

第一部分：水化学基础

—吸附解吸

研究意义



- ▶ **吸附**，是液体与固体接触时，在接触界面处发生物质交换的现象
- ▶ 地下水赋存于地质介质中，水-岩作用无时无刻不在发生
- ▶ 地下水中含悬浮颗粒、胶体，可溶组分与其在接触界面也会发生吸附
- ▶ 在包气带中，水、矿物颗粒、气体相互作用，在其接触界面发生吸附
- ▶ 吸附作用，不仅对地下水化学成分的形成有重要控制作用，在地下水污染修复中也是一种重要的手段

固体表面电荷



▶ 固体表面电荷产生的原因

1. 晶格取代作用，永久电荷

- ▶ 矿物结构中的阳离子，被其他带有较少正电荷的阳离子所置换
- ▶ 粘土矿物
- ▶ 一般为铝硅酸盐，结构通常为硅四面体或铝八面体
- ▶ 这种结构中的硅和铝均可被与其直径大小相近的离子所代替
- ▶ 四面体中， $\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Al}^{3+}$ 、 Fe^{3+} ，使矿物表面带负电荷
- ▶ 八面体中， $\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Mg}^{2+}$ 、 Zn^{2+} ，使矿物表面带负电荷

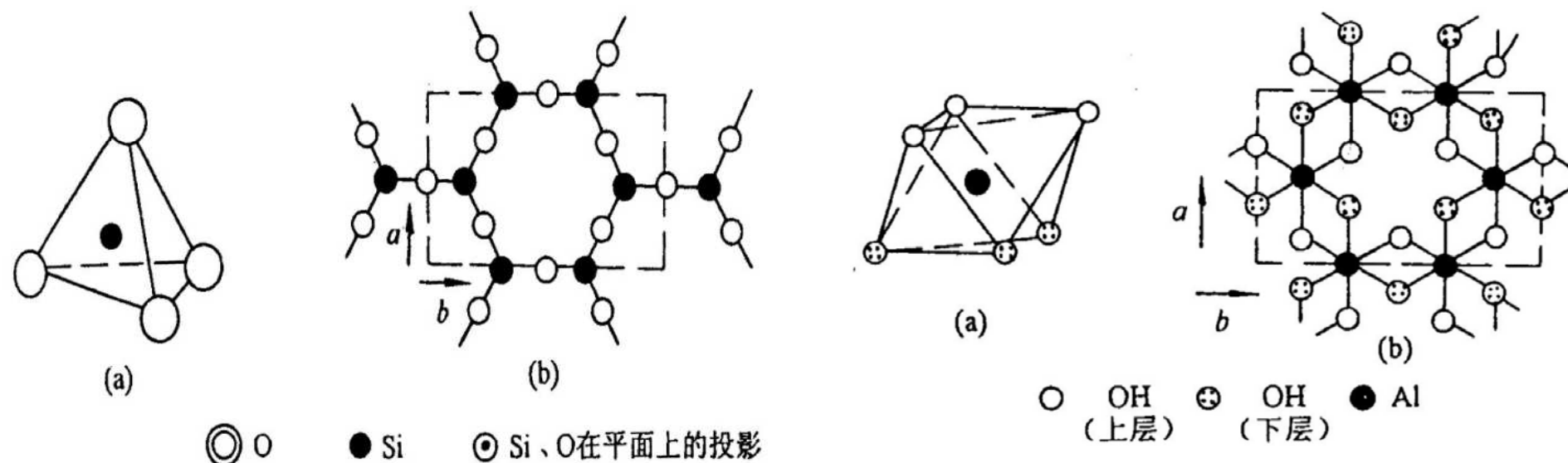


表 2-1 粘土矿物的晶体构造分类

单元晶层构造特征	粘土矿物族	粘土矿物
	高岭石族	高岭石、地开石、珍珠陶土等

表 2-2 几种主要粘土矿物的化学组成

粘土矿物名称	化 学 组 成	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
高岭石	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 或 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2 : 1
蒙脱石	$(\text{Al}_2\text{Mg}_3)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4 : 1
伊利石	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_2)_m(\text{Al}, \text{Mg})_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (式中 m 小于 1)	4 : 1

