

污灌区土壤对 $Cr(VI)$ 的吸附和还原作用研究

杨国栋 马玉新* 张红丽

(山西大学环境科学系, 太原 030006)

摘要 通过静态吸附实验和土柱淋溶实验,研究了污灌区土壤对 $Cr(VI)$ 的吸附和还原作用。结果表明,土壤对 $Cr(VI)$ 的吸附符合 $q = K C^n$ 吸附等温方程。进入土壤后, $Cr(VI)$ 被土壤固相组分吸附和还原为 $Cr(III)$,从而降低了 $Cr(VI)$ 对农作物的危害性。

关键词 污灌土壤 $Cr(VI)$ 土柱动态淋溶 吸附和还原

在《农田灌溉水质标准》(GB 5084-1985)中, $Cr(VI)$ 的浓度被限制在 0.05 mg/L 以下。在环境中, $Cr(VI)$ 的毒性比 $Cr(III)$ 大, $Cr(VI)$ 有明显的致畸、致癌和致突变作用。铬是人和动物所必需的元素,是否也是植物生长的必需元素,目前尚无定论。研究表明,用低浓度 $Cr(VI)$ 和 $Cr(III)$ 混合处理水稻,对水稻后期生长具有明显的刺激作用,但经高浓度混合处理后,特别是将 $Cr(VI)$ 量增加到 10 mg/L ,则严重阻碍水稻幼苗的生长发育,并导致植株死亡^[1]。土壤对铬有很强的吸附作用,外源 $Cr(VI)$ 进入土壤后,可以被土壤有机质等还原为 $Cr(III)$ ^[2],从而减轻对作物的危害和避免对地下水的污染,因此,研究土壤对 $Cr(VI)$ 的吸附和 $Cr(VI)$ 在土壤中的还原在农业环境保护中具有重要的意义。

1 材料与实验方法

1.1 实验用铬溶液

称取一定量的重铬酸钾(分析纯),用去离子水(H_2O)配制成实验用 $Cr(VI)$ 溶液,备用。

1.2 静态吸附实验用土壤样品的制备

称取供试土壤样品 $x \text{ g}$,用 $10\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 在 60°C 下氧化去除有机质,再用醋酸-醋酸铵缓冲液($\text{pH} 4.75$)分解去除土壤中的 $Cr(VI)$,后用 0.1 mol/L $Cr(VI)$ 溶液进行 $Cr(VI)$

饱和,经 $Cr(VI)$ 饱和的土样放置室内自然风干,备用。

1.3 实验方法

(1) 静态吸附实验

称取经 $Cr(VI)$ 饱和后的风干土样 $x \text{ g}$ 置于锥形瓶中,分别加入 $y \text{ mL}$ 预先配制好的不同浓度的 $Cr(VI)$ 溶液(C_0),该溶液含有 $x \text{ mL}$ 0.1 mol/L $Cr(VI)$ 溶液,作为支持电解液,将锥形瓶置于振荡器上,在 25°C 恒温条件下振荡处理 $t \text{ h}$,并静置至吸附平衡时间(预先确定),平衡后的土壤溶液在转速为 3000 r/min 下离心分离,取上清液测定平衡液 $Cr(VI)$ 浓度(C_e),差值法计算吸附在土壤固相上的铬量(q)

$$q = \frac{C_0 - C_e}{V} \times H$$

式中 V 为溶液体积, mL ; ϵ 为土样重, g ; q 为固相吸附量, mg/g 。

以测得平衡时铬的固相吸附量对平衡液 $Cr(VI)$ 的浓度作图,绘制铬土壤吸附等温线,以建立铬的土壤吸附等温方程^[3]。

(2) 动态淋溶实验

采用土柱法进行。土壤样品取自污灌区地表 $0 \sim 10 \text{ cm}$ 以下土壤,质地壤土。将土样装入内径 1 cm ,长度 10 cm 的 PVC 硬质塑料管中,装柱高度 10 cm 压实,测容重约为 1.5 g/cm^3

