

DOI: 10.11779/CJGE201905005

基于非平衡热力学理论的黏土多组分重金属吸附模型

张志红, 张嘉培

(北京工业大学城市与工程安全减灾教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要: 黏土垫层土颗粒的吸附特性是控制溶质运移的重要关键因素, 进而影响对防渗屏障长期服役性能的准确评估。在传统单组分吸附模型的基础上, 基于非平衡热力学和 Ziegler 最大耗散率原理, 通过构建弥散型自由能函数和弥散型耗散率函数, 采用连续介质力学方法建立了非理想状态体系下适用于多组分重金属离子的非平衡态吸附模型。所建模型预测的多组分重金属离子吸附行为与已有试验结果吻合度较好, 对比分析结果表明: 所建非平衡态吸附模型能够正确揭示多组分重金属离子在黏土中的吸附动力学机制。

关键词: 非平衡吸附; 多组分; 非平衡热力学; 黏土垫层

中图分类号: TU43

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2019)05-0829-07

作者简介: 张志红(1976—), 女, 副教授, 硕士生导师, 主要从事环境岩土工程研究。E-mail: zhangzh2002@bjut.edu.cn。

Adsorption model for multi-component heavy metal ions on clay based on non-equilibrium thermodynamics

ZHANG Zhi-hong, ZHANG Jia-pei

(The Key Laboratory of Urban Security and Disaster Engineering, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The adsorption behavior of clay particles is the key factor to control the solute transport, which can further affect the accurate evaluation of the long-term service performance of the seepage prevention barrier. Based on the single-component adsorption model, the theory of non-equilibrium thermodynamics and Ziegler's principle of maximal rate of dissipation, a non-equilibrium adsorption model for multi-components under non-ideal system is established by using the continuum mechanics method through setting up the dispersion-type free energy function and dissipation rate function. The proposed model is employed to describe the adsorption process of heavy metal ions. The results show that there is a good agreement between the model and experimental results, and it is indicated that the proposed non-equilibrium adsorption model can correctly reveal the kinetics mechanism of adsorption process for multi-components on clay.

Key words: non-equilibrium adsorption; multi-component; non-equilibrium thermodynamics; clay liner

0 引言

国际城市化建设的迅猛发展与对环境质量的高标准、高要求给岩土工作者和环境工作者带来了空前的严峻挑战。城市生活垃圾填埋场建设、污染场地治理、石油、天然气、重金属开采、核废料深埋处置以及矿山固废处理等众多环境岩土工程领域均涉及到了溶质的吸附问题。实际工程场地环境中, 溶质离子往往不是单独存在, 而是呈现多组分共存的多元化复杂特征。因此探究多组分溶质并存情况下的吸附机制尤为重要。

目前描述溶质吸附现象的两类模型为等温吸附方程(平衡吸附)和吸附动力学方程(非平衡吸附)。其中针对平衡吸附模型已经开展了大量的研究工作, 众所周知单组分等温吸附方程主要包括线性等温吸附、

Langmuir 等温吸附、Freundlich 等温吸附、Dubinin - Radushkevich (D-R) 等温吸附、分段式等温吸附^[1-8]等。相比单组分吸附, 多组分吸附的描述略微复杂。Boyd 等^[9]基于单组分 Langmuir 等温吸附模式, 提出了 Langmuir 竞争吸附模型。Sheindorf 等^[10]提出了基于 Freundlich 等温吸附的多组分 Freundlich 吸附模型, 假定每一组分都遵循 Freundlich 等温吸附模型。Welp 等^[11]在方程中引入了可溶性有机碳、总碳、pH 值、离子半径及金属离子的浓度等变量, 得到了 Freundlich 方程的扩展形式。同时, 国内外学者针对多组分等温吸附也已开展了相关的室内吸附试验研究工作^[12-18]。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51678012)