固体表面电荷

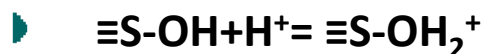


▶ 固体表面电荷产生的原因

2. 表面络合，可变电荷

▶ 矿物表面的官能团与水中离子发生化学反应，使表面带电

▶ 质子化作用（低pH值）



▶ 脱质子化作用（高pH值）



▶ 零点电荷pH值， pH_z

▶ 可变电荷为零时所对应的pH值

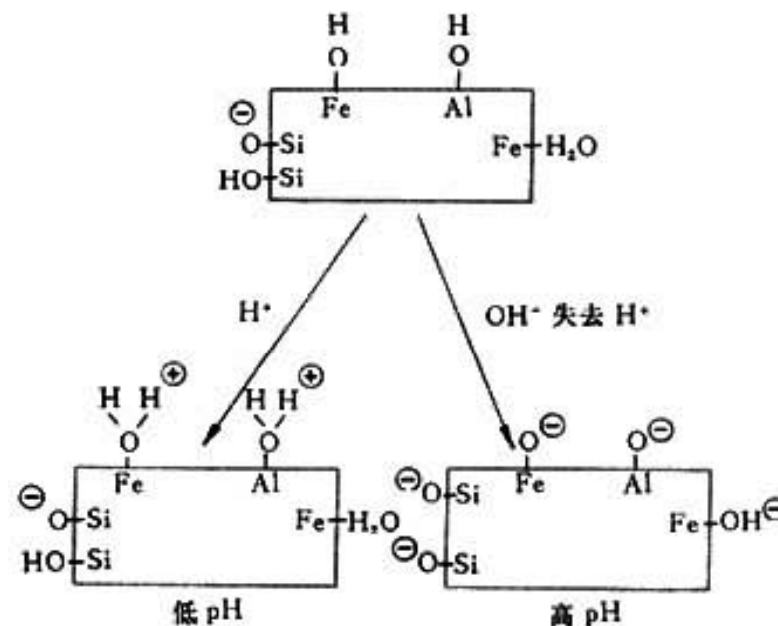
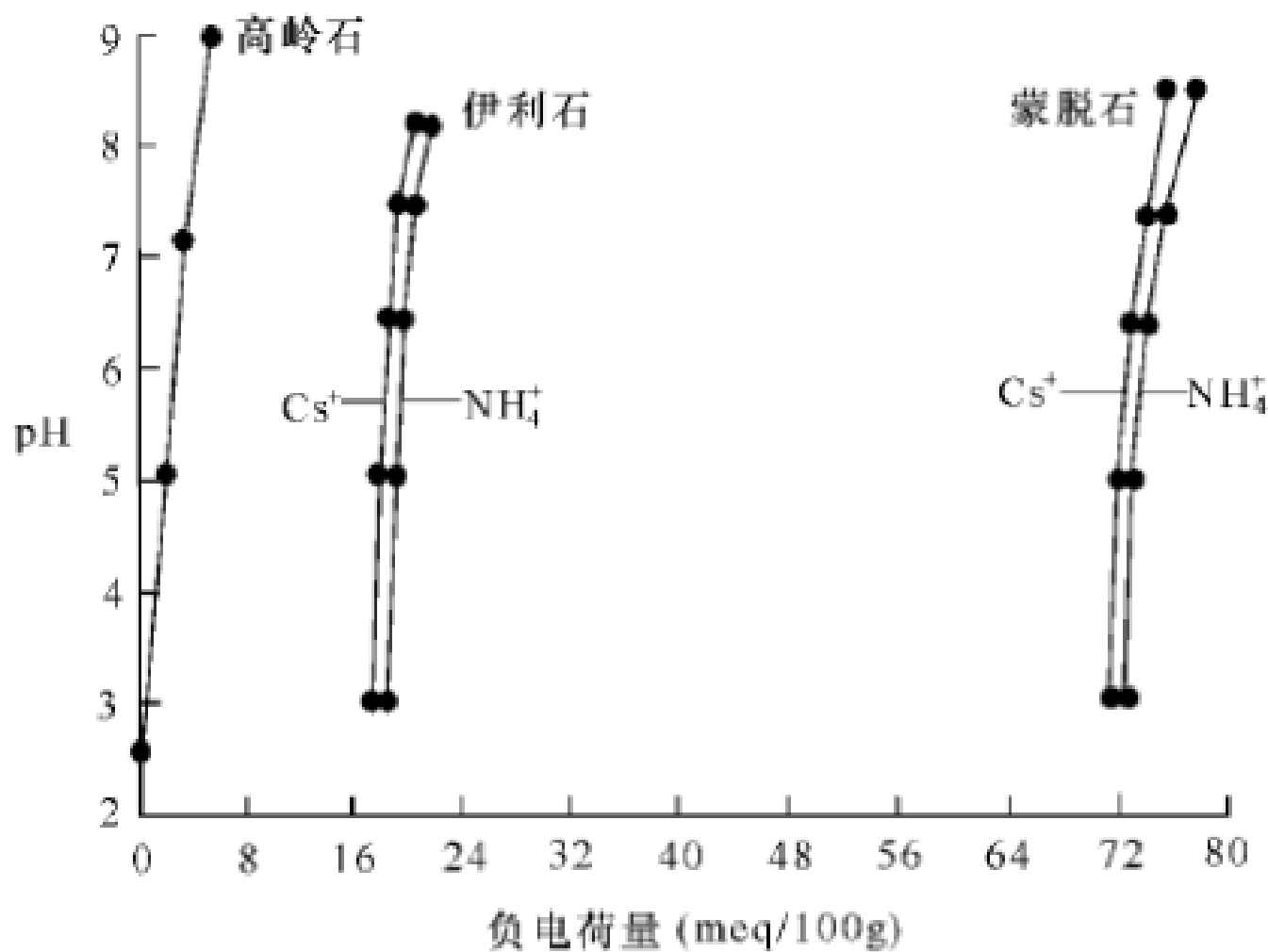


表 2-5-1 一些矿物的零点电荷 pH 值

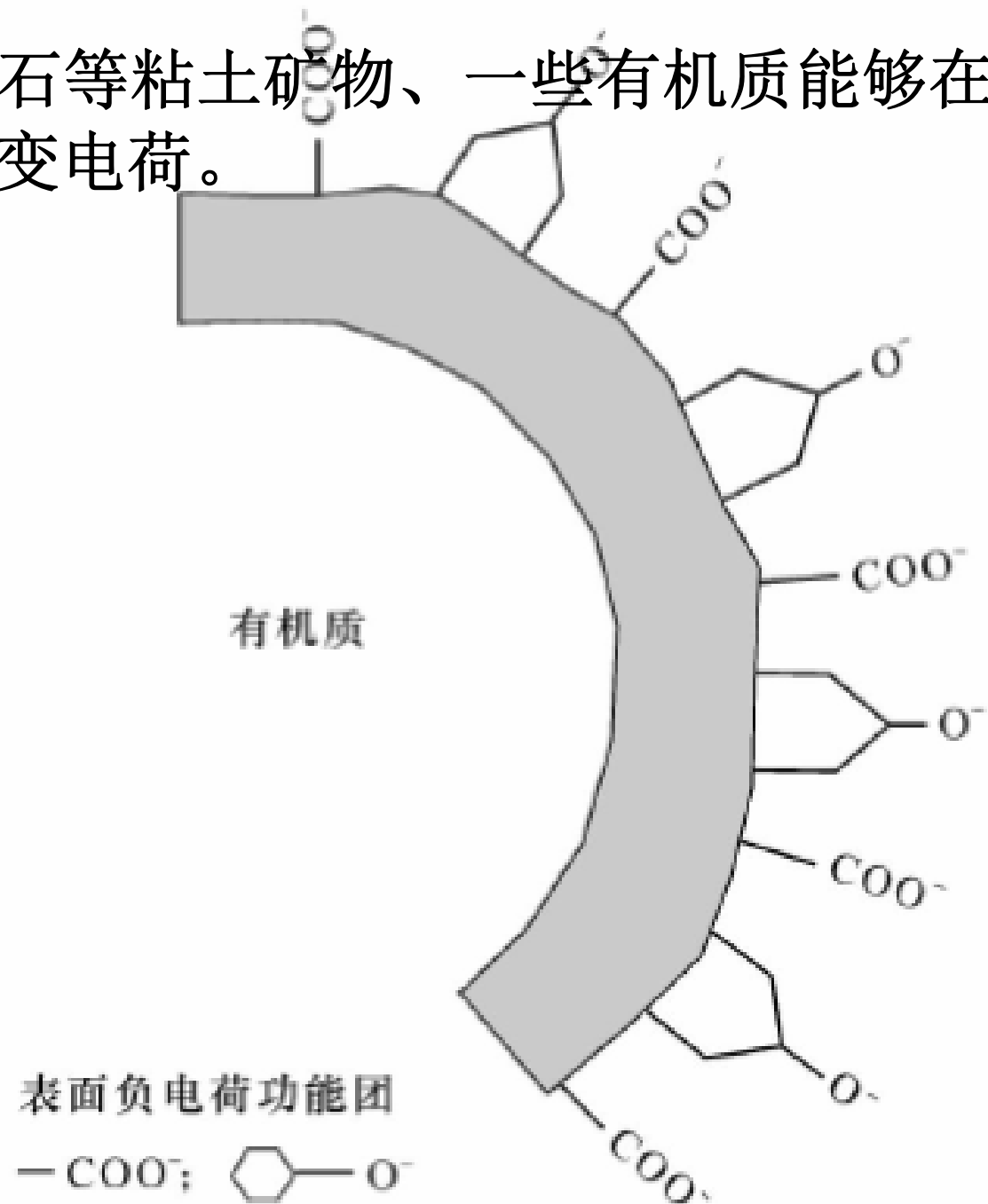
矿物	pHz	矿物	pHz
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	9.1	$\delta - \text{MnO}_2$	2.8
$\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$	5.0	$\beta - \text{MnO}_2$	7.2
$\gamma - \text{AlOOH}$	8.2	SiO_2	2.0
CuO	9.5	ZrSiO_4	5
Fe_3O_4	6.5	长石	2 ~ 2.4
$\alpha - \text{FeOOH}$	7.8	高岭石	4.6
$\alpha - \text{Fe}_2\text{OH}_3$	8.5	蒙脱石	2.5
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (非晶质)	8.5	钠长石	2.0
MgO	12.4	纤蛇纹石	> 10

