic surfactant (Triton X-100) on contaminant distribution between water and several soil solids[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, **229**(2): 445-452.
- [7] 朱利中, 杨坤, 董舒. 阳-非离子混合表面活性剂对沉积物吸附硝基苯的影响[J]. 环境科学, 2004, **25**(3): 164-167.
- [8] Majed A Z, Rudra R P, Dickinson W T, et al. Effect of surfactants on sorption of atrazine by soil [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1999, **36**(3-4): 249-263.
- [9] 曹罡, 莫汉宏, 安凤春. 阴离子表面活性剂对 2,4-D 在土壤中吸附的影响[J]. 环境化学, 2002, **21**(4): 356-359.
- [10] 陈宝梁, 沈学优, 朱利中, 等. 溴化十四烷基吡啶对膨润土

吸附苯的增强效应及机理[J]. 环境科学, 2003, **24**(2): 92-96.

- [11] Dai S G, Liu G L, Qian Y, et al. The sorption behavior of complex pollution system composed of aldicarb and surfactant SDBS[J]. Water Research, 2001, **35**(9): 2286-2290.
- [12] 张景环, 曾溅辉. 表面活性剂对柴油在土壤中吸附的影响[J]. 环境化学, 2007, **26**(5): 610-613.
- [13] 陈家煌, 李丽. 粘性土颗粒分析技术改进初探[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2003, **26**(2): 311-314.
- [14] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 3-4, 142-150, 169-176.
- [15] Martin D F. Marine Chemistry. vol. 1. Analytical methods[M]. New York: Marcel Dekker, 1972. 143-158.
- [16] 杨桂朋, 林志峰, 孙晓春, 等. 石油在水溶液中的光化学降解[J]. 中国海洋大学学报, 2008, **38**(4): 623-626.
- [17] 国家海洋局. 海洋监测规范[M]. 北京: 海洋出版社, 1998. 221-223.
- [18] Kumar K V. Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **142**(1-2): 564-567.
- [19] 朱路, 张宗阳, 张仲鼎, 等. 天然沸石吸附甲基橙的准二级动力学[J]. 郑州大学学报(理学版), 2008, **40**(1): 97-100.
- [20] Ho Y S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods [J]. Water Research, 2006, **40**(1): 119-125.
- [21] 张德见, 魏先勋, 曾光明, 等. 基于非线性拟合的污泥衍生吸附剂对铅子等温吸附特性研究[J]. 离子交换与吸附, 2004, **20**(1): 1-6.
- [22] Chen J L, Wong Y S, Tam N F Y. Static and dynamic sorption of phenanthrene in mangrove sediment slurry [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **168**(2-3): 1422-1429.
- [23] Chiou M S, Li H Y. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, **93**(2): 233-248.
- [24] Ball W P, Roberts P V. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium [J]. Environmental Science and Technology, 1991, **25**(7): 1223-1236.
- [25] Pan G, Jia C X, Zhao D Y, et al. Effect of cationic and anionic surfactants on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on natural sediments [J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(1): 325-330.
- [26] Means J C. Influence of salinity upon sediment-water partitioning of aromatic hydrocarbons[J]. Marine Chemistry, 1995, **51**(1): 3-16.
- [27] Turner A, Rawling M C. The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries [J]. Water Research, 2001, **35**(18): 4379-4389.
- [28] Zhao X K, Yang G P, Gao X C. Studies on the sorption behaviors of nitrobenzene on marine sediments [J]. Chemosphere, 2003, **52**(5): 917-925.

- [29] Wu P, Yang G P, Zhao X K. Sorption behavior of 2, 4-dichlorophenol on marine sediment [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **265**(2): 251-256.
- [30] Johnson M D, Huang W L, Dang Z, *et al.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 12. effects of subcritical water extraction and alterations of soil organic matter on sorption equilibria [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(10): 1657-1663.
- [31] 宋艳宇, 宋长春, 柴俊海, 等. 湿地土壤对硝基苯的吸附-解吸作用 [J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(1): 140-145.
- [32] Barkat M, Nibou D, Chegrouche S, *et al.* Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, **48**(1): 38-47.
- [33] Yu Y, Zhuang Y Y, Wang Z H. Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, **242**(2): 288-293.