收稿日期: 2018-01-18

然而,自然界中平衡态只是相对的、局部的,非平衡态才是绝对的、普遍的。试验和理论研究表明吸附现象属于典型的非平衡过程,并且非平衡态吸附行为对于溶质运移过程的研究更加合理和实际^[19-23]。描述非平衡吸附过程的单组分吸附动力学方程主要包括准一阶吸附速率方程、准二阶吸附速率方程、Elovich 吸附速率方程^[24]等,而针对多组分吸附动力学模型的研究相对较少。Azizian 等^[25]基于统计速率理论提出了描述固液竞争吸附的吸附动力学模型,模型参数的确定依赖于平衡吸附方程的形式。刘继芳等^[26]定义了土壤中多离子竞争吸附动力学的离子吸附竞争系数与分配系数,从而可以定量表述竞争吸附动力学进程中离子竞争的规律。Liu^[27]提出了基于 BET 多层吸附假设的多组分吸附动力学模型,给出了组分在各层的吸附速率表达式。也有部分学者从非平衡态热力学理论的角度开展了对吸附行为的研究:Kärger 等^[28]通过非平衡热力学理论建立了适用于预测混合气体吸附的吸附动力学方程。Pagonabarraga 等^[29]认为吸附过程包括扩散和化学反应,并利用内部自由度描述非平衡热力学特性,通过通量与力的非线性关系推导得到了 Langmuir 形式吸附动力学方程。Santamariaholek 等^[30]基于非平衡热力学理论提出了粒子在微孔或纳米孔中扩散和吸附共同作用的模型。但是,基于非平衡热力学理论描述黏土中吸附现象的研究相对较少。

本文基于非平衡热力学理论中的 Ziegler 最大耗散率原理,通过构建弥散型自由能函数和弥散型耗散率函数,同时考虑非理想状态体系下的活度系数及多组分共存特征,采用连续介质力学的方法建立了黏土对多组分可溶性重金属离子的非平衡态吸附动力学模型,推导得到了吸附速率的具体表达式,并通过已有的试验数据验证了所建模型的有效性。

1 非平衡态吸附模型建立

1.1 宏观组分质量平衡方程

黏土作为一种典型的多孔介质吸附材料,具有三尺度、两孔隙的结构特征^[31]。为简化分析,本文以饱和黏土为例开展研究。在图 1 所示的宏观代表性单元体 (REV) 中,饱和黏土由固相 α (集聚体) 和体积液相 β (孔隙流体) 组成,孔隙流体中存在 N 种可溶性重金属离子。

根据连续介质力学和体积平均化方法,建立黏土集聚体中组分 i 的宏观质量平衡方程^[31-33]:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{\hat{e}_{ai-\beta}}{\varepsilon_a \rho_a} \quad (i=1,2,3,\dots,N) \quad (1)$$

式中 S_i 为单位质量黏土集聚体包含的吸附组分 i 的

质量分数; $\hat{e}_{ai-\beta}$ 为组分 i 在体积液相与黏土集聚体之间的质量交换率,量纲为 $\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$; ε_a 为黏土集聚体体积分数; ρ_a 为黏土集聚体质量密度,量纲为 ML^{-3} 。

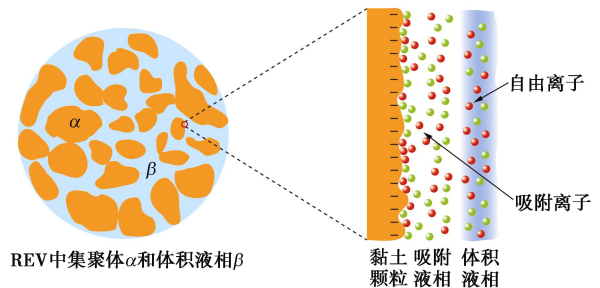


图 1 宏观 REV 及吸附示意图

Fig. 1 Schematic diagram of macroscopic REV and adsorption

1.2 非平衡热力学吸附模型理论框架

吸附过程描述各组分溶质在体积液相和黏土集聚体间的质量交换,是一个典型的非平衡过程,会发生能量耗散。耗散函数可采用热力学力和热力学流表示^[34]:

$$D(J) = X \cdot J \quad (2)$$

式中, $D(J)$ 为耗散函数并且为热力学流的函数, X 为热力学力的集合, J 为热力学流的集合。

由 Ziegler 最大耗散率原理^[34-35]可得到吸附过程中耗散函数与热力学力和热力学流的唯一关系表达式:

$$X_i = \frac{\lambda}{1+\lambda} \frac{\partial D(J_i)}{\partial J_i} \quad (3)$$

式中, λ 为 Lagrange 乘子, $D(J_i)$ 为 i 组分吸附行为导致的耗散, X_i , J_i 为引起 i 组分吸附的热力学力和热力学流。

吸附过程的推动力是组分 i 在集聚体 α 和体积液相 β 间的化学势差,由此根据非平衡热力学理论中热力学力和热力学流的物理概念,将化学势差表示为热力学力,热力学流采用质量交换率表示,即

$$X_i = \mu_i^\beta - \mu_i^\alpha \quad (4)$$

$$J_i = \hat{e}_{ai-\beta} \quad (5)$$

式中, μ_i^β 为组分 i 在体积液相 β 中的化学势, μ_i^α 为组分 i 在集聚体 α 相中的化学势。

式 (4)、(5) 直接代入式 (3) 得

$$\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha = \frac{\lambda}{1+\lambda} \frac{\partial D(J_i)}{\partial \hat{e}_{ai-\beta}} \quad (6)$$