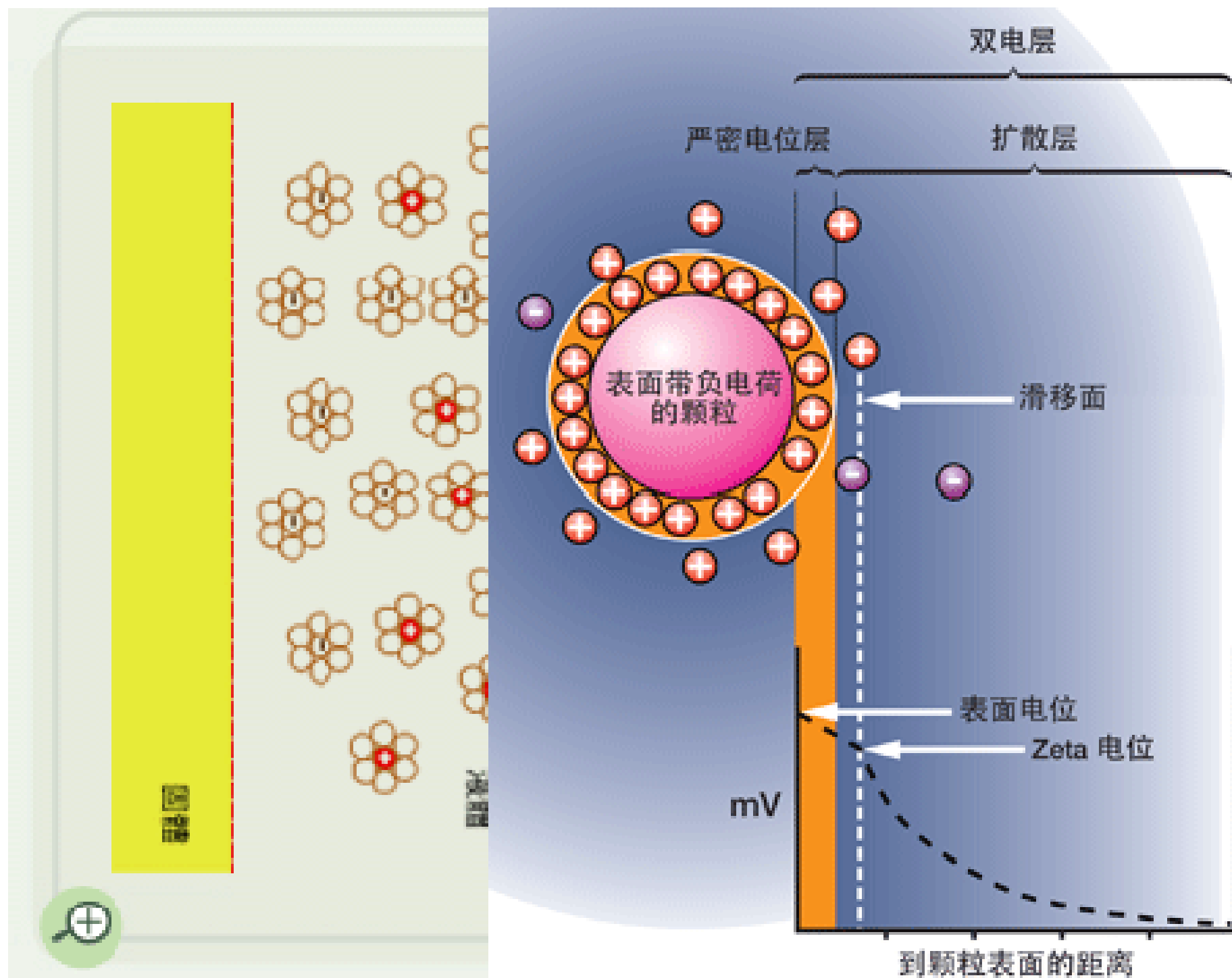
永久电荷相对于可变电荷，更占优

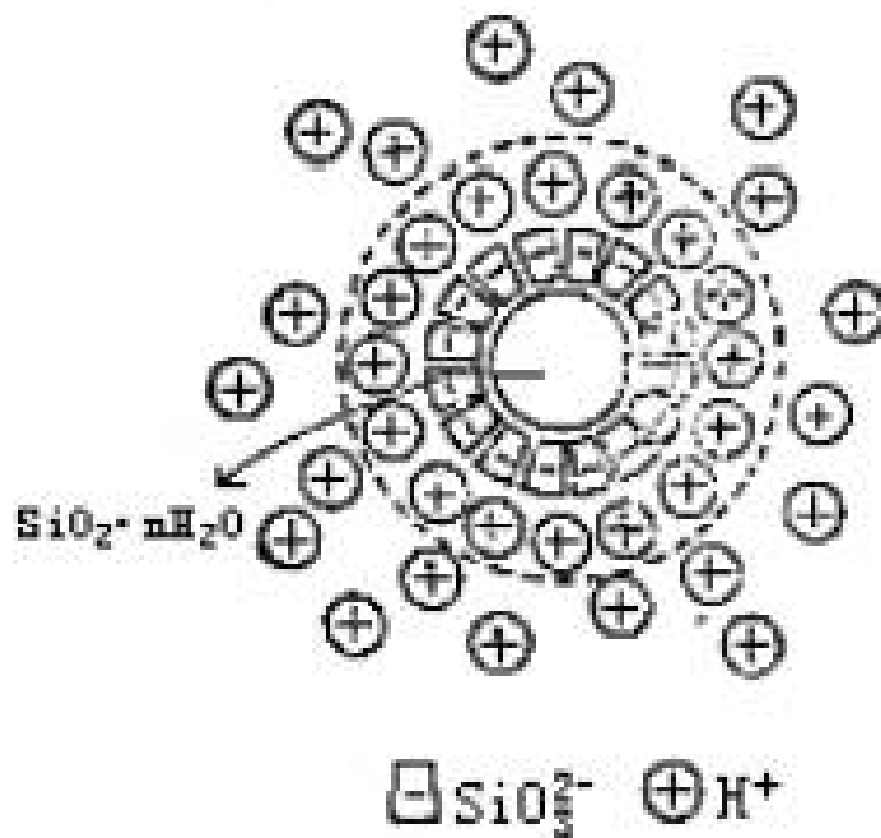
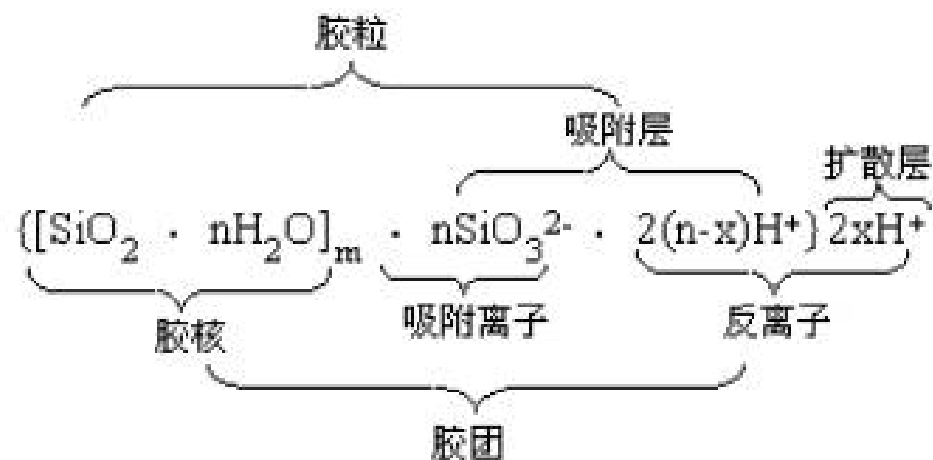
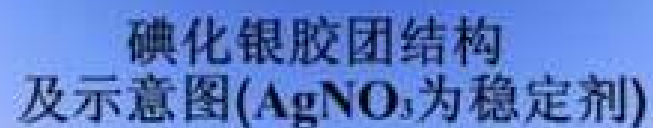


氢氧化物、高岭石等粘土矿物、一些有机质能够在
其表面形成可变电荷。

有机质表面的负电荷



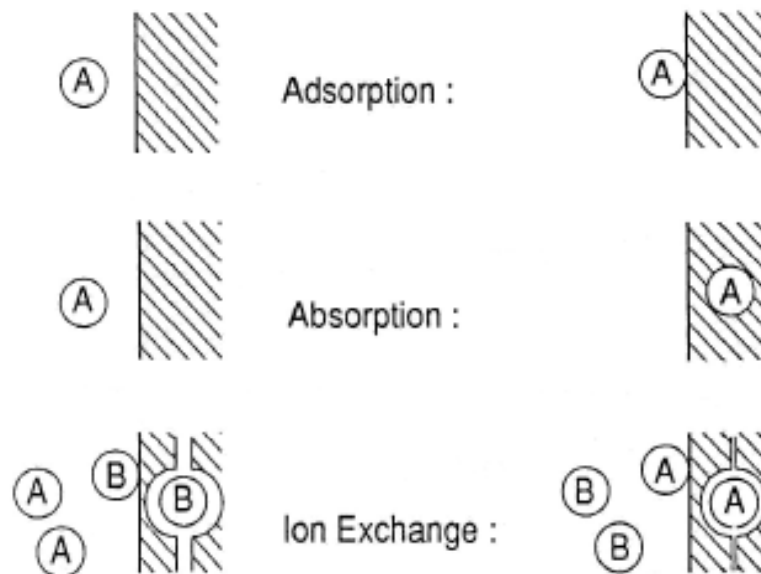




Sorption

Mass transfer (or, partitioning) process between the contaminants dissolved in groundwater (solution phase) and the contaminants sorbed on porous media (solid phase), including

- **Absorption** (incorporation into the interior of a solid);