* 太原化工集团公司环境保护处

收稿日期 $1998-08-17$

$\pi_1 \approx \theta B^k$ 。实验开始,先以去离子水淋洗土柱,使土柱水饱和。以含铬溶液($I_b(V)$ 浓度分别为 $z \mu B$ 和 $x A \mu A_1 \nu \nu \partial$) 连续淋洗土柱约 $B \rho$, 直至淋出液 $I_b(V)$ 浓度基本等于淋洗液的 $I_b(V)$ 浓度。此间,定期对收集的淋出液进行分析,测定 $I_b(V)$ 含量。

(z) 处理土样可代换铬分析

用去离子水对经淋洗液(处理浓度为 $z \mu B_1 \nu \nu \partial$) 处理的土样进行淋洗,以去除土壤孔隙中的游离 $I_b(V)$, 直至淋出液中 $I_b(V)$ 浓度为零。

用醋酸铵 ($\Phi K \Gamma u B$) 溶液淋洗被 $I_b(V)$ 处理过的土柱,以解吸被土壤固相吸附和还原的铬,测淋出液 $I_b(V)$ 含量为零。对此液用高锰酸钾进行氧化处理,测得总铬含量,此含量为被醋酸铵解吸的可代换量。

(A) 土壤中铬残留量分析

对经解吸实验后经风干的土壤样品分别称取 $w B \nu$ 置于 $x \nu \nu_1 \partial$ 锥形瓶中,采用酸消化法对其进行消解处理^{atk}, 将消解液连同残渣移入离心管离心分离,取上清液滴加高锰酸钾进行氧化,测总铬含量。

y 结果与讨论

y u I_b 的土壤吸附等温方程

以静态吸附实验得到的固相吸附量对平衡液中 $I_b(V)$ 含量作图,得到铬的吸附等温线,见图 x。从图 x 看出,在 $I_b(V)$ 浓度小于 $w \mu B_1 \nu \nu \partial$ 时,土壤对 I_b 的吸附随平衡液 $I_b(V)$ 浓度的增加而增大,吸附等温线可用

图 x 铬的吸附等温线

$\partial \xi_2 \nu_1 \nu \nu$ 方程进行拟合,铬的最大固相吸附量约为 $w \mu \mu B_1 \nu \nu \nu$, 经处理得到铬的吸附等温方程 H

$$I_{bvs} K \Delta \nu B \Pi - z \mu B$$

y u y 土壤对铬的吸附

用浓度为 $x A \mu A_1 \nu \nu \partial$ 的 $I_b(V)$ 溶液 ($\Pi \omega$) 淋洗土柱,收集淋出液测定 $I_b(V)$ 含量,不同处理时间淋出液 $I_b(V)$ 含量的变化 ($\Pi \nu$) 见图 y。

从图 y 看出,处理初期,收集的淋出液中 $I_b(V)$ 的浓度很低,表明土壤对铬有较强的吸附,随着淋洗时间的推移,吸附逐渐减弱,约 $A E \varphi$, 淋出液 $I_b(V)$ 浓度已达处理液浓度的 $E \nu \%$, 最后淋出液中 $I_b(V)$ 浓度基本接近淋洗液的原始浓度 $o \Pi \omega$, 这表明当用含 $I_b(V)$ 的溶液处理土壤时, $I_b(V)$ 受到土壤固相的吸附与还原。随着土壤固相吸附点位被铬饱和和土壤还原物的活性逐渐减低,淋出液中的 $I_b(V)$ 不再被土壤固相所吸附。可以认为,此阶段土壤对淋洗液中 $I_b(V)$ 产生了最大的吸附和最有效的还原。

y u ν 铬被吸附后的可代换量分析

用醋酸铵溶液淋洗被去离子水洗去土壤孔隙中游离的 $I_b(V)$ 的土壤样品,测定可代换铬的含量,结果表明,经去离子水处理过的土样,代换液中 $I_b(V)$ 含量基本检测不出,存在于消解液中的铬为土壤固相吸附 $I_b(V)$ 后而被还原为 $I_b(III)$, 随着解吸时间的增加,被醋酸铵代换的 $I_b(III)$ 量也逐渐减少,结果见图 z。