将式 (6) 中质量交换率 $\hat{e}_{ai-\beta}$ 用式 (1) 表示,即可得到由吸附速率、化学势和耗散函数表示的非平衡态吸附方程:

$$\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha = \frac{\lambda}{1+\lambda} \frac{\partial D(J_i)}{\partial \left(\varepsilon_a \rho_a \frac{dS_i}{dt} \right)} \quad (7)$$

式中,

$$\frac{dS_i}{dt} = \dot{S}_i \quad (8)$$

则式(7)进一步整理为

$$\frac{\partial D(J_i)}{\partial(\dot{S})} = \frac{\varepsilon_a \rho_a (1+\lambda)}{\lambda} (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) \quad (9)$$

式(9)即为基于非平衡热力学建立的黏土中多组分溶质非平衡态吸附模型框架。

1.3 耗散函数和化学势表达式

为了确定具体的非平衡吸附方程形式, 需要确定耗散函数和化学势的具体表达式。

(1) 弥散型自由能函数

鉴于自然界中的很多现象都符合S型曲线形式(也称弥散形式), 比如生长规律曲线^[36]、非饱和土土水特征曲线^[37]、土水保持曲线^[38]等。作为一种尝试本文构建了黏土集聚体 α 和体积液相 β 的弥散型Helmholtz自由能表达式:

$$\begin{aligned} A^\alpha &= \sum_i^N A_i^\alpha + A_t^\alpha \\ &= \sum_i^N \left(A_i^{\alpha 0} + A_i^{\alpha u} \operatorname{erfc} \left(b \frac{\sum_i^N S_{iu}^2}{S_i + \sum_i^N S_{iu}^2} \right) \right) + A_t^\alpha \quad (10) \end{aligned}$$

式中 A^α 为集聚体 α 相的Helmholtz自由能, 量纲为 L^2T^{-2} ; A_i^α 为吸附组分 i 的自由能; A_t^α 为黏土颗粒和吸附水自由能; $A_i^{\alpha 0}$ 为组分 i 在集聚体中的初始自由能; $A_i^{\alpha u}$ 为组分 i 由于吸附作用对于集聚体自由能的最大贡献值(由吸附作用造成自由能损失(或增加)的最大值); S_{iu} 为吸附组分 i 的极限质量分数; b 表示路径参数。

$$\begin{aligned} A^\beta &= \sum_i^N A_i^\beta + A_w^\beta \\ &= \sum_i^N \left(A_i^{\beta 0} - A_i^{\beta u} \operatorname{erfc} \left(a \frac{(\gamma_i C_i)^2}{\sum_i^N C_{iu}^2} \right) \right) + A_w^\beta \quad (11) \end{aligned}$$

式中 A^β 为体积液相 β 的Helmholtz自由能, 量纲为 L^2T^{-2} ; A_i^β 为体积液相中组分 i 的自由能; A_w^β 为体积液相中水的自由能; $A_i^{\beta 0}$ 为体积液相中组分 i 的初始自由能; $A_i^{\beta u}$ 为组分 i 由于吸附作用对于体积液相自由能的最大贡献值, 量纲为 L^2T^{-2} ; γ_i 为组分 i 的活度系数; C_i 为体积液相中组分 i 的质量分数; C_{iu} 为组分的极限质量分数, 由该组分的溶解度确定; a 为路径参数。

为了考虑组分间相互作用、孔隙流体非理想性以及多组分共存特征, 式(11)中引入了活度系数 γ_i , 其表达式为^[39]:

$$\lg \gamma_i = -\frac{0.51 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (12)$$

$$I = \sum_i^n \frac{1}{2} c_i z_i^2 \quad (13)$$

式(12)中 I 为溶液中离子强度。 c_i 为 i 离子质量摩尔浓度, 量纲为 MM^{-1} ; z_i 为 i 离子的化合价。

(2) 弥散型耗散函数

本文采用吸附速率构建弥散型耗散函数:

$$\begin{aligned} D(J_i) &= \frac{D_{iu} S_i}{\sum_{i=1}^N S_{iu}^2} \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \\ &\quad \left(\tau \frac{dS_i}{dt} \right)^2 \exp \left[- \left(m - n \frac{S_i^2}{\sum_{i=1}^N S_{iu}^2} \right)^2 \right] \quad (14) \end{aligned}$$

