

不同土壤类型对纳米TiO₂的吸附性研究

刘汝英, 潘淑颖, 孙长春, 徐保民, 齐君^(1. 山东省聊城市土肥站, 山东聊城257000; 2. 山东省土壤肥料总站, 山东济南250100; 3. 山东省中华会计函授学校, 山东济南257000; 4. 山东省济宁市土肥站, 山东济宁272100)

摘要 研究了5种类型土壤对纳米TiO₂的吸附能力, 结果表明, 不同类型土壤对TiO₂的吸附能力有较大差异; 按照从强到弱的顺序为砂姜黑土>潮褐土>棕壤>褐土>潮土。

关键词 纳米TiO₂; 吸附剂; 淋溶; 土壤

中图分类号 S152.4 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2006)18-4698-02

利用纳米TiO₂的光催化氧化作用降解土壤中有有机氯农药是正在探索中的土壤修复的新方法之一。纳米TiO₂是一种应用广泛的催化剂和催化剂载体, 具有很强的光催化作用, 添加了纳米TiO₂的材料会产生自洁和杀菌功能, 是一种应用领域十分广泛的材料。TiO₂有高活性、强的光催化效应、抗化学和光腐蚀、性质稳定、无毒、对环境无害等优点, 成为新材料领域的研究热点, TiO₂在粒径为16 nm时具有最高的光催化效率。若将这种修复方法在污染土壤的修复中推广应用, 其中还存在一些关键性的技术问题: 纳米TiO₂能否不受降雨量和降雨强度的影响, 能较好地保持在土壤中, 而不是随着降水量增加淋溶到地下水中而大量流失。纳米TiO₂在土壤中能否有效地吸收自然光中的紫外光而起到光催化氧化作用。笔者选取砂姜黑土、褐土、棕壤、潮土、潮褐土, 研究它们对纳米TiO₂的吸附性能。

1 材料与试验方法

1.1 试验材料和试剂

1.1.1 纳米TiO₂(CYG-1)。白色粉末, 平均晶粒尺寸12 nm, 平均颗粒尺寸30 nm, 锐钛型二氧化钛基复合物98%, 表面具有亲水性, 深圳市成殷高新技术有限公司生产。

1.1.2 实验用土样。土样编号与取样地点为: 郟城市归义农场场部北(砂姜黑土); 章丘市相公庄镇寨子村(褐土); 招远市玲珑镇东疃补庄(棕壤); 聊城市(潮土); 济南市黄台电厂西部(潮褐土)。土壤的基本理化性质见表1。采用梅花形采样法采集土壤样品。在低于40℃并有空气环流的条件下进行自然风干, 除去植物残根、昆虫尸体、砖头石块、铁结核、石灰结核等, 并经常翻动土样, 风干场所要防止酸、碱等气体及灰尘的污染。风干的土样全部通过1 mm筛, 过筛后的样品充分摇匀, 装入塑料袋中, 混匀。

表1 土壤的基本理化性质

| 土类 | 有机质 g/kg | 水分 % | pH值 | 含盐量 % |
|------|-------------|---------|------|----------|
| 砂姜黑土 | 24.6 | 1.9 | 6.92 | 0.975 |
| 褐土 | 25.2 | 1.6 | 8.10 | 1.900 |
| 棕壤 | 10.9 | 2.2 | 5.16 | 0.900 |
| 潮土 | 22.6 | 2.4 | 7.81 | 1.425 |
| 潮褐土 | 26.5 | 4.9 | 7.71 | 0.925 |

1.1.3 实验用淋溶水。实验室用三级水。

1.2 实验仪器和装置 玻璃管(25 cm×8 cm)30根; 实验室常规玻璃仪器。

1.3 实验步骤

(1) 取处理好的土样, 进行有机质、Ti⁺含量、水分、pH值等理化性质的分析。

(2) 分别称取土样495 g于1 000 ml大烧杯中, 每种土类称取3份样品。

(3) 分别向称量好的土样中准确加入5.00 g纳米TiO₂, 充分搅拌使之均匀。

(4) 将称好的土样中加入一定量的水, 使土样含水量达到10%左右。

(5) 将处理好的土样装入玻璃管内, 装入过程中注意压实, 使玻璃管内的土壤密度接近1.3(野外土壤密度); 玻璃管的下端垫1层滤纸, 用沙网扎口。

(6) 试样用蒸馏水淋溶, 以50 ml为一个淋溶单元。淋溶过程中注意尽可能平缓加入蒸馏水, 不要形成脉冲。

(7) 淋溶过程中, 要等上一次50 ml彻底淋溶下来后, 再进行下一个体积的淋溶。

(8) 每个淋溶体积完成后, 从玻璃管上部1 cm以下收集土样5 g左右, 风干, 用于TiO₂含量的分析。

2 结果与分析

2.1 各类土壤电性测定 结果见表2。

2.2 各类土壤在淋溶过程中的吸附性比较

2.2.1 各类土壤的淋溶速度与其理化性质的关系。实验观察到, 褐土、棕壤和潮土淋溶速度较快, 砂姜黑土和潮褐土, 则由于其质地为粘壤土或壤质粘土, 粘粒含量高, 通气透水性差, 蓄水多, 因此淋溶速度较为缓慢。对照表1、2的数据可以看出, 土壤的淋溶速度与各类土壤中有机质的含量及土壤本身的电负性呈密切的负相关, 即土壤有机质含量越高, 淋溶速度越慢; 土壤的电负性越大, 淋溶速度越慢。