- **Adsorption** (attraction to a surface); and
- **Ion exchange**



吸附与解吸作用

- 基本概念
 - 吸附：水中组分通过表面作用附着固体表面
 - 吸附剂：吸附气体和液体中物质的固体物质
 - 吸附质：被吸附的气体 and 液体中的物质
 - 吸附态：吸附质在表面吸附以后的状态
 - 吸附中心：发生吸附的吸附剂表面的局部位置
 - 表面吸附络合物：吸附中心+吸附态
 - 吸附平衡： $v_{\text{吸附}} = v_{\text{解吸}}$

吸附类型



▶ 物理吸附

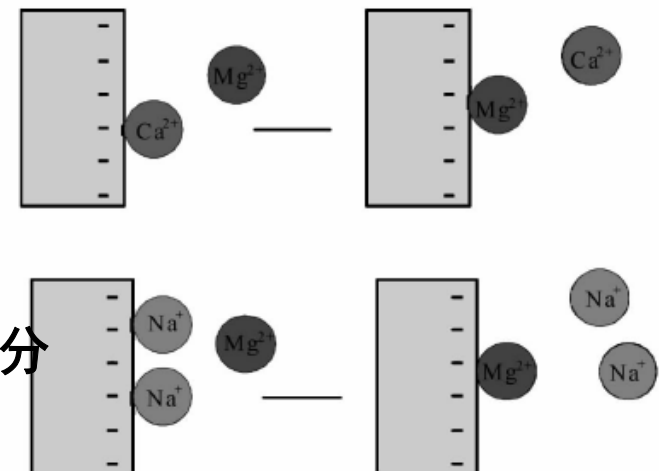
- ▶ 范德华力产生的吸附，阳离子吸附·阴离子吸附，可逆

▶ 离子交换吸附

- ▶ 发生在有固定电荷的固体表面
- ▶ 伴随一定量的一种离子的吸附，必有等量的另一种同号离子解吸
- ▶ 阳离子交换吸附研究较多

▶ 化学吸附

- ▶ 表面络合作用产生的吸附，不可逆
- ▶ 注意：实际研究中物理与化学吸附很难区分



吸附量 (S)