式中 D_{iu} 为组分 i 吸附的极限耗散率密度, 量纲为 $ML^{-1}T^{-2}$; τ 为特征吸附时间, 取 $1/6$ s, 量纲为T; m , n 为路径参数。

(3) 化学势表达式

根据化学势的定义^[40], 集聚体组分 i 和体积液相组分 i 的化学势可分别表示为

$$\mu_i^\alpha = \frac{\partial A^\alpha}{\partial S_i} \quad (15)$$

$$\mu_i^\beta = \frac{\partial A^\beta}{\partial C_i} \quad (16)$$

在吸附过程中, 设定集聚体 α 和体积液相 β 的自由能变化均由组分数量的变化引起, 忽略黏土颗粒和吸附水自由能 A_t^α 和体积液相中水的自由能 A_w^β 变化的影响。分别将式(10)、(11)代入式(15)、(16)可得

$$\mu_i^\beta = \frac{4a\gamma_i C_i}{\sqrt{\pi} \sum_i^N C_{iu}^2} A_i^{\beta u} \exp \left[- \left(a \frac{\gamma_i^2 C_i^2}{\sum_i^N C_{iu}^2} \right)^2 \right] \quad (17)$$

$$\mu_i^\alpha = \frac{2b \sum_i^N S_{iu}}{\sqrt{\pi} \left(S_{iu} + \sum_i^N S_{iu} \right)^2} A_i^{\alpha u} \exp \left[- \left(b \frac{\sum_i^N S_{iu}}{S_{iu} + \sum_i^N S_{iu}} \right)^2 \right] \quad (18)$$

根据Ziegler最大耗散率的条件判别式, 由式(3)得到关于 λ 的表达式:

$$\frac{\lambda}{1+\lambda} = X_i \left(\frac{\partial D(J_i)}{\partial J_i} \right)^{-1} = \frac{D(J_i)}{J_i} \left(\frac{\partial D(J_i)}{\partial J_i} \right)^{-1} \quad (19)$$

进而将式(1)、(5)、(14)、(19)联立求解, 得 $\lambda=1$ 。

最后, 将式 (14)、(17)、(18) 代入式 (9) 即可得到具体的非平衡吸附方程表达式:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{1}{2n\tau^2 \frac{D_{iu}}{\varepsilon_a \rho_a} \sum_i^N \frac{S_i}{S_{iu}^2} \exp \left[- \left(m - n \frac{S_i^2}{\sum_i^N S_{iu}^2} \right) \right]} \left\{ \frac{2a\gamma_i^2 C_i A_i^{\beta u}}{\sum_i^N C_{iu}^2} \exp \left[- \left(a \frac{\gamma_i^2 C_i^2}{\sum_i^N C_{iu}^2} \right) \right] - \frac{b \sum_i^N S_{iu} A_i^{\alpha u}}{\left(S_i + \sum_i^N S_{iu} \right)^2} \exp \left[- \left(b \frac{\sum_i^N S_{iu}}{S_i + \sum_i^N S_{iu}} \right)^2 \right] \right\} \quad (20)$$

至此, 建立了基于非平衡热力学理论的多组分溶质非平衡吸附模型。

2 模型验证

2.1 模型预测与国外试验对比分析

为了验证将本文所建吸附动力学方程的有效性和适用性, 在相同条件下, 以两组分为例, 将式 (20) 的预测结果与 ETCI 等的试验结果^[41]进行了对比分析。吸附速率值可由文献中数据得到, 根据文献[41]数据计算得到 Pb²⁺和 Cd²⁺在黏土中最大吸附量对应的质量分数 S_{iu} 分别是 0.052 和 0.034, 体积液相中 Pb²⁺和 Cd²⁺的溶解度相对应极限质量分数 C_{iu} 分别是 0.361 和 0.574。文献[41]中 Pb²⁺和 Cd²⁺的初始浓度分别为 100 mg/L 和 50 mg/L, 根据式 (14)、(15) 计算得到 Pb²⁺和 Cd²⁺的离子强度为 0.001, 活度系数为 0.873。

根据平衡状态下自由溶质浓度、吸附量通过热力学参数方程^[42]计算得到自由能变化值如表 1 所示, 并通过自由能变化值的关系计算得到极限溶解度和最大吸附量时的自由能最大贡献值 (见表 2)。非平衡吸附模型中耗散值大小 D_u 以及路径参数 a, b, m, n 均依据试验数据, 通过 Matlab 反演得到, 具体见表 3。