2.2.2 各类土壤在淋溶过程中的吸附性比较。由于砂姜黑土粘粒含量高, 蒙脱石比重大, 故砂姜黑土具有明显的胀缩性和变性特征。线性膨胀系数(COLE)一般>0.09, 累积线性膨胀势(PLE)可达9.65 cm/m。其颗粒细微, 呈片状, 颗粒总表面积为(600~800)×10³ cm²/kg, 且80%是内表面, 粘着性特别显著, 因此这种类型的土壤本身对TiO₂的吸附作用最强, 也最稳定(图1中的曲线)。土壤中纳米TiO₂的含量并没有随着淋溶水量的增加发生变化, 基本保持相对稳定。

由于褐土的矿物风化处于初级阶段, 褐土的粘土矿物以水化云母和水云母层钾离子释放而形成的蛭石(含量20%~70%)为主, 蒙脱石次之(10%~50%), 少量的高岭石出现, 则可能为母质的残留性状。该矿物组成的特征为非膨胀性, 颗

粒大小介于高岭石和蒙脱石之间,总表面积为(70~120) × 10³ cm²/kg,粘着性亦介于高岭石和蒙脱石之间。对TiO₂的

吸附主要依赖于添加的吸附剂。

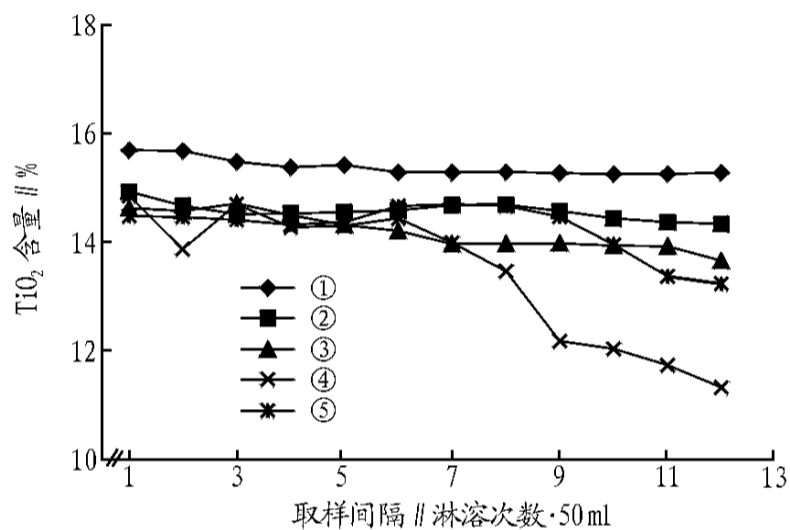
表2

各类土壤的电性测定结果

eV

| | 测定次数 | | | | | | 平均值 |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 砂姜黑土 | - 35.218 | - 35.347 | - 35.347 | - 36.132 | - 35.151 | - 34.890 | - 35.348 |
| 褐土 | - 25.725 | - 27.885 | - 27.688 | - 27.885 | - 28.277 | - 28.526 | - 27.664 |
| 棕壤 | - 26.213 | - 27.248 | - 27.248 | - 27.050 | - 26.655 | - 26.607 | - 26.837 |
| 潮土 | - 15.709 | - 14.164 | - 14.951 | - 15.148 | - 13.968 | - 15.148 | - 14.803 |
| 潮褐土 | - 15.655 | - 14.466 | - 12.880 | - 13.673 | - 14.242 | - 13.846 | - 14.127 |
| TiO ₂ | - 45.392 | - 46.847 | - 47.522 | - 46.737 | - 45.001 | - 46.063 | - 46.260 |

从图1中可以看出,褐土对纳米TiO₂吸附量的变化范围大且不稳定。淋溶初期,土壤颗粒先对TiO₂进行机械包裹,然后被土壤中适宜的结构吸附,因此淋溶前期有一定量的TiO₂被吸附。随着淋溶量的增加,吸附的TiO₂逐渐从土壤中脱附,当淋溶量达到一定程度时,其吸附量有一个较大幅度的下降。因此,要想将纳米TiO₂保持在棕壤类型的表层土壤中,必须向土壤中添加吸附剂来改善这种状况。