- 在一定的条件下，吸附达到平衡后，单位质量吸附剂所吸附的吸附质的量

$$S = \frac{x}{m}$$

- 可通过测定吸附质平衡浓度求得

$$S = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m}$$

- S : 吸附量
- x : 吸附的吸附质的量
- m : 吸附剂质量

- S : 吸附量
- C_0 : 吸附质初始浓度
- C_{eq} : 吸附质平衡浓度
- V : 溶液体积
- m : 吸附剂质量

离子交换容量(CEC)

- 阳离子交换容量 (CEC) | 阴离子交换容量 (AEC)
- 阳离子交换容量 (Cation Exchange Capacity, CEC)
 - 每100克干土 (岩) 所含的全部交换性阳离子的毫克当量数, meq/100g
 - 测定
 - 以pH=7.0的醋酸铵溶液与固体样品混合
 - 使其全部吸附格位被 NH_4^+ 所饱和
 - 然后用其它溶液 (NaCl溶液) 使被吸附的 NH_4^+ 全部交换下来
 - 达交换平衡后, 测定溶液中 Na^+ 的减量

粘土矿物	CEC (meq/100 g)	土壤	CEC (meq/100 g)
绿泥石	10 ~ 40	砂	2 ~ 7
伊利石	10 ~ 40	砂质肥土	2 ~ 18
高岭石	3 ~ 15	肥土	8 ~ 22
蒙脱石	80 ~ 150	粉沙质肥土	9 ~ 27
蛭石	100 ~ 150	粘土质肥土	4 ~ 32
氧化物及氢氧化物	2 ~ 6	粘土	5 ~ 60
土壤有机质	> 200		

影响因素

1、吸附剂的种类与数量

2:1 粘土矿物、铁、铝和锰的氧化物、氢氧化物、有机物。

2、沉积物颗粒大小，比表面积

3、pH值

表 2 无机胶体中几种粘粒矿物的表面积

粘粒矿物	表面积 (米 ² /克)	粘粒矿物	表面积 (米 ² /克)
	10~20	云母	70~120
蒙脱石	600~800	绿泥石	70~150
蛭石	600~800	水铝英石	70~300

阴离子吸附

- 岩土颗粒表面多带负电荷，但pH值小于pH_z值时，颗粒表面带正电荷吸附阴离子
- PO_4^{2-} 易于被高岭土吸附
- 硅质胶体易吸附 PO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} ，不吸附 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^-
- 随土壤铁的氧化物及氢氧化物的增加， F^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 吸附增加
- $\text{F}^- > \text{PO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^- > \text{HCO}_3^- > \text{H}_2\text{BO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$

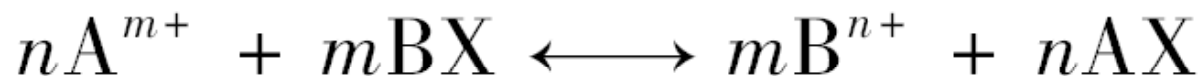
阳离子交换吸附

- 阳离子交换吸附
 - 特定的固相物质，阳离子吸附亲和力是不同的
 - 对于同价离子，一般随离子半径的增加而增加，随水化程度的增加而降低
 - 对不同价态离子，高价离子 > 低价离子
 - $\text{H}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$
 - 阳离子交换服从质量作用定律，故上述排序并不是绝对的

交换系数 或 选择系数



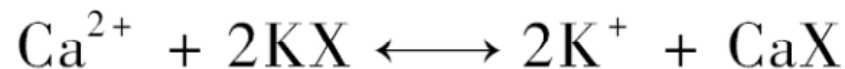
阳离子交换反应 (A^{m+} 交换 B^{n+})



$$K_{A-B} = \frac{a_B^m \{AX\}^n}{a_A^n \{BX\}^m} \xrightarrow{\quad} K_{A-B} = \frac{a_B^m x_A^n}{a_A^n x_B^m}$$

$\boxed{\text{AX的摩尔分数}} \rightarrow x_A = \frac{q_A}{q_A + q_B}$
 $\boxed{\text{BX的摩尔分数}} \rightarrow x_B = \frac{q_B}{q_A + q_B}$

K_{A-B} 并不是一个常数，随溶液的组成、pH、以及固体表面成分的变化而变化，故称为交换系数或选择系数



$$K_{Ca-K} = \frac{K_{Ca-Na}}{K_{K-Na}^2}$$

不同离子与 Na^+ 发生交换反应时的交换系数

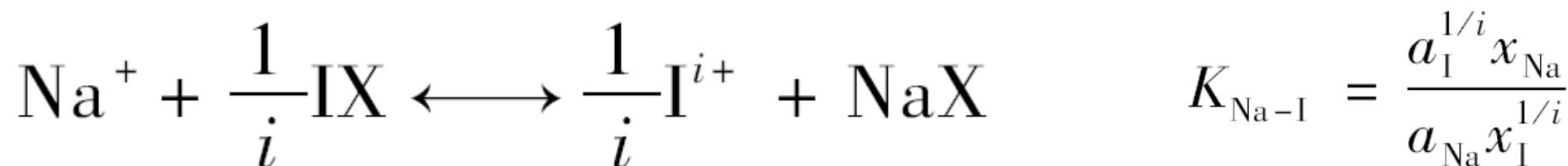
一价离子 I^+		二价离子 I^{2+}		三价离子 I^{3+}	
离子	$K_{\text{Na}-\text{I}}$	离子	$K_{\text{Na}-\text{I}}$	离子	$K_{\text{Na}-\text{I}}$
Li^+	1.2 (0.95 ~ 1.2)	Mg^{2+}	0.50 (0.4 ~ 0.6)	Al^{3+}	0.6 (0.5 ~ 0.9)
K^+	0.2 (0.15 ~ 0.25)	Ca^{2+}	0.40 (0.3 ~ 0.6)		
NH_4^+	0.25 (0.2 ~ 0.3)	Sr^{2+}	0.35 (0.3 ~ 0.6)		
Rb^+	0.10	Ba^{2+}	0.35 (0.2 ~ 0.5)		
Cs^+	0.08	Mn^{2+}	0.55		
		Fe^{2+}	0.6		
		Co^{2+}	0.6		
		Ni^{2+}	0.5		
		Cu^{2+}	0.5		
		Zn^{2+}	0.4 (0.3 ~ 0.6)		
		Cd^{2+}	0.4 (0.3 ~ 0.6)		
		Pb^{2+}	0.3		