表 1 吸附过程自由能变化值

Table 1 Values of free energy change					
平衡时自由溶质浓度	平衡时吸附量	自由能变化值	平衡时自由溶质浓度	平衡时吸附量	自由能变化值
/(mg·L ⁻¹)	/(mg·L ⁻¹)	/J	/(mg·L ⁻¹)	/(mg·g ⁻¹)	/J
0.2733	2.1094	-0.7839	0.2969	2.5809	-1.4489
0.3566	5.8594	-2.723	0.3456	5.8594	-5.0489
0.8969	12.1875	-5.553	3.5874	11.4844	-8.2019
5.3812	16.8750	-6.5041	12.5561	15.2344	-9.5723
13.4529	21.3281	-7.524	30.4933	17.1094	-9.5829
40.3587	27.1875	-8.477	62.7803	21.3281	-10.9989
106.7265	35.8594	-9.9867	160.5381	22.2656	-11.7174
279.8206	54.8438	-13.8586	360.5381	34.9219	-14.1316

表 2 自由能最大贡献值

Table 2 Values of extreme free energy		
溶质	A ^{au} /J	A ^{bu} /J
Pb ²⁺	30	70
Cd ²⁺	35	15

表 3 非平衡态吸附参数

Table 3 Parameters of non-equilibrium adsorption			
参数	符号	取值	
		Pb ²⁺	Cd ²⁺
活度系数	γ _i	0.873	0.873
体积液相极限自由能/J	A ^{bu}	70	35
黏土极限自由能/J	A ^{au}	30	15
极限耗散率/(J·min ⁻¹)	D _u /ε _a ρ _a	4.7617×10 ⁴	5.4567×10 ⁵
体积液相自由能路径参数	a	2.089×10 ⁻⁵	6.055×10 ⁻⁴
黏土自由能路径参数	b	2.9824	0.5859
耗散率函数路径参数	m	0.1431	0.3296
耗散率函数路径参数	n	3.5513	6.7875

模型预测结果与试验数据的对比如图 2, 3 所示。由图 2, 3 可以看出, 本文建立的非平衡吸附模型对于

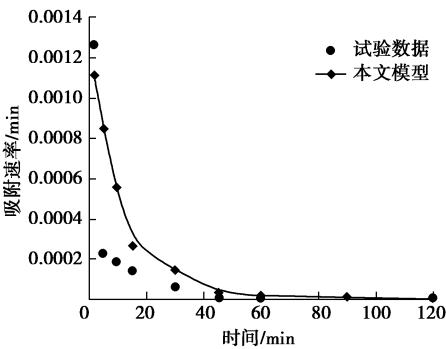


图 2 黏土对 Pb²⁺的非平衡态吸附速率曲线

Fig. 2 Non-equilibrium adsorption rates of Pb²⁺ on clay

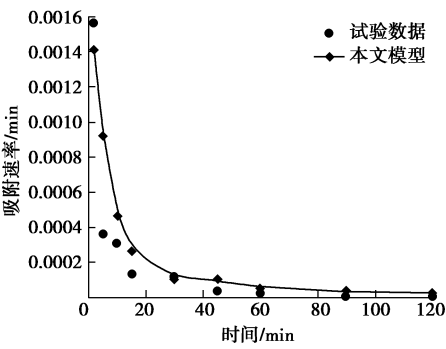


图 3 黏土对 Cd²⁺的非平衡态吸附速率曲线

Fig. 3 Non-equilibrium adsorption rates of Cd²⁺ on clay

Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附过程的预测结果较好。预测结果表明：
① Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附速率曲线趋势大致相同，随着时间的增加，吸附速率逐渐降低；②在吸附过程中 Cd^{2+} 的吸附速率略高于 Pb^{2+} 的吸附速率，且到达平衡状态所需时间更长。

2.2 模型预测与国内试验对比分析

为了进一步验证模型的适用性，将本文提出吸附模型的预测结果与 Cr^{4+} 、 Cu^{2+} 共存时在高岭石中吸附的试验结果^[43]进行了对比分析。式（20）中各参数的取值方法过程均与 2.1 节相同，不再赘述，具体参数值见表 4。