图1 各类土壤中TiO₂含量与淋溶量的关系

潮土是近代松散沉积物受地下水作用而形成的弱腐殖化半水成土,腐殖质层发育差,土体有铁锈斑纹。潮土粘土矿物一般以水云母为主,只含有微量的蒙脱石、蛭石、高岭石。水云母粘着性介于高岭石和蒙脱石之间。由图1中的曲线可以看出,土样对TiO₂的吸附量随淋溶量的增加大幅度下降,这是由于潮土中含有的具有层状结构、有较大的体积伸缩性的蒙脱石含量极少,导致这种类型的土壤吸附性能极差,纳米TiO₂根本无法被吸附到土壤颗粒上,极易从土壤中淋溶出去。因此,对于潮土来说,若要将纳米TiO₂吸附在土壤表层,只能通过加入适当的吸附剂来改善。

棕壤本身的理化性质在吸附过程中起着非常重要的作用。由于棕壤的粘土矿物以水云母为主,其中还含有一定量的蒙脱石、高岭石和少量的蛭石与绿泥石,粘粒<0.001 mm的SiO₂/Al₂O₃,一般为2.33,因此土壤本身具有一定的吸附性能。水云母粘着性介于高岭石和蒙脱石之间。然而,由于TiO₂的零电点大约为pH=6.25,当pH<6.25时,TiO₂表面荷正电;当pH>6.25时,表面荷负电。该土样pH值为5.16,TiO₂表面荷正电,棕壤本身荷负电。因此,对TiO₂吸附效果较好(图1中曲线)。只是当淋溶水量增大到一定程度时,纳米TiO₂在土壤中的含量才略有下降。

由于潮褐土的主要特征不同于普通褐土,又兼有潮土等

土类的特点,因而把它作为一种典型的有代表性的土壤类型,来研究不同类型吸附剂的加入量与对TiO₂吸附量的关系。潮褐土处于平原地区,雨季期间有可能短期使地下水位抬高到3 m以上,或者土体下层短时间的饱和,因而在底土中具有潜育化现象,相似于美国土壤分类的潮湿饱和淡色始成土,联合国土壤分类中的潜育始成土。

从图1中可以看出,潮褐土中吸附的纳米TiO₂的含量,在相当长的一个时期内是很稳定的,只是当淋溶量增加到相当大的程度时,其在土壤中的吸附量才略有下降。因此,纳米TiO₂能够较好地保持在土壤的表土层中。

3 结论

(1) 各种类型的土壤对TiO₂的吸附能力是不同的,其吸附能力与稳定性和土壤中的粘粒矿物组成呈正相关。按照从强到弱的顺序为砂姜黑土>潮褐土>棕壤>褐土>潮土。

(2) 不同类型的土壤对TiO₂的吸附能力有较大差异;砂姜黑土和潮褐土本身就有很好的吸附性,能够很稳定地将纳米TiO₂保持在土壤的表土层;而褐土、棕壤和潮土吸附纳米TiO₂的能力相对较差,必须通过向土壤中加入合适的吸附剂,才能够很好地抑制降雨过程导致的纳米TiO₂在土壤中的渗透,将纳米TiO₂控制在土壤表层范围内,利用纳米TiO₂的光催化作用对土壤有机氯农药降解,实现被污染土壤的修复。

参考文献

- [1] 黄琮,王良焱,徐月华,等.TiO₂光催化氧化有机物的研究现状及展望[J].化学世界,2002(9):46-49,27.
- [2] 黄吕勇.土壤学[M].北京:中国农业出版社,2002.
- [3] 农业部全国土壤肥料总站.土壤分析技术规范[M].北京:中国农业出版社,1993.
- [4] 刘晓荣,丁琳,杨锦,等.纳米TiO₂的光催化作用及其负载[J].上海应用技术学院学报:自然科学版,2003(3):43-47.
- [5] 赵元慧.有机物在土壤上的吸附理论[J].环境污染治理技术与设备,1990(2):43-46.
- [6] 范山湖,孙振范,邬泉周,等.偶氮染料吸附和光催化氧化动力学[J].物理化学学报,2003(1):25-29.
- [7] 刘文通,张洪芹.太阳能在处理水、大气及土壤中有有机污染物方面的应用[J].海岸工程,1995(3):13-18.
- [8] 陈刚才,甘露,万国江.土壤有机物污染及其治理技术[J].重庆环境科学,2000,22(2):45-50.
- [9] 吴敏.农药污染对土壤的影响及防治措施[J].耕作与栽培,2003(6):51-52.
- [10] 李勇,徐瑞薇,勒伟,等.杀虫脒在红壤和菜园土中的吸附[J].土壤学报,1999,36(2):47-53.
- [11] 陈志良,罗军,王成刚,等.土壤有机农药污染的降解机理与生物修复技术[J].环境污染治理技术与设备,2003,8(4):73-77.