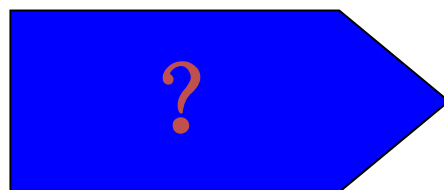
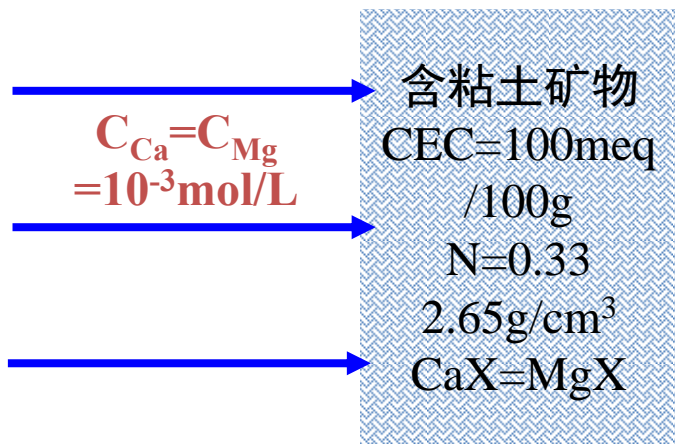
比较不同离子的交换能力

$K_{\text{M-Na}} > K_{\text{N-Na}}$, M强于N

$K_{\text{M-Na}} = K_{\text{N-Na}}$, M等于N

$K_{\text{M-Na}} < K_{\text{N-Na}}$, M弱于N





$$K_{\text{Mg}-\text{Ca}} = \frac{a_{\text{Ca}} x_{\text{Mg}}}{a_{\text{Mg}} x_{\text{Ca}}} = 0.6$$

设：平衡时 $a_{\text{Ca}} = x \text{ mmol/L}$, $x_{\text{Ca}} = y$

则： $a_{\text{Mg}} = 2 - x \text{ mmol/L}$, $x_{\text{Mg}} = 1 - y$

$$K_{\text{Mg}-\text{Ca}} = \frac{x(1-y)}{(2-x)y} = 0.6$$

$$x = \frac{1.2y}{(1-0.4y)}$$

设：平衡时 $z \text{ Ca}^{2+}/\text{g}$ 含水层

而 $\text{CEC} = 0.5 \text{ mmol/L}$

$$y = \frac{z}{0.5} = 2z$$

1L水作用的含水层质量

$$m_s = \frac{0.67}{0.33} \times 1000 \times 2.65 = 5380.3 \text{ g}$$

吸附前后，Ca质量守恒

$$5380.5 \times 0.25 + 1 = 5380.5 \times z + x$$

$$x = 0.75 \text{ mmol/L}; 2 - x = 1.25 \text{ mmol/L}$$

$$y = 0.500; 1 - y = 0.499$$

含水层颗粒含量很小的变化，可导致经过的水的组成发生很大的变化

吸附模式



- 对于一定的吸附剂与吸附质的体系，达到吸附平衡时，吸附量是温度和吸附质压力的函数，即：

$$q = f(T, p)$$

通常固定一个变量，求出另外两个变量之间的关系，例如：

(a) T =常数， $q = f(p)$ ，得吸附等温线

(b) p =常数， $q = f(T)$ ，得吸附等压线

(c) q =常数， $p = f(T)$ ，得吸附等量线

等温吸附模式

- 在特定温度下，达到吸附平衡时，某溶质的液相浓度和固相浓度之间存在一定的关系，我们把这种关系以线的形式在图上表示出来，该线就称作吸附等温线，其数学表达式即等温吸附方程

等温吸附类型

1、线性吸附方程

$$S = K_d \times C \qquad K_d = S / C$$

S—达到吸附平衡时固相所吸附的溶质的浓度 (mg/kg) ;

C—平衡时溶质在液相中的浓度 (mg/L) ;

Kd —分配系数。某溶质在固相和液相中的分配比。

Kd值越大, 说明溶质在固相中的分配比例越大, 易被吸附, 不易迁移。

$$S = a + K_d C$$

等温吸附类型

2、非线性吸附方程

— (1) Freundlich方程

$$S = KC^n \xrightarrow{CEC \text{很小}, n \rightarrow 1} S = KC$$

$$\lg S = \lg K + n \lg C$$

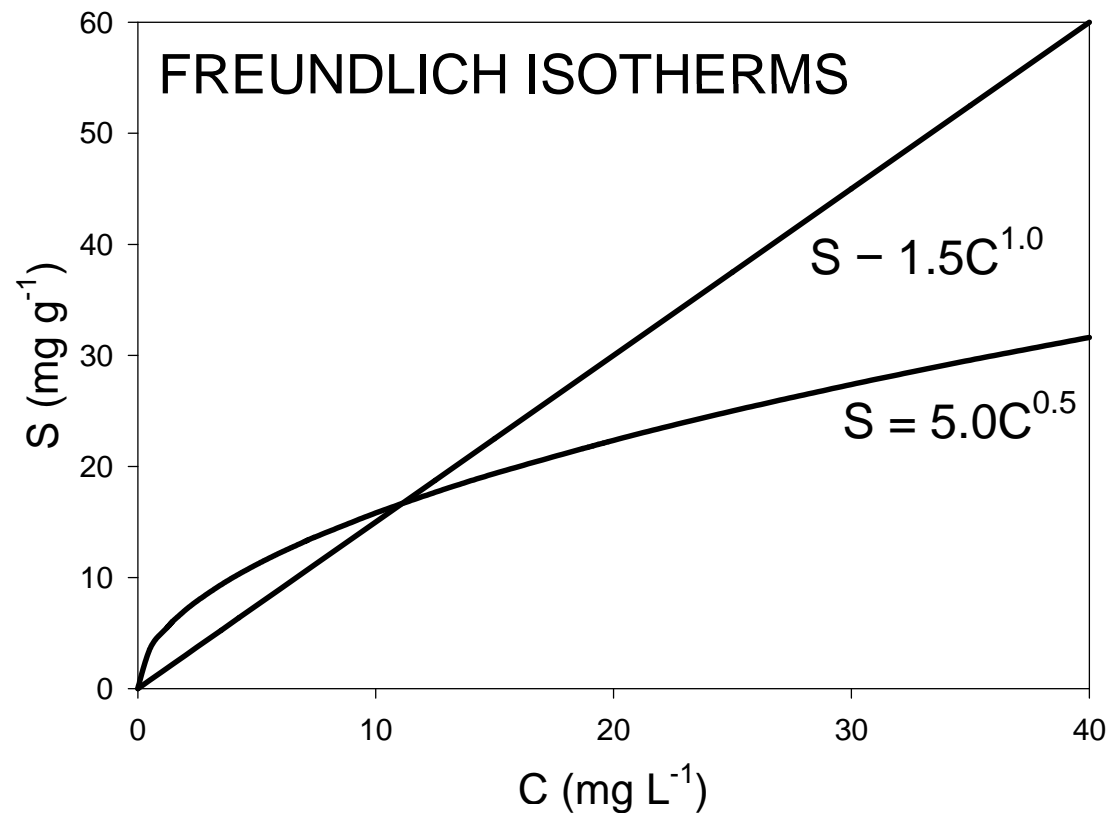
$$a = \lg K; b = n$$

$$\lg S = a + b \lg C$$

S: 平衡时固相所吸附离子的浓度
(mg/kg);