Table 4 Parameters of non-equilibrium adsorption			
参数	符号	取值	
		Cr^{4+}	Cu^{2+}
极限质量分数	C_{iu}	0.1	0.242
极限质量分数	S_{iu}	0.00015	0.0025
活度系数	γ_i	0.59	0.88
体积液相	$A^{\beta u}$	0.000724	0.07
极限自由能/J	A^{au}	0.0152	0.15
黏土极限自由能/J	A^{au}	0.0152	0.15
极限耗散率/(J·min ⁻¹)	$D_u/\varepsilon_a \rho_a$	7.7267×10^5	324
体积液相自由能	a	0.008	3.316×10^{-5}
路径参数	b	2.9976	4.6726
黏土自由能路径参数	m	-0.056	1.4885
耗散率函数路径参数	n	3.1523	1.0081

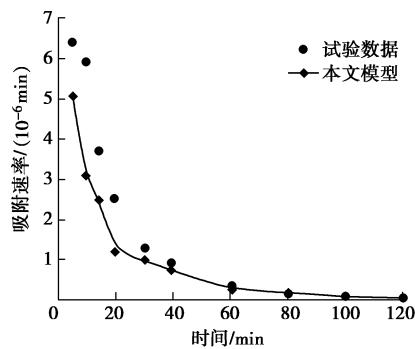


图 4 黏土对 Cr^{4+} 的非平衡态吸附速率曲线
Fig. 4 Non-equilibrium adsorption rates of Cr^{4+} on clay

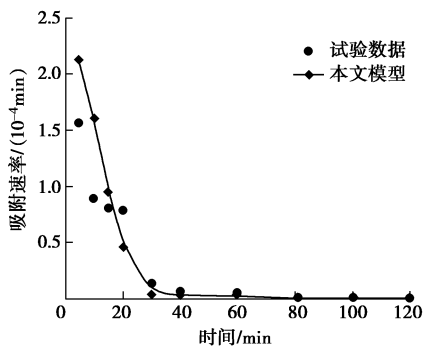


图 5 黏土对 Cu^{2+} 的非平衡态吸附速率曲线
Fig. 5 Non-equilibrium adsorption rates of Cu^{2+} on clay
模型预测结果与试验数据的对比如图 4, 5 所示。

由图 4, 5 可以看出，本文建立的非平衡吸附模型对于 Cr^{4+} 和 Cu^{2+} 吸附过程的预测结果与试验数据吻合性较好。

3 结 语

采用热力学理论研究吸附问题已经成为一个新的发展方向。本文在非平衡热力学理论框架下，基于 Ziegler 最大耗散率原理，构建了弥散型自由能函数和弥散型耗散率函数，建立了多组分非平衡态吸附模型。利用本文建立的模型对国内外开展的两组分重金属离子吸附试验进行了预测，结果表明所建模型能够有效地揭示多组分重金属离子在黏土中的非平衡吸附行为，从而为探究非平衡状态下溶质运移机制提供了理论参考。

参考文献：

[1] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of Chemical Physics, 2015, 40(12): 361 - 403.

[2] HATFIELD. Colloid & capillary chemistry[M]. London: Methuen, 1926.

[3] DUBININ M M, RADUSHKEVICH L V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal[J]. Zhurnal Nevropatologii I Psikhiatrii Imeni Sskorsakova, 1947, 79(7): 843 - 848.

[4] 谢海建, 陈仁朋, 陈云敏, 等. 考虑非线性吸附时污染物在半无限黏土中的一维扩散解[J]. 岩土工程学报, 2007, 29(9): 1404 - 1408. (XIE Hai-jian, CHEN Ren-peng, CHEN Yun-min, et al. Analytical solution of contaminant diffusion through semi-infinite clay under non-linear adsorption condition[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2007, 29(9): 1404 - 1408. (in Chinese))

[5] 何宏平, 郭九皋, 朱建喜, 等. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 573 - 578. (HE Hong-ping, GUO Jiu-gao, ZHU Jian-xi, et al. An experiment study of adsorption capacity of montmorillonite, kaolinite and illite for heavy metals[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2001, 20(4): 573 - 578. (in Chinese))

[6] ROWE R K, QUIGLEY R M, BRACHMAN, et al. Barrier systems for waste disposal facilities[M]. London, New York: SponPress, 2004.

[7] YONG R N, MOHAMED A M O, WARKENTIN B P. Principles of contaminant transport in soils[M]. New York: Elsevier, 1992: 206 - 234.