图 y 不同处理时间淋出液 $I_b(V)$ 浓度的变化

出,被吸附的铬很容易被解吸和代换出来,代换出的 $Cr(III)$ 在土壤溶液中很可能被一些氧化物氧化为 $Cr(VI)$,这对采用含铬污水进行污灌的地区,应引起高度重视。

A 结 论

静态吸附实验结果表明,土壤对铬的吸附可用 $q = \frac{K_s C}{1 + K_s C}$ 方程拟合,吸附等温方程可表示为 $q = \frac{K_s C}{1 + K_s C} - \alpha C$ 。最大固相吸附量为 $q_{max} = \frac{1}{\alpha}$ 。

用含 $Cr(VI)$ 的溶液处理土壤,淋洗初期土壤对铬有很强的吸附,随淋洗时间增加,吸附和还原作用减弱。

呈吸附态的铬可被特定的解吸液代换出来,醋酸铵可以代换土壤固相中吸附的 $Cr(III)$,代换量随时间的增加而减少。

被土壤吸附的铬大部分被还原为 $Cr(III)$,降低了 $Cr(VI)$ 对农作物的毒害性,但也增加了铬的残留量。

参 考 文 献

x 陈英旭等《土壤化学研究与应用》北京《中国环境科学出版社》XXXX年X月

y 谢正苗等《土壤化学研究与应用》北京《中国环境科学出版社》XXXX年X月

z 国家环保局《水和废水监测分析方法》北京《中国环境科学出版社》XXXX年X月

A 刘兆昌等《地下水系统的污染与控制》北京《中国环境科学出版社》XXXX年X月

B 中国土壤学会农业化学专业委员会《土壤农业化学常规分析方法》北京《科学出版社》XXXX年X月

Γ 国家环保局《环境监测分析方法》北京《中国环境科学出版社》XXXX年X月

作者简介

杨国栋,男,XXXX年生,山西大学环境科学系讲师。XXXX年毕业于中国农业科学院研究生院,硕士。多年从事《环境管理及法学》、《土壤环境学》的教学和建设项目环境影响评价工作,先后主持和参与完成了几十个建设项目的环境影响评价,包括煤矿、焦化、皮革、铁合金、城市集中供热、黄河输引水工程、电力、建材、铁路、城市环境规划等。合著有《实用环境地学》,发表论文十余篇。

图X 处理土样不同时间铬的代换量

铬在土壤中的残留

将用醋酸铵解吸处理后的土壤样品,用酸进行消解和用高锰酸钾氧化,测定土样中铬的残留量,差值法减去土壤铬的背景含量,得到处理土样铬的净残留量,结果见表X。

表X 处理土样铬的净残留量

土层深度	处理x	处理y	平均
γw	ΔtEF	EtEF	Etwx
κv	Atκy	Btκz	AtEE

从表X看出,经醋酸铵解吸处理后的土样,通过酸消解,仍可测出铬的存在,表明醋酸铵并没有完全代换出被土壤吸附和还原的铬,仍有部分可能已转换为残渣态铬或以氢氧化物形式存在的铬残留在土壤中。

讨 论

土壤中的 $Cr(VI)$ 和 $Cr(III)$ 在一定条件下可以相互转化。在通气良好的土壤中, $Cr(III)$ 可被二氧化锰或水中溶解的氧缓慢氧化转变为 $Cr(VI)$,同时, $Cr(VI)$ 也可被 $Tσ^{y+}$ 、硫化物和某些带羟基的有机化合物还原为 $Cr(III)$ 。由于 $Cr(VI)$ 的活性较强,在土壤中容易迁移,因此也容易被植物吸收并表现出危害性。本研究结果表明, $Cr(VI)$ 进入土壤后,土壤溶液中 $Cr(VI)$ 的减少主要是通过土壤对 $Cr(VI)$ 的吸附和还原,多转变为难溶性的 $Cr(III)$,残留积累于土壤固相中。当用去离子水淋洗土柱后,再用醋酸铵淋洗土柱,淋出液中 $Cr(VI)$ 检出值为零,表明 $Cr(VI)$ 进入土壤后已被吸附和还原。实验同时也看