C: 平衡时离子在液相中的浓度
(mg/L);

K, n: 常数，随着吸附质的类型及温度的变化而变化; $n \leq 1$ 。



$n=1$, 不适合大部分无机溶质；但能描述非水溶有机质的吸附。

等温吸附类型

2、非线性吸附方程

– (2) Langmuir方程 4点假设

- 吸附剂表面的吸附亲和力是均匀分布的
- 固体表面的每个吸附点只能吸附一个分子，且一个点上的吸附不对其他点上的吸附产生影响。因此，吸附层的厚度为一个分子厚
- 当固体表面上的所有吸附点被吸附质所占据时，吸附达到饱和状态，这时吸附量达到最大

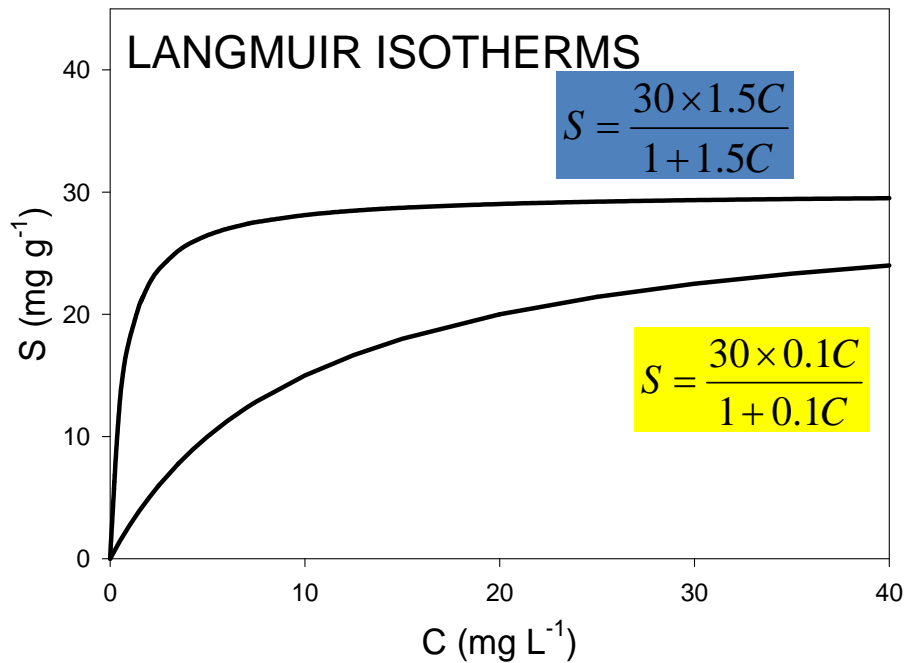
$$S = \frac{S_m + KC}{1 + KC} \quad \longrightarrow \quad \frac{C}{S} = \frac{1}{KS_m} + \frac{1}{S_m} C$$

S_m: 某组分最大的吸附浓度 (mg/kg);

K: 常数

通过实验，取得一系列**C**、**S**值，以**C/S**为纵坐标，**C**为横坐标，绘制出等温吸附线，求得**S_m**及**K**。（最大吸附容量）。

最大的优点是，可求得最大的吸附容量，这对评价包气带土壤对某种污染物吸附容量提供可靠的数据



等温吸附类型

- 判别
 - 线性吸附
 - $S \propto C$
 - Freundlich吸附
 - $\lg S \propto \lg C$
 - Langmuir吸附
 - $C/S \propto C$

分配系数 与 阻滞系数



- 分配系数, K_d
- 吸附达到平衡时, 溶质在固相和液相中的分配比, 单位: L/kg
- 阻滞系数, R_d

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{D_{ij}}{R_d} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(C \frac{u_i}{R_d} \right) \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