- [8] 谢海建, 陈仁朋, 陈云敏, 等. 考虑非线性吸附时溶质在有限厚度黏土中的一维扩散解[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(2): 376 - 383. (XIE Hai-jian, CHEN Ren-peng, CHEN Yun-min, et al. An analytical solution of solute diffusion through soils with finite depth under non-linear adsorption conditions[J]. Acta Science Circumstantiae, 2008, **28**(2): 376 - 383. (in Chinese))
- [9] BOYD G E, JR M L, ADAMSON A W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites; performance of deep adsorbent beds under non-equilibrium conditions[J]. Journal of the American Chemical Society, 1947, **69**(11): 2818.
- [10] SHEINDORF C, REBHUN M, SHEINTUCH M. A freundlich-type multicomponent isotherm[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1981, **79**(1): 136 - 142.
- [11] WELP G, BRÜMMER G W. Effects of organic pollutants on soil microbial activity: the influence of sorption, solubility, and speciation[J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 1999, **43**(1): 83.
- [12] 王 艳, 唐晓武, 刘干斌, 等. Mn(II)、Cr(III)在黄土上共存吸附特性研究[J]. 岩土工程学报, 2015, **37**(8): 1497 - 1502. (WANG Yan, TANG Xiao-wu, LIU Gan-bin, et al. Adsorption behavior of co-existing Mn(II) and Cr(III) in loess soil[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2015, **37**(8): 1497 - 1502. (in Chinese))
- [13] UNUABONAH E I, OLU-OWOLABI B I, ADEBOWALE K O. Competitive adsorption of metal ions onto goethite-humic acid-modified kaolinite clay[J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2016, **13**(4): 1043 - 1054.
- [14] COVELO E F, ANDRADE M L, VEGA F A. Heavy metal adsorption by humic umbrilsols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics[J]. J Colloid Interface Sci, 2004, **280**(1): 1 - 8.
- [15] 张金利, 史艳婷, 杨 庆. 白陶瓷土对多元重金属体系吸附特性研究[J]. 岩土工程学报, 2017, **39**(5): 916 - 923. (ZHANG Jin-li, SHI Yan-ting, YANG Qing. Adsorption behaviors of multi-element heavy metal on white pottery clay[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2017, **39**(5): 916 - 923. (in Chinese))
- [16] 陈云敏, 王誉泽, 谢海建, 等. 黄土-粉土混合土对 Pb(II) 的静平衡和动态吸附特性[J]. 岩土工程学报, 2014, **36**(7): 1185 - 1194. (CHEN Yun-min, WANG Yu-ze, XIE Hai-jian, et al. Adsorption characteristics of loess-modified natural silt towards Pb(II): equilibrium and kinetic tests[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2014, **36**(7): 1185 - 1194. (in Chinese))
- [17] XIE H J, CHEN Y M, LOU Z H, et al. An analytical solution to contaminant diffusion in semi-infinite clayey soils with piecewise linear adsorption[J]. Chemosphere, 2011, **85**(8): 1248 - 1255.
- [18] WANG Y Z, CHEN Y M, XIE H J, et al. Lead adsorption and transport in loess-amended soil-bentonite cut-off wall[J]. Engineering Geology, 2016, **215**: 69 - 80.
- [19] NKEDIKIZZA P, RAO P S C, JESSUP R E, et al. Ion exchange and diffusive mass transfer during miscible displacement through an aggregated oxisol[J]. Journal of the Soil Science Society of America, 1982, **46**(3): 211 - 213.
- [20] BRUSSEAU M L, RAO P S C. Modeling solute transport in structured soils: a review[J]. Geoderma, 1990, **46**(1): 169 - 192.
- [21] 陈记文, 薛 强, 刘 磊, 等. 非平衡吸附模型在研究渗滤液对土壤污染影响中的应用[J]. 岩土力学, 2006, **27**(12): 2186 - 2190. (CHEN Ji-wen, XUE Qiang, LIU Lei, et al. Application of non-equilibrium adsorption model to study of influence of waste landfill leachate on soil pollution[J]. Rock and Soil Mechanics, 2006, **27**(12): 2186 - 2190. (in Chinese))
- [22] 梁 冰, 赵 颖, 薛 强, 等. 土壤中污染物迁移转化规律的数值模拟研究[J]. 岩土力学, 2008, **29**(9): 2373 - 2377. (LIANG Bing, ZHAO Ying, XUE Qiang, et al. Research on numerical simulation of contaminant transportation and transformation in soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2008, **29**(9): 2373 - 2377. (in Chinese))
- [23] AND J J P, XING B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. Environmental Science & Technology, 2016, **30**(1): 1 - 11.
- [24] QIU H, LU L V, PAN B C, et al. Critical review in adsorption kinetic models[J]. Journal of Zhejiang University, 2009, **10**(5): 716 - 724.
- [25] AZIZIAN S, BASHIRI H, ILOUKHANI H. Statistical rate theory approach to kinetics of competitive adsorption at the solid/solution interface[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**(27): 10251 - 10255.
- [26] 刘继芳, 曹翠华, 蒋以超, 等. 重金属离子在土壤中的竞争吸附动力学初步研究: I 竞争吸附动力学的竞争规律与竞争系数[J]. 中国土壤与肥料, 2000(2): 30 - 101. (LIU Ji-fang, CAO Cui-hua, JIANG Yi-chao, et al. Preliminary

- study on the dynamics of competitive adsorption of heavy metals in soils(I)[J]. *Soil and Fertilizer Science in China*, 2000(2): 30 - 101. (in Chinese))
- [27] LIU S. A mathematical model for competitive adsorptions[J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, **144**: 80 - 89.
- [28] KÄRGER J, BÜLOW M. Theoretical prediction of uptake behaviour in adsorption kinetics of binary gas mixtures using irreversible thermodynamics[J]. *Chemical Engineering Science*, 1975, **30**(8): 893 - 896.
- [29] PAGONABARRAGA I, RUBÍ J M. Derivation of the langmuir adsorption equation from non-equilibrium thermodynamics[J]. *Physica A Statistical Mechanics & Its Applications*, 1992, **188**(4): 553 - 567.
- [30] SANTAMARIAHOLEK I, GRZYWNA Z J, RUBI J M. A non-equilibrium thermodynamics model for combined adsorption and diffusion processes in micro-and nanopores[J]. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 2012, **37**(3): 273 - 290.
- [31] BENNETHUM L S, CUSHMAN J H. Multiscale, hybrid mixture theory for swelling systems: I balance laws[J]. *International Journal of Engineering Science*, 1996, **34**(34): 125 - 145.
- [32] HASSANIZADEH M, GRAY W G. General conservation equations for multi-phase systems: I Averaging procedure[J]. *Advances in Water Resources*, 1979, **2**(1): 131 - 144.
- [33] 黄璐. 基于混合物理论的污染物输运模型研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2010. (HUANG Lu. Contaminant transport model research based on the mixture theory[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2010. (in Chinese))
- [34] ZIEGLER H. An introduction to thermomechanics[M]. Oxford: North Holland, 1977.
- [35] LEBON G, JOU D, CASAS-VÁZQUEZ J. Understanding non-equilibrium thermodynamics[M]. New York: Springer, 2008: 445 - 457.
- [36] 段辉. 对“S型曲线”城市化理论的再讨论[J]. *技术经济与管理研究*, 2015(10): 119 - 123. (DUAN Hui. Discussion on “S curve” theory of urbanization[J]. *Technoeconomics & Management Research*, 2015(10): 119 - 123. (in Chinese))
- [37] LINS Y, ZOU Y, SCHANZ T. Physical modeling of SWCC for granular materials[M]// *Theoretical and Numerical Unsaturated Soil Mechanics*. Heidelberg: Springer, 2007: 61 - 74.
- [38] LU N. Generalized soil water retention equation for adsorption and capillarity[J]. *Journal of Geotechnical & Geoenvironmental Engineering*, 2016, **142**(10): 04016051.
- [39] 马荔, 陈虹锦. 基础化学[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2011. (MA Li, CHEN Hong-jin. *Chemistry fundamental*[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2011. (in Chinese))
- [40] 王慧娟, 韩光泽. 化学势的普遍化表达式及其应用[J]. *华北电力大学学报(自然科学版)*, 2012, **39**(1): 109 - 112. (WANG Hui-juan, HAN Guang-ze. The generalized expression of chemical potential and its application[J]. *Journal of North China Electric Power University*, 2012, **39**(1): 109 - 112. (in Chinese))
- [41] ETCİ Ö, BEKTAŞ N, ÖNCEL M S. Single and binary adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution using the clay mineral beidellite[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2010, **61**(2): 231 - 240.
- [42] ZHANG H, NIU Z W, LIU Z, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Th(IV) from aqueous solution onto kaolin[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, **303**: 87 - 97.
- [43] 刘娟娟. 铜、铬单一及复合体系在两种黏土矿物中吸附的差异及其机理研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014. (LIU Juan-juan. Adsorption behavior and mechanism of copper and chromium onto two clay minerals in Cu-Cr single and binary solutions[D]. Yanglin: Northwest A&F University, 2014. (in Chinese))