$$K_d = \frac{\bar{C}}{C}$$

$$R_d = 1 + \frac{\rho_b}{n} K_d$$

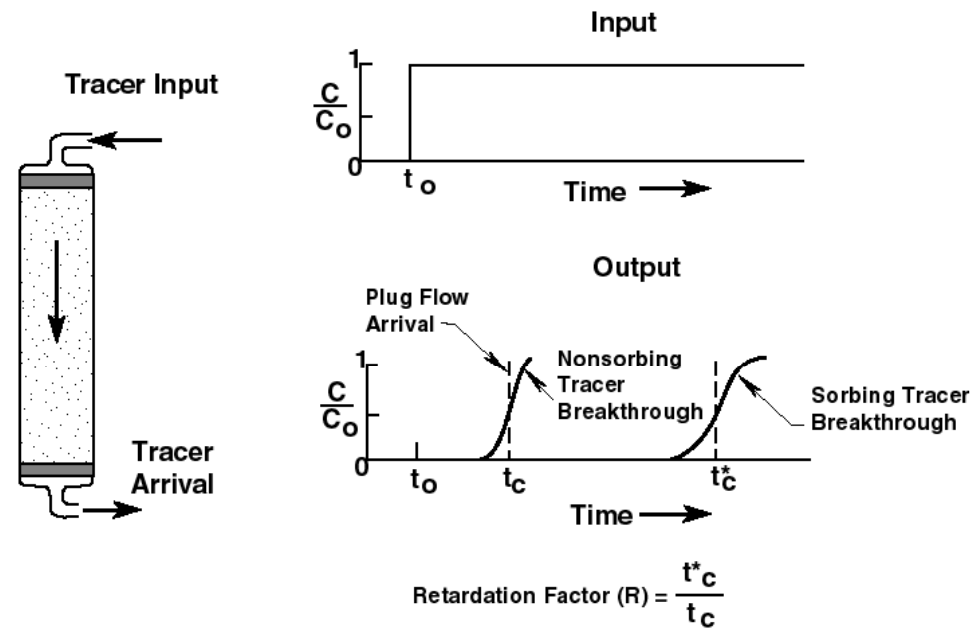
R_d —— 阻滞系数, 减缓因子

ρ_b, n —— 多孔介质的骨架密度与孔隙度

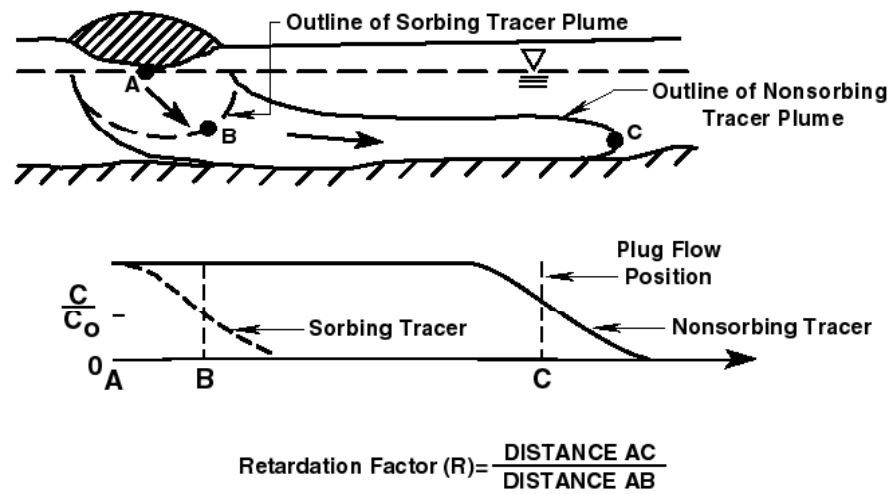
K_d —— 分配系数, 平衡常数

C —— 地下水中污染物浓度

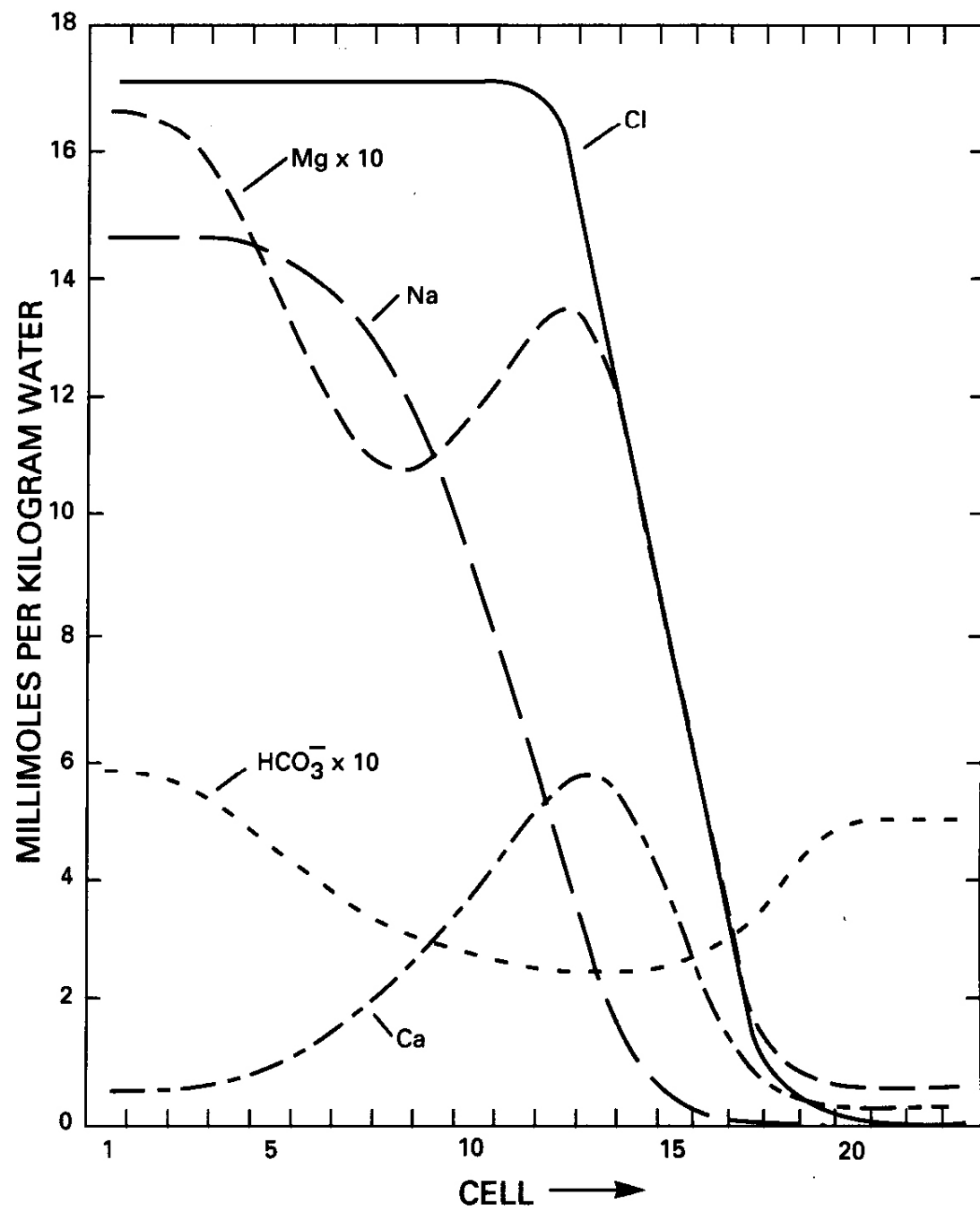
\hat{C} —— 污染物在多孔介质上的浓度, 固体浓度



(a) LABORATORY REPRESENTATION



(b) FIELD REPRESENTATION



作业：

判别吸附模式，给出吸附方程

C(mg/l)	S(mg/kg)
0.14	0.28
0.25	0.34
0.30	0.37
0.46	0.46
0.52	0.49
0.68	0.58
0.79	0.65
0.82	0.66
0.91	0.72

C(mg/l)	S(mg/kg)
0.14	0.028
0.25	0.088
0.30	0.127
0.46	0.300
0.52	0.382
0.68	0.653
0.79	0.881
0.82	0.950
0.91	1.170

作业： 判别吸附模式，给出吸附方程

C(mg/l)	S(mg/kg)
0.14	0.25
0.25	0.40
0.30	0.46
0.46	0.63
0.52	0.68
0.68	0.81
0.79	0.88
0.82	0.90
0.91	0